

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. A. LEVENE & L. C. ALSBERG, *Z. physiol. Chem.* **31**, 543 (1900).
 [2] D. K. MECHAM & H. S. OLSGOTT, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 3670 (1949).
 [3] C. CONNELLY & G. TABORSKY, *J. biol. Chemistry* **236**, 1364 (1961).
 [4] H. D. BELITZ, *Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch.* **77**, 346 (1963).
 [5] S. POSTERNAK & TH. POSTERNAK, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **185**, 615, 909 (1927).
 [6] F. A. LIPMANN & P. A. LEVENE, *J. biol. Chemistry* **98**, 109 (1932); P. A. LEVENE & A. SCHOR-MÜLLER, *ibid.* **103**, 537 (1933).
 [7] S. POSTERNAK & TH. POSTERNAK, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **187**, 313 (1928).
 [8] J. WILLIAMS & F. SANGER, *Biophys. biochim. Acta* **33**, 294 (1959).
 [9] G. R. BARTLETT, *J. biol. Chemistry* **234**, 466 (1958).
 [10] E. STAHL, *Dünnschichtchromatographie*, Springer-Verlag, 1962, p. 412.
 [11] D. D. VAN SLYKE & F. J. BIRCHARD, *J. biol. Chemistry* **16**, 539 (1914).
 [12] A. R. BATTERSBY & L. C. CTAIG, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 1887 (1951).
 [13] R. R. PORTER, *Biochem. J.* **46**, 304 (1950).
 [14] E. SIEPMANN & H. ZAHN, *Biochim. biophys. Acta* **82**, 412 (1964).
 [15] M. BRENNER, A. NIEDERWIESER & G. PATAKI, *Experientia* **17**, 145 (1961).
 [16] C. I. NIU & H. FRAENKEL-CONRAT, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 5882 (1955).
 [17] TH. POSTERNAK, Thèse No. 841, Genève 1928.
 [18] E. A. PETERSON & H. A. SOBER, *Methods in Enzymology* **5**, 3 (1962).
 [19] TH. POSTERNAK & H. POLLACZEK, *Helv.* **24**, 921, 1190 (1941); D. THEODOROPULOS, H. BEN-NICK & O. MELANDER, *Nature* **184**, 187, 270 (1959); G. FÖLSCH & R. ÖSTERBERG, *Acta chem. Scand.* **15**, 1963 (1961).
 [20] H. D. BELITZ, *Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch.* **77**, 492 (1963).
 [21] H. D. BELITZ, *Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch.* **77**, 381 (1963).

169. Recherches sur les arômes

11^e communication [1]¹⁾

Sur l'arôme du cacao. I

par P. Dietrich, E. Lederer, M. Winter et M. Stoll

(23 VI 64)

La partie odorante de l'arôme de cacao n'est que très partiellement connue. En 1912, BAINBRIDGE & DAVIES [2a] ont effectué une première analyse portant sur 2000 kg de cacao. Plus tard, SCHMALFUSS & BARTMEYER [2b], puis STEINMANN [2c] ont identifié quelques nouveaux composants. En 1958, nous trouvons un travail de MOHR [3] qui a repris la question. Ensuite, BAILEY, MITCHELL, BAZINET & WEURMAN [4] ont analysé les produits s'échappant sous forme de vapeur lors de la torréfaction des fèves de cacao, tandis que VAN ELZAKKER & VAN ZUTPHEN [5] procédaient à l'analyse d'un cacao africain et constataient que le mélange synthétique des produits identifiés n'avait aucune goût ni odeur de cacao.

Voici la liste des produits identifiés, ou présumés probables, par ces auteurs: benzène [4], toluène [4], méthanol [4] [5], éthanol [4] [5], propanol-1 [4] [5], propanol-2 [5], butanol-1 [4], butanol-2 [3], pentanol [3] [4], géranol [4] [5], linalol [5], alcool furfurylique [3] [4] [5], acétaldéhyde [2c] [4] [5], propionaldéhyde [4], butyraldéhyde [4],

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 1590.

isobutyraldéhyde [4], isovaléraldéhyde [4], citronellal [4] [5], acétone [4], méthylhepténone [4] [5], diacétyl [2b] [3] [4] [5], acétoïne [2b], acétate de méthyle [4], acétate d'éthyle [4], acétate d'isopropyle [2a] [4] [5], acétate de propyle [2a] [4] [5], acétate de butyle [2a] [3] [4] [5], acétate d'isobutyle [5], acétate d'amyle [2a] [5], propionate d'éthyle [5], propionate d'amyle [2a] [5], butyrate d'amyle [2a] [5], acétate de linalyle [4] [5], acides valérianique [2a], caproïque [2a], caprylique [2a] et caprique [2a], furanne [4] et méthylfuranne [4]. QUESNEL & ROBERTS [6] ont découvert tout récemment dans les fèves fermentées les acides vanillique, *p*-hydroxybenzoïque, phénylacétique et *o*- et *p*-hydroxyphénylacétique.

Pour réaliser des progrès dans une nouvelle analyse, il nous a semblé capital de trouver une bonne méthode d'extraction des composants odorants. Après avoir étudié bon nombre de procédés d'extraction et de distillation, nous avons vu que nous devrions appliquer un ensemble de différentes méthodes pour arriver au but. Cela s'explique par le fait que d'une part, les graisses du cacao (teneur: 50%) gênent l'extraction aux solvants polaires et que, d'autre part, les parties ligneuses des cotylédons exigent précisément ces solvants pour détacher l'arôme fortement adsorbé.

Dans le présent travail nous décrivons les résultats d'analyse d'un extrait de cacao Arriba torréfié, obtenu par extraction à l'éther de pétrole puis à l'éthanol. Parmi les substances déjà signalées, nous avons pu confirmer la présence des corps suivants: géranol, acétone, acétoïne, acétate de linalyle, acétates divers, acides valérianique, caproïque et phénylacétique, soit un nombre relativement restreint. D'autre part, nous avons réussi à identifier, pour la première fois, les substances suivantes: dihydroxy-2,3-butane, aldéhyde benzoïque, acétophénone, heptadécane-3, acétate d'éthyle, acétate de phényle, phénol, crésol, *p*-éthylphénol, gaïacol, crésol, eugénol, maltol, butylamine sec., isoamylamine, β -phényléthylamine, diméthyl-2,6-pyrazine, tétraméthyl-2,3,5,6-pyrazine, acétyl-2-pyrrole, acides acétique, butyrique, (-)- α -méthylbutyrique, malonique, succinique, lactique et anisique. En plus, nous avons encore isolé l'alcool phényléthylique, qui est présent sous forme d'un ester (probablement comme acétate), des esters de l'acide phénylacétique