

des activités enzymatiques devraient permettre de vérifier cette hypothèse.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Extraction et purification. La fraction soluble totale est obtenue en EtOH (80%) à 0° à partir de matériel végétal fixé à l'azote liquide, lyophilisé et réduit en poudre au broyeur à billes Danguomeau. Elle est concentrée sous vide à 35°. Le résidu est solubilisé dans HCl 6 N et soumis à une hydrolyse (HCl 6 N, 105°, 16 hr). L'hydrolysate, évaporé à sec, est repris dans de l'eau puis soumis à une électrophorèse préparative à haute tension sur papier Whatman 3 MM à pH 2.0 (HCOOH 0.75 N—40 V/cm—1 hr). Après séchage des électrophorégrammes au four ventilé (40°, 16 hr), les bandes contenant la thétine, repérées à l'aide du réactif de Dragendorff, sont éluées par HCl 0.001 N. L'éluat, concentré sous vide, est additionné d'une solution saturée de reineckate d'ammonium ajustée à pH 1.0 avec HCl et maintenu à 4° jusqu'à précipitation complète du reineckate de la thétine. Le précipité, recueilli par centrifugation à 4°, est lavé $\times 3$ à l'eau distillée à 4° puis solubilisé dans Me₂CO 70%. La solution acétonique est alors soumise à une chromatographie préparative sur papier Whatman 3 MM dans le solvant EtOH—NH₄OH—H₂O (20:1:4) ce qui permet la dissociation du sel et la séparation de la thétine du reineckate. La thétine est éluée, concentrée et enfin soumise à une électrophorèse en haute tension à pH 2.0 (HCOOH 0.75 N—40 V/cm—90 min) couplée à une chromatographie de 20 hr dans le solvant *n*-BuOH—HOAc—H₂O (12:3:5). Les solvants de chromatographie sont éliminés par un chauffage à 40° pendant 24 hr au four ventilé. La thétine est éluée par HCl 0.001 N, concentrée sous vide et lyophilisée. La masse de produit recueillie est de l'ordre de 80 mg pour 10 g de matériel végétal sec.

Propriétés électrophorétiques. Les mobilités électrophorétiques (ME) du produit, exprimées par rapport à celle de la choline, sont déterminées à différents pH sur papier Whatman 3 MM; pH 2.0 (HCOOH 0.75 N), ME = 0.75; pH 3.4 (C₅H₅N—HOAc—H₂O; 0.6:10:989.4), ME = 0.59; pH 5.3 (C₅H₅N—HOAc—H₂O; 10:4:986), ME = 0.16; pH 6.0 (C₅H₅N—HOAc—H₂O; 10:1:989), ME = 0.13; pH 8.0 (CO₃(NH₄)₂ 0.1 M), ME = 0.18; pH 11.3 (NH₄OH 0.2 N), ME = 0.13.

Propriétés chromatographiques. Le rapport R_c, distance parcourue par le composé/distance parcourue par la choline, est calculé, après développement des chromatogrammes dans divers solvants (papier Whatman 3 MM, 20°); *n*-BuOH—HOAc—H₂O (12:3:5), R_c = 0.83; *n*-BuOH—HCOOH—H₂O (3:1:1), R_c = 0.82; 2 BuOH—HCOOH—H₂O (15:3:2), R_c = 0.84; *n*-BuOH—C₅H₅N—HOAc—H₂O (4:1:1:2), R_c = 0.79; EtOH—NH₄OH—H₂O (20:1:4), R_c = 0.70; Ph—EtOH—NH₄OH (15:4:1), R_c = 1.

Remerciements.—Nous remercions M. P. Guénot, Ingénieur au Centre de Mesures Physiques de l'Ouest, pour l'enregistrement des spectres de masse (Varian MAT 311) et Mme C. Neveu, Ingénieur au C.N.R.S., pour la synthèse de l'acide diméthylsulfonium-5 pentanoïque.

BIBLIOGRAPHIE

1. Larher, F. et Stewart, G. R. (1979) *New Phytol.* soumis.
2. Challenger, F. et Simpson, M. I. (1948) *J. Chem. Soc. II* 1591.
3. Larher, F., Hamelin, J. et Stewart, G. R. (1977) *Phytochemistry* **16**, 2019.
4. Larher, F. (1976) Thèse Doct. Sc. Nat. Rennes.

3,5-DIETHYL-1,2,4-TRITHIOLANE FROM *ALLIUM CEPA*

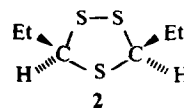
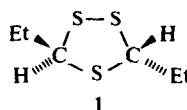
HIROMU KAMEOKA and YOSHIYUKI DEMIZU

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering,
Kinki University, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka, Japan

(Revised received 28 November 1978)

Key Word Index.—*Allium cepa*; Liliaceae; onion; steam volatile oil; 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane.

