

28. Composants volatils de la «mousse de chêne» (*Evernia Prunastri* (L.) ACH.) 3^e communication¹⁾

par José Gavin, Gilles Nicollier et Raffaele Tabacchi

Institut de Chimie de l'Université, Avenue de Bellevaux 51,
2000 Neuchâtel (Suisse)

Dédié au Prof. Y. R. Naves à l'occasion de son 75^e anniversaire

(9.XI.77)

Volatiles constituents of "Oakmoss" (*Evernia Prunastri* (L.) ACH.)

Summary

The chemical constitution of different fractions of two oakmoss oleoresines were investigated by GC/MS, using SCOT, and capillary columns. Besides many known compounds, over 52 (sesquiterpenes, aliphatic and aromatic hydrocarbons) have not yet been reported as constituents of oakmoss.

Introduction. - Les études sur la composition chimique des lichens se limitent généralement à la mise en évidence de composés polyphénoliques lourds (depsides, depsidones, xanthonés, dibenzofurannes). Divers auteurs [1] estiment en effet que l'une des caractéristiques des lichens, association symbiotique d'algues et de champignons, par rapport aux plantes supérieures, est d'être constitués par un nombre restreint de substances très spécifiques en grande quantité. Pour *Evernia Prunastri* (L.) Ach nous avons aussi constaté l'abondance des depsides (atranorine, chloratranorine, acide évernique) et de l'acide usnique, mais nous avons observé la présence de nombreux constituants volatils retrouvés dans les plantes supérieures. Nous avons déjà signalé [2] la présence, à côté de nombreux phénols et éther phénoliques, de monoterpènes et sesquiterpènes. Une étude sur des plus grandes quantités de matière nous a permis l'isolement et l'identification de ces derniers ainsi que ceux d'autres constituants volatils (hydrocarbures essentiellement), présents en faible quantité mais qui contribuent d'une manière importante à l'odeur typique de la mousse de chêne.

Isolement et identification des substances. - Les substances identifiées au cours de ce travail ont été obtenues par deux méthodes de séparation à partir d'une concrète hexanique et d'une benzénique. Au total plus de 80 composés neutres volatils, dont 52 n'étaient pas encore connus comme constituants de la mousse de chêne, séparés sur colonne SCOT, et capillaire, ont été identifiés par couplage

¹⁾ Une partie de ce travail a été présentée au VII^e Congrès International des Huiles Essentielles Kyoto, 6-11 octobre 1977.

GC/MS. et par comparaison avec les spectres des composés purs et avec ceux de la littérature [3]. Nous avons de plus comparé les indices chromatographiques de rétention relatifs [4].

A titre d'exemple, les chromatogrammes ci-après (Fig. 1 et 2) représentent la composition d'une fraction légère et d'une fraction lourde de distillation (avant

