

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Aufnahme von Gleichspannungspolarogrammen von Blei aus wässrigen Chlorid-, Bromid-, Nitrat- und Acetatlösungen an intermittierend polarisierten Silber-, Gold- und Platinelektroden beschrieben.

Die Kurven ermöglichen die Unterscheidung gesättigter und ungesättigter Zustände der Elektrodenbedeckung, wobei letztere zur Ausbildung pikförmiger kathodischer und anodischer Vorstufen ausserhalb des Stabilitätsgebietes kompakter Bleischichten führen.

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern

255. Recherches sur les arômes

7^e communication¹⁾

Analyse de l'arôme des framboises**III. Les acides et esters inférieurs**

par E. Palluy, E. Sundt et M. Winter

(26 VIII 63)

Les analyses antérieures de l'arôme de framboise ont permis d'identifier dans celui-ci les acides formique, acétique, caproïque et benzoïque²⁾³⁾⁴⁾, auxquels on doit joindre les acides caprylique et caprinique isolés par BOHNSACK & KERSCHBAUM⁵⁾. Dans la classe des esters, COPPENS & HOEJENBOS²⁾ ont identifié l'acétate d'éthyle avec, provisoirement, un salicylate, et SCHINZ & SEIDEL⁴⁾ ont caractérisé l'alcool phényléthylique dans un hydrolysât d'esters.

Durant nos propres recherches, nous avons séparé la fraction acide, soluble dans le carbonate de sodium, d'un extrait de framboise partiellement concentré⁶⁾, et analysé les acides ainsi isolés au moyen de la chromatographie gaz-liquide (CGL) et de la chromatographie sur papier. L'analyse par CGL a porté aussi bien sur les acides libres que sur leurs esters méthyliques, et les spectres IR. et de masse (SM.) ont été pris sur certains des éluats recueillis. Les résultats obtenus et les moyens d'identification appliqués sont réunis dans le tableau. Nous avons mis en évidence les sept acides nouveaux suivants: propionique, butyrique, isobutyrique, valériannique, isovalériannique, hexène-3-oïque et hexène-2-oïque, sans toutefois pouvoir déceler les acides caprinique et benzoïque cités plus haut. Du point de vue quantitatif, l'acide caproïque atteint de loin la concentration la plus élevée, alors que les acides isobutyrique, valériannique et hexène-2-oïque n'existent qu'en traces. Nous nous abstenons d'indiquer la concentration de ces acides par rapport au fruit, car leur isolement par entraînement à la vapeur d'eau n'est guère quantitatif, surtout pour les homologues inférieurs.

¹⁾ 6^e communication: *Helv.* 45, 2212 (1962).

²⁾ A. COPPENS & L. HOEJENBOS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 58, 675 (1939).

³⁾ H. BOHNSACK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 75, B. 72 (1942).

⁴⁾ H. SCHINZ & C. F. SEIDEL, *Helv.* 40, 1839 (1957) (première communication de cette série).

⁵⁾ H. BOHNSACK & M. KERSCHBAUM, communication privée. Nous remercions très vivement le Dr. H. BOHNSACK de nous avoir communiqué ces résultats et d'en avoir permis la publication.

⁶⁾ M. WINTER & E. SUNDT, *Helv.* 45, 2195 (1962), tableau 2.

Résultat de l'analyse des acides inférieurs de l'arôme de framboise

Acides identifiés	Moyens d'identification			
	Chromatographie sur papier ^{a)}	CGL des acides		CGL des esters
formique		T_R (32) ^{c)}	IR. ^{d)}	T_R (18) ^{e)}
acétique	Rf	T_R (40)	IR.	T_R (31)
propionique		T_R (51)	IR.	T_R (41)
iso-butyrique	} Rf ^{b)}	T_R (64)		T_R (45)
butyrique		T_R (79)		T_R (64)
iso-valérianique		T_R (103)	} IR.	T_R ^{e)} (87)
valérianique	T_R (133)			
caproïque	Rf	T_R (228)	IR.	T_R (112) SM. ^{f)} : 74, 43, 87, 59, 99, 27, 130
hexène-3-oïque		T_R (299)	IR.	T_R (124)
hexène-2-oïque		T_R (367)		T_R (134)
caprylique		T_R (592)	IR.	T_R (152) SM. ^{f)} : 74, 87, 43, 55, 29, 127, 115, 101, 69, 158.