Many volatile flavor compounds of the onion have been previously identified [1–5]. In recent years a number of 1,2,4-trithiolanes [6–10] have been described. We now report the new cyclic sulphur compounds, *cis*- and *trans*-3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane. These compounds constitute ca 8% of the steam volatile oil from flowers and leaves, and were isolated by preparative GLC (*t_R* 15 min -1 and 16 min -2), using Celite 545 as the stationary phase. The two stereoisomers, both analysed for C₆H₁₂S₃, [α]_D²⁵ 0° and had similar mass spectra (*m/e* 182, 180, 116, 106, 74, 59, 45 and 41), from which it was assumed that they were either unsaturated or cyclic compounds. While the IR spectra were also similar, there



were small differences in the relative intensities and slight shifts in the absorption bands between the two isomers. The ¹H NMR spectra of compound 1 gave peaks at 4.56, 1.98 and 1.13 ppm, while in compound 2 the peaks were at 4.61, 1.88 and 1.06 ppm, respectively. From this data, the only possible structure for both compounds was 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane and we confirmed compounds 1 and 2 as the *trans*- and *cis*-isomers, respectively.

EXPERIMENTAL

Plant material. *Allium cepa* was harvested in the suburbs of Osaka-Fu in June, 1976. After steam distillation of 360 kg of the flowers and leaves, 24.0 g (0.006%) of the steam volatile oil was obtained by the extraction of the distillate with Et₂O and evapn of the solvent under N₂.

Isolation of 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolanes. 8 g of the steam volatile oil was chromatographed on active Al₂O₃ and eluted with hexane to remove the aliphatic sulphur compounds. Subsequent elution with C₆H₆ gave *trans*- and *cis*-3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane which were purified by prep-GLC (PEG20M 20%, 60–80 mesh, 3 mm × 3.00 m, C.T. 160°, H₂ 1 kg/cm²).

***trans*-3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane 1.** [α]_D²⁵ 0°. (Found: C, 39.24; S, 54.13. C₆H₁₂S₃ requires: C, 39.96; S, 53.33%). MS (probe) 70 eV *m/e* (rel. int.): 182 [M⁺ + 2], 180 [M⁺] (10), 116 [M⁺ - SS; 5], 106 [M⁺ - 74; 6], 74 [Me-CH₂-CH = S⁺; 100], 59 [CH₂-CH = S⁺; 24], 45 [SCH⁺; 68], 41 [Me-CH = CH⁺; 78]. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}}$ cm⁻¹: 2960, 2920, 2870, 1450, 1430, 1375, 1335, 1280, 1165, 1080, 1055, 1020, 900, 810, 780, 760. ¹H NMR (60 MHz, CCl₄): δ 4.58 (Me-CH₂-CH<S, *J* = 7 Hz, *t*, 2H), 1.98 (Me-CH₂-CH<S, *J* = 7 Hz, *m*, 4H), 1.13 (CH₃-CH₂-CH<S, *J* = 7 Hz, *t*, 6H).

***cis*-3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane 2.** [α]_D²⁵ 0°. (Found: C, 39.46; S, 53.78. C₆H₁₂S₃ requires: C, 39.96; S, 53.33%). MS (probe)

70 eV *m/e* (rel. int.): 182 [M⁺ + 2], 180 [M⁺] (10), 116 [M⁺ - SS; 4], 106 [M⁺ - 74; 7], 74 [Me-CH₂-CH = S⁺; 100], 59 [CH₂-CH = S⁺; 34], 45 [SCH⁺; 73.5], 41 [Me-CH = CH⁺; 72]. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}}$ cm⁻¹: 2960, 2925, 2870, 1450, 1430, 1280, 1220, 1080, 1055, 1020, 900, 805, 740. ¹H NMR (60 MHz, CCl₄): δ 4.61 (Me-CH₂-CH<S, *J* = 7 Hz, *t*, 2H), 1.88 (Me-CH₂-CH<S, *J* = 7 Hz, *m*, 4H), 1.06 (CH₃-CH₂-CH<S, *J* = 7 Hz, *t*, 6H).

REFERENCES

1. Wahlroos, O. and Virtanen, A. I. (1965) *Acta Chem. Scand.* **19**, 1327.
2. Bernhard, R. A. (1968) *J. Food Sci.* **33**, 298.
3. Carson, J. F. (1967) *Chemistry and Physiology of Flavor*, p. 390. Avi, Westport, Conn.
4. Brodnitz, M., Pollock, C. L. and Vallon, P. P. (1969) *J. Agric. Food Chem.* **17**, 760.
5. Boelen, M., de Valois, P. J., Wobben, H. J. and van der Gen, A. (1971) *J. Agric. Food Chem.* **19**, 984.
6. Adesogan, E. K. (1974) *Chem. Commun.* **1974**, 906.
7. Wratten, S. J. and Faulkner, D. J. (1976) *J. Org. Chem.* **41**, 2465.
8. Brinkman, H. W., Copier, H., de Leuw, J. J. M. and Tjan, S. B. (1972) *J. Agric. Food Chem.* **20**, 177.
9. Dubs, P. and Joho, M. (1978) *Helv. Chem. Acta* **61**, 1404.
10. Morita, K. and Kobayashi, S. (1967) *Chem. Pharm. Bull.* **15**, 988.