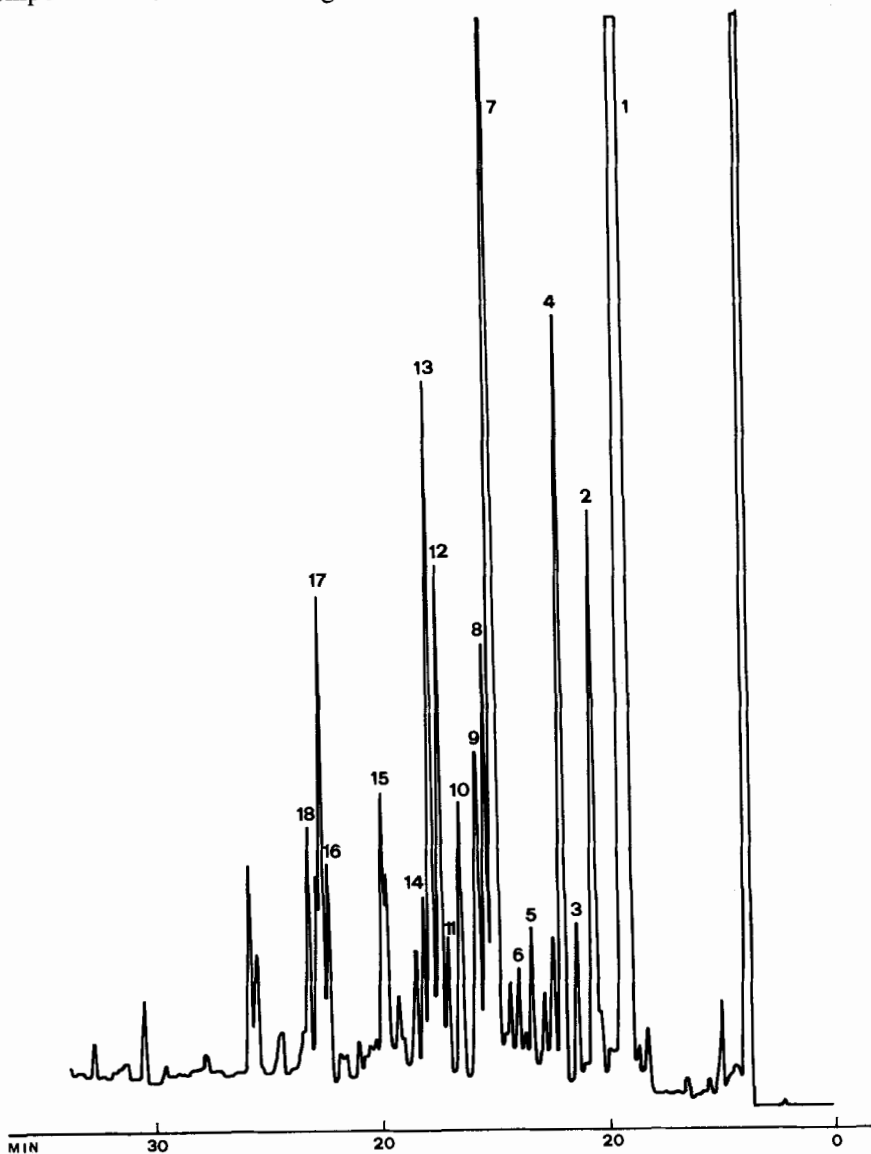


Fig. 1. Chromatogramme de la fraction légère (Eb. 27-30°/40 Torr). Colonne SCOT. Carbowax 20 M 60-200°, 4°/min.

1. α -pinène; 2. camphène; 3. undécane; 4. β -pinène; 5. myrcène; 6. dodécane; 7. limonène; 8. cinéole-1,8; 9. cumène; 10. γ -terpinène; 11. *m*-éthyltoluène; 12. *p*-cymène; 13. *o*-éthyltoluène; 14. tridécane; 15. bromobenzène; 16. fenchone; 17. α - et β -thuyones; 18. β -éléémène.

Tableau 1. Composés identifiés dans l'extrait hexanique de mousse de chêne

<i>Hydrocarbures aliphatiques</i>		<i>Monoterpènes oxygénés</i>	
Nonane	Méthyl-2-pentadécane	Cinéole-1,8 [5]	<i>p</i> -Menthène-1-ol-4 [2]
Décane	Hexadécane	α -Thuyone [5]	Bornéol [5]
Undécane	Heptadécane	β -Thuyone [2]	α -Terpinéol [2]
Dodécane	Pentadécène-1	Camphre [5]	Thymol
Tridécane	(<i>Z</i>)-Heptadécadiène-1,8 [6]	Linalol [2]	<i>trans</i> -Pinocarvéol
Tetradécane	(<i>Z, Z</i>)-Heptadécatriène-1,8,11 [6]	Alcool	
Pentadécane	Décyne-1	fenchylique [2]	
<i>Hydrocarbures aromatiques</i>		<i>Sesquiterpènes</i>	
Benzène	Triméthyl-1,2,3-benzène	β -Elémène	β -Humulène
Toluène	Isobutylbenzène	α -Copaène	α -Muuroène
Isopropylbenzène	Bromobenzène	β -Gurjunène	β -Sélinène
<i>m</i> -Éthyltoluène	Diméthyl-1,2-éthyl-3-benzène	β -Caryophyllène	Farnésane
<i>o</i> -Éthyltoluène	<i>a, p</i> -Diméthylstyrène	Longifolène	Thuyopsène
Mésitylène	Naphtalène [5]	<i>Dérivés monoaryliques^{a)}</i>	
		Chloro-2-méthoxy-3-méthyl-5-phénol [5]	
		Chloro-1-diméthoxy-2,4-méthyl-6-benzène [6]	
<i>Cétones</i>			
Oxyde de mésityle	Diméthyl-4,6-décène-4-one-3 [6]		
<i>Monoterpènes</i>			
α -Pinène [2]	Limonène [2]		
β -Pinène	<i>p</i> -Cymène [2]		
Camphène [2]	γ -Terpinène		
Myrcène [2]			

^{a)} Les composés déjà décrits [1] ou figurant sur les chromatogrammes ci-dessus ont été omis.

séparation chromatographique sur colonne de gel de silice) de la fraction neutre de l'extrait hexanique de mousse de chêne. Les tableaux résument les résultats obtenus.

Discussion. - A l'exception des substances citées par *Stoll & Scherrer* [5], *Corbier & Tesseire* [6] et des monoterpènes que nous avons décrits précédemment [2], les composés identifiés n'étaient pas encore connus comme constituants de la mousse de chêne. Nous n'avons pas étudié les fractions éluées avec des solvants polaires sur gel de silice. *Ter Heide et al.* [7] ont en effet identifié dans ces fractions plus de 60 substances. Malgré le nombre important de constituants identifiés,

Tableau 2. Composés identifiés dans l'extrait benzénique de mousse de chêne^{a)}

Cyclohexane	α -Cédrène
Octadécène-1	Salicylate de méthyle
Carvéol	Myristate de méthyle
Phénol [5]	Palmitate de méthyle
<i>bis</i> (<i>p</i> -Tolyl)1,2-éthane	Hexadécanol
<i>N, N</i> -Diméthyl- <i>p</i> -toluènesulfonamide <i>trans</i> - β -Farnésène	Heptadécanol

^{a)} Les composés décrits précédemment (Tableau 1) et [2] ont été omis.

les chromatogrammes des fractions étudiées montrent encore des dizaines de pics correspondant surtout à des terpènes et à des hydrocarbures ramifiés saturés et insaturés, dont nous n'avons pas encore précisé la structure.

La présence d'hydrocarbures aliphatiques est sûrement liée à celle des acides gras. Par contre, il est plus difficile de se prononcer sur la présence de certains hydrocarbures aromatiques. Les terpènes identifiés sont décrits dans la littérature comme constituants de produits naturels. Bien que leur biosynthèse soit tout à fait