^{a)} Chromatogrammes dans deux systèmes⁸⁾⁹⁾.

^{b)} Taches non séparées.

^{c)} Temps de rétention (T_R), exprimé en min (conditions expérimentales: voir partie expérimentale).

^{d)} Prise des spectres IR. sur les éluats des pics.

^{e)} Pics non séparés.

^{f)} Fragments *m/e*, énumérés à intensités décroissantes.

A notre connaissance, c'est la première fois que l'acide hexène-3-oïque est caractérisé dans un produit naturel, et tous les composés aliphatiques insaturés à six atomes de carbone, isolés à ce jour de l'huile de framboise (β -hexénol *cis*¹⁾, β -hexénal *cis*⁶⁾, acide β -hexénoïque) présentent la particularité de posséder leur double liaison en position 3. Par analogie avec l'alcool et l'aldéhyde correspondants, nous attribuons provisoirement la structure *cis* à la double liaison de l'acide hexénoïque de la framboise.

Quant aux esters, nous avons limité leur analyse à leur dosage dans nos distillats⁷⁾ et à l'étude des acides correspondants par chromatographie sur papier suivant BAYER & REUTHER⁸⁾. Cette analyse a porté en premier lieu sur l'huile de framboise concentrée, puis sur une fraction distillée de celle-ci. Dans les deux cas, le seul acide décelable provenant des esters était l'acide acétique, ce qui est en bon accord avec les travaux de COPPENS & HOEJENBOS²⁾, cités plus haut, qui ont isolé l'acétate d'éthyle. La concentration de ce dernier, d'après les dosages effectués sur nos distillats, atteint 6–10 mg/kg de framboises, et cette valeur correspond bien à la teneur trouvée par ces deux auteurs²⁾ (6 mg/kg de framboises).

Nous ne pensons pas que cette analyse assez sommaire ait permis l'identification de tous les esters inférieurs de la framboise, mais le fait que l'acétate d'éthyle soit seul présent en quantité décelable nous semble assez particulier pour un arôme de fruit.

⁷⁾ M. WINTER, E. PALLUY, M. HINDER & B. WILLHALM, *Helv.* 45, 2186 (1962).

⁸⁾ E. BAYER & K. H. REUTHER, *Angew. Chem.* 68, 698 (1956).

⁹⁾ E. R. HISCOX & N. J. BERRIDGE, *Nature* 166, 522 (1950).

Les auteurs remercient la Direction de la maison FIRMENICH & CIE et le Dr. M. STOLL, Directeur Scientifique, de leur permission de publier ce travail, et le Dr. B. WILLHALM, pour la prise et l'interprétation des spectres de masse.

Partie expérimentale

A. *Analyse des acides.* – 1. *Isolement.* L'extrait de framboise⁶⁾ partiellement concentré est traité au carbonate de sodium à 10%, entre 2–5°. Après l'acidification avec de l'acide sulfurique à 10%, à froid, on ajoute aux eaux du NaCl pur, extrait 5 fois à l'éther et lave les phases étherées 6 fois avec de petits volumes de solution de NaCl saturée. On sèche sur Na₂SO₄ et distille lentement l'éther au moyen d'une colonne remplie d'hélices de verre (longueur 70 cm, reflux 1:5). Le résidu ainsi obtenu représente le produit de départ pour les investigations décrites ci-après.

