

parties par million (ppm) à partir du tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme étalon interne. Les constantes de couplage sont données en hertz. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré (CDCl_3).

La chromatographie sur couches minces (CCM) analytique sur gel de silice GF 254 Merck a été employée systématiquement pour contrôler les fractions obtenues par chromatographie sur colonne.

Deux méthodes nous ont permis d'isoler le torulosol (I) et le torulosal (II).

— Séparation directe de la fraction neutre par chromatographie.

— Séparation de la fraction neutre en composés carbonylés et non carbonylés avec le réactif de Girard T, suivie d'une chromatographie sur colonne.

PREMIÈRE MÉTHODE.

— Séparation de la fraction neutre par chromatographie sur colonne.

La chromatographie de la fraction neutre éthéropétrolique sur colonne d'alumine neutre d'activité II a été décrite dans un article précédent (1).

Les fractions de cette chromatographie obtenues à la suite de celles contenant le cédrol (élutions benzène-Ether, Ether, Ether-méthanol et méthanol) sont réunies après contrôle par CCM sur gel de silice GF 254.

7,5 g des fractions réunies sont chromatographiés sur colonne d'alumine neutre d'activité I. Les élutions benzène-Ether (3:7, 2:8, 1:9) et Ether fournissent chacune une huile jaune dont les composés se révèlent être identiques après contrôle par CCM sur gel de silice GF 254. Les fractions correspondantes sont réunies, soit (A) = 1,109 g.

— Isolement du torulosol (I) et du torulosal (II).

La fraction (A) est chromatographiée sur couches épaisses d'alumine F254 Merck, éluant chlorure de méthylène.

On isole ainsi 2 composés qui cristallisent dans le tétrachlorure de carbone à froid. Ces derniers sont recristallisés dans des solvants tels que le tétrachlorure de carbone, l'éther éthylique ou le méthanol. Soient (I): 0,029 g, 1 tache en CCM sur gel de silice GF 254, éluant chlorure de méthylène-Ether (1:1), $R_F=0,55$; (II): 0,124 g, 1 tache en CCM sur gel de silice GF₂₅₄, éluant chlorure de méthylène-Ether (1:1) $R_F=0,61$.

Les caractéristiques physiques de ces deux produits sont les suivantes:

(I) : $F=109^\circ$; $(\alpha)^{25}_D = +32^\circ$ (CHCl_3 , $C=0,2$); masse $M^+ = 306$.

IR (pastille K Br) 3590 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}$ libre); 3380 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}$); 3090 cm^{-1} ($\nu=\text{CH}_2$); 1645 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$); 1635 cm^{-1} (épaulement $\nu\text{C}=\text{C}$); 1380 cm^{-1} 1370 cm^{-1} (δCH_3); 1030 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{OH}$); 995 cm^{-1} , 920 cm^{-1} ($\delta\text{CH}_2=\text{CH}$); 895 cm^{-1} ($\delta=\text{CH}_2$).

RMN: $\delta=0,64$ (3 H, S), $0,96$ (3 H, S), $1,25$ (3 H, S) CH_3 ; $3,38$ (1 H, d, $J=11\text{Hz}$), $3,75$ (1H, d, $J=11\text{ Hz}$) système AB de $\text{CH}_2\text{-OH}$; $4,50$ (1H, m), $4,80$ (1 H, m) = CH_2 ; $5,14$ (2 H, m), $5,92$ (1 H, q, $J_{\text{cis}} = 11\text{ Hz}$, $J_{\text{trans}} = 18\text{ Hz}$) système ABX de $\text{CH}=\text{CH}_2$.

Les données: F, (α)_D, IR correspondent à celles du torulosol telles qu'elles existent dans la littérature (5). De plus les données du spectre de RMN sont en accord avec la structure du torulosol (I).

(II) F=78-80°; (α)_D²⁰ = +20-25° (CH Cl₃, C=1); masse M⁺ = 304.

IR (dans C Cl₄) 3600 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}$); 3080 cm^{-1} ($\nu = \text{CH}_2$); 2720 cm^{-1} (νCH de CHO); 1720 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$); 1640 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$); 1385 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} (δCH_3); 1030 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{OH}$); 990 cm^{-1} , 920 cm^{-1} ($\delta\text{CH}_2=\text{CH}$); 895 cm^{-1} ($\delta=\text{CH}_2$).

RMN $\delta=0,55$ (3H,S), $1,00$ (3H, S), $1,25$ (3H, S) CH_3 ; $4,54$ (1H, m), $4,88$ (1H, m) = CH_2 ; $5,14$ (2H, m), $5,92$ (1H, q, $J_{\text{cis}} = 11\text{ Hz}$, $J_{\text{trans}} = 18\text{ Hz}$) système AB de $\text{CH}=\text{CH}_2$; $9,72$ (1H, S) -CHO.

Le spectre IR est identique au spectre d'un échantillon authentique de torulosol relevé dans la littérature (5). Les données du spectre de RMN sont en accord avec la structure du torulosol (II).

DEUXIÈME MÉTHODE.

— Séparation en fraction carbonylées et non carbonylées.

10 g de fraction neutre éthéropétrolique sont traités par le réactif de Girard T (6). Cette réaction permet de séparer les composés non carbonylés (8, 48 g) des composés carbonylés (0,62 g).

— Isolement du torulosol (I).

4 g de fraction non carbonylée sont chromatographiés sur colonne d'alumine neutre d'activité II. L'élué benzène-Ether (1:1) fournit 0,24 g de cristaux qui sont recristallisés dans des solvants tels que le tétrachlorure de carbone, l'éther éthylique ou le méthanol.

Les caractéristiques physiques de ce produit sont identiques à celles décrites précédemment pour le torulosol (I).

— Isolement du torulosol (II).

0,5 g de fraction carbonylée sont chromatographiés sur colonne d'alumine neutre d'activité II. L'élution par le benzène fournit 0,08 g d'une huile qui cristallise après addition de tétrachlorure de carbone. Les cristaux obtenus sont recristallisés dans des solvants tels que le tétrachlorure de carbone, l'éther éthylique ou le méthanol.

Les caractéristiques physiques de ce produit sont identiques à celles décrites précédemment pour le torulosal (II).

Les cristaux obtenus après addition de tétrachlorure de carbone correspondent à un « composé d'inclusion » torulosal- CCl_4 (5).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ARBIB G., DIARA A., DOTTIN B., PIOVETTI L., 1972 - *Annales de l'Institut National Agronomique (Alger)*, Vol. I, n. 1, pp. 11-13.
- (2) DIARA A., PIOVETTI L. - *Annales de l'Institut National Agronomique (Alger)*, n. 2, actuellement sous presse.
- (3) DIARA A., PIOVETTI L. - *Annales de l'Institut National Agronomique (Alger)*, n. 3, actuellement sous presse.
- (4) BARRETO H., ENZELL C., 1961 - *Acta chem. Scand.*, 15, p. 1313.
- (5) ENZELL C., 1961 - *Acta chem. Scand.*, 15, pp. 1303-1312.
- (6) BRUNS K., 1969 - *Tetrahedron*, 25, pp. 1771-1775.