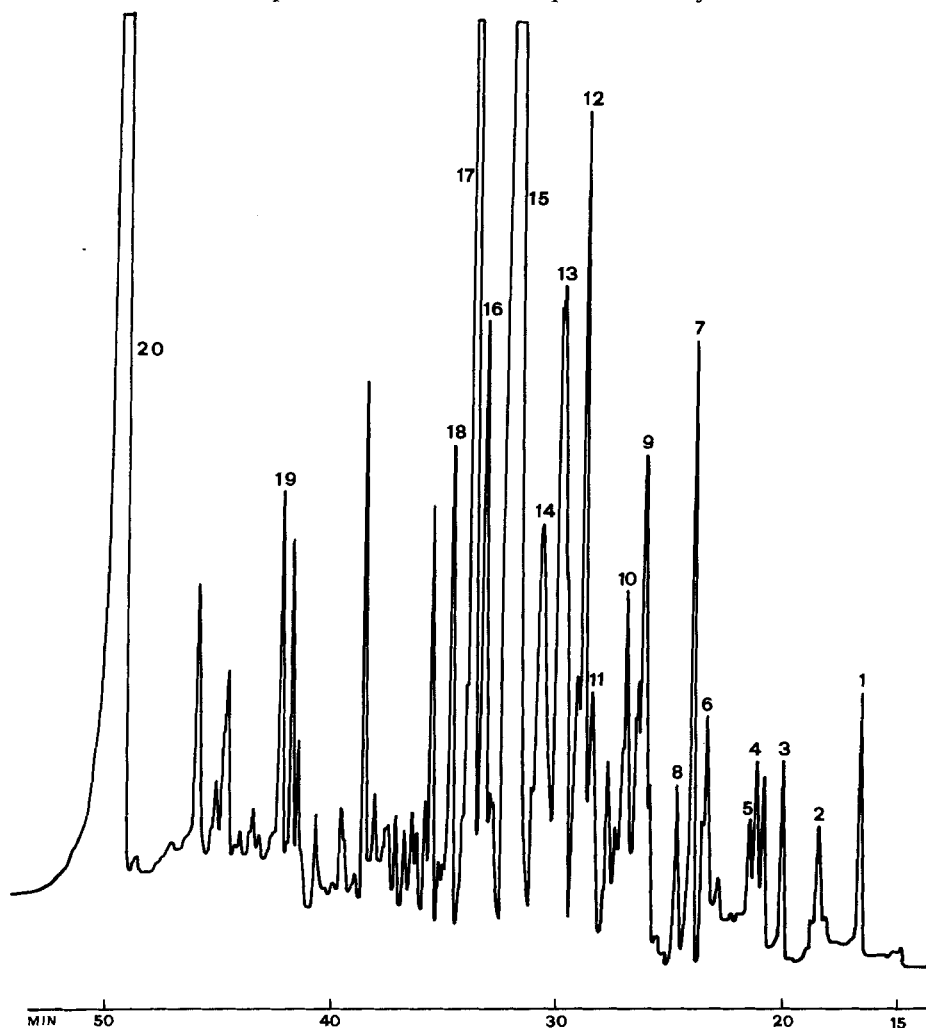


Fig. 2. Chromatogramme de la fraction lourde (Eb: 70-90°/0.6 Torr). Colonne SCOT. Carbowax 20 M, 60-230°, 4°/min.

1. tridécane; 2. farnésane; 3. tétradécane; 4. α - et β -thuyones; 5. méthyl-2-pentadécane; 6. α -copaène/pentadécane; 7. β -gurjunène/linalol; 8. pentadécène-1; 9. longifolène/menthène-1-ol-4; 10. caryophyllène/hexadécane; 11. thuyopsène; 12. α -terpinéol; 13. β -humulène; 14. β -sélinène/heptadécane; 15. éther diméthylque de l'orcinol; 16. chloro-2-diméthoxy-3,5-toluène; 17. heptadécadiène-1,6; 18. chloro-2-méthoxy-3-méthyl-5-phénol; 19. thymol; 20. éther méthylque de l'orcinol.

réalizable par le lichen, il faudrait, pour expliquer leur présence, connaître exactement la composition chimique du bois et des feuilles de chêne. L'influence directe de l'hôte parasité par le lichen sur l'odeur de ce dernier n'a jamais été expliquée, mais revêt certainement une grande importance.

La deuxième méthode de séparation utilisée pour la concrète benzénique nous a permis l'isolement de quatre nouveaux depsides [9], de dérivés monoaryliques typiques de la mousse de chêne et de nombreux composés neutres dont 16 n'avaient pas été rencontrés lors de l'analyse de la concrète hexanique. Ces composés ont été identifiés dans les fractions à l'éther de pétrole de la chromatographie sur colonne de terre à foulon et chromatographiées ensuite, sur polyamide en éluant avec un mélange de méthanol/eau 1:1. Parmi les composés identifiés qui figurent au *Tableau 2*, relevons la présence dans les premières fractions de quelques mono-terpènes parmi lesquels le carvéol et ensuite de produits plus polaires tels que le phénol et la *N,N*-diméthyl-*p*-toluène sulfonamide. La présence de ce dernier composé est très surprenante. A notre connaissance, il n'a jamais été rencontré dans un produit naturel. Dans les fractions suivantes, notons la présence de quelques sesquiterpènes, *trans*- β -farnésène et *α* -cédrene, à côté des esters d'acide gras et d'alcools en C₁₆ et en C₁₇ provenant vraisemblablement de la saponification de cires. Il est important de relever que, bien que la concrète benzénique soit moins riche en composés neutres que l'hexanique, la méthode de séparation chromatographique ne permet pas d'obtenir la totalité des hydrocarbures, des mono- et des sesquiterpènes. Cette méthode semble donc peu indiquée pour l'isolement des composés volatils peu abondants.

Nous remercions le Prof. A. Jacot-Guillarmod et M. J. Garnero de tout l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. MM. Ph. Maubert et A. Woupeyi pour leur précieuse collaboration et la maison Robertet & Cie, Grasse, pour son appui et la fourniture du matériau de départ.

Partie expérimentale

1^{re} méthode de séparation. 400 g de concrète hexanique préparés avec de la mousse de chêne triée de Yougoslavie (produit Robertet & Cie, Grasse), ont été traités suivant la méthode déjà décrite [2].

2^e méthode de séparation. 400 g de concrète benzénique de mousse de chêne triée de Yougoslavie sont traités comme précédemment pour éliminer les depsides les plus abondants. L'extrait est ensuite concentré, repris dans du méthanol, déposé sur une colonne de terre à foulon (L=75 cm, \varnothing =5 cm) et élué successivement par l'éther de pétrole, l'acétate d'éthyle, et le méthanol. Les fractions à l'éther de pétrole sont ensuite concentrées et passées sur une colonne de polyamide (L=1 m, \varnothing =5 cm) avec un mélange méthanol/eau 1:1. Les premières fractions sont analysées par GC./MS. Elles contiennent des hydrocarbures, des terpènes et des esters méthyliques d'acides gras.

Analyse par GC./MS. Les analyses sont effectuées à l'aide d'appareils Perkin-Elmer modèles 900 et 990, équipés de détecteurs à ionisation de flamme. Les séparations sont réalisées avec des colonnes SCOT. (L=15 m, \varnothing =0,5 mm) de Carbowax 20M ou capillaire en métal (L=50 m, \varnothing =0,2 mm) de polypropylène-glycol.

Le système GC./MS. comprend un chromatographe de gaz Perkin-Elmer mod. 990 et un spectrographe de masse Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6L, muni d'un séparateur de Biemann. Les spectres de masse sont enregistrés à 75 eV.

L'identification des substances est effectuée d'une part par comparaison des SM. des produits isolés de la mousse de chêne avec les spectres des produits purs enregistrés dans les mêmes conditions et les spectres de la littérature [3]. Par GC. effectuée dans des conditions standard, nous avons vérifié les temps de rétentions relatifs en utilisant comme témoin le limonène et le camphre (pour les monoterpènes) et le naphthalène (pour les sesquiterpènes et les hydrocarbures).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Santesson dans A. Henssen & H. M. Jahns «Lichene» Thieme Verlag, Stuttgart 1974.
- [2] J. Gavin & R. Tabacchi, Helv. 58, 190 (1975).
- [3] R. Ryhage & E. von Sydow, Acta chem. Scand. 17, 2025 (1963); E. von Sydow, Acta chem. Scand 17, 2504 (1963).
- [4] I. C. Nigam & L. Levi, J. Chromatogr. 23, 217 (1966); N. H. Andersen & M. S. Falcone, J. Chromatogr. 44, 52 (1969).
- [5] M. Stoll & W. Scherrer, Chimie et Industrie, Communication au XVII^e Congrès de Chimie industrielle, Paris 1937.
- [6] B. Corbier & P. Tesseire, Recherches 19, 291 (1974).
- [7] R. ter Heide, N. Provatoroff, P. C. Traas, P. J. de Valois, N. van der Glasse, H. J. Wobben & R. Trimmer, J. Agric. Food Chemistry 23, 950 (1975).
- [8] M. G. Moshomes & E. D. Lund, The Flavour Industry, 1970, 375, Archives of Mass Spectral Data, Vol. 1 (Interscience).
- [9] G. Nicollier & R. Tabacchi, Helv. (à paraître).

29. Chemical Reactions in Electrical Discharges: Preparation of Perfluorinated Acetylenes and Nitriles

Preliminary Communication

by Gerhard Bieri, Jean-Pierre Stadelmann, Fritz Thommen and Jürgen Vogt

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel

(24.XI.77)

Summary

Several fluorinated acetylenes and nitriles have been isolated from the reaction mixture obtained from *Tesla* excited fluorinated aromatic compounds. Differences in product distributions using *Tesla* or radio frequency discharges are discussed.

Introduction. - Electrical discharges are often used to produce excited species from atoms and molecules, which subsequently can undergo interesting chemical reactions [1]. Typical textbook examples are the plasma reactions of benzene [2] [3]. This reaction proved to be very informative, because many products have been isolated, ranging from low molecular weight compounds such as acetylene, *via* condensation products, e.g. biphenyl, up to polymers. Obviously, the prepara-