2. *Chromatographie sur papier.* – a) Un échantillon des acides est estérifié avec le diazométhane et les esters méthyliques sont transformés en acides hydroxamiques. Ces derniers sont ensuite chromatographiés suivant la méthode de BAYER & REUTHER⁸⁾. Résultat: 1 tache intense au Rf de l'acide C₂, 1 tache faible au Rf de l'acide C₄, 1 tache intense au Rf de l'acide C₆ et des «ombres» à la hauteur des acides C₅ et C₇.

b) Un deuxième échantillon d'acides, salifié par l'éthylamine, est chromatographié dans le système *n*-butanol-eau-éthylamine⁹⁾ (100:25:1) sur papier SCHLEICHER & SCHUELL No. 2043 b gl., à 25°. Agent révélateur: oxine-zinc¹⁰⁾, qui donne une nette fluorescence jaune-vert à la lumière UV. (lampe PHILIPS HPW 125), ou bleu de bromophénol¹¹⁾. Résultat: identique à celui mentionné sous a).

3. *Chromatographie gaz-liquide.* L'analyse est effectuée avec un appareil FIRMENICH type XI: détecteur à thermistors, colonne en verre Ø 4 mm et 1,74 m de long; phase stationnaire: 40% de tricrésylphosphate et 60% de Céliste 545 (JOHNS-MANVILLE), 60–80 mesh, lavée à l'acide; gaz vecteur: hélium, 50 ml/min; température de travail 165,5°; quantité de substance injectée 10 mg. Les résultats de cette analyse sont résumés dans le tableau. L'identité de l'acide β -hexénoïque est prouvée, en plus du temps de rétention, par le spectre IR. (bande C=O non conjugué à 1710 cm⁻¹ (forte); bande –C=C– à 1665 cm⁻¹ (faible)). Le type d'isomérisation géométrique de la double liaison n'a pas pu être établi, le spectre IR. ayant été pris en solution CCl₄, ce qui interdit une interprétation fine dans les régions d'absorption des doubles liaisons. Néanmoins, une faible vibration C=C–*trans* (965 cm⁻¹) est apparente, attribuable, sous réserve, à une certaine quantité d'isomère *trans*.

4. *Chromatographie gaz-liquide après estérification par le diazométhane.* Appareil F & M modèle 500; colonne en verre Ø 4 mm et 2,5 m de long; phase stationnaire: 20% de Carbowax 20 M et 80% de Chromosorb N. A. W. (JOHNS-MANVILLE) 60–80 mesh; gaz vecteur: hélium, 40 ml/min; température de travail: programmée de 50 à 200° à raison de 7,9°C/min.

Le résultat de cette analyse est résumé dans le tableau. Dans ces conditions expérimentales, les esters des acides iso-C₅ et *n*-C₅ ne se séparent pas. Les spectres de masse pris sur les éluats des pics aux T_R 112 mm et 152 mm sont identiques à ceux des caproate et octanoate de méthyle.

B. *Analyse des esters.* – a) Une prise d'huile de framboise concentrée, débarrassée des acides¹²⁾ et examinée par chromatographie sur papier suivant la méthode de BAYER & REUTHER⁸⁾, donne une seule tache correspondant à un acétate.

b) De même, une fraction de distillation de l'huile de framboise neutre (éb. jusqu'à 88°/13 Torr) fournit uniquement la tache d'un acétate.

SUMMARY

The acidic fraction of raspberry oil has been found to contain propionic, *n*- and iso-butyric, *n*- and iso-valeric-, 2- and 3-hexenoic acids, besides formic, acetic, caproic and octanoic acids which have already been reported.

In the neutral fraction, only one volatile ester, ethyl acetate, could be detected.

FIRMENICH & CIE, Laboratoires de Recherches, Genève

¹⁰⁾ M. PESEZ & J. FERRERO, Bull. Soc. Chim. biol. 39, 221 (1957).

¹¹⁾ A. R. JONES, E. J. DOWLING & W. J. SKRABA, Analyt. Chemistry 25, 394 (1953).

¹²⁾ E. SUNDT & M. WINTER, Helv. 45, 2215 (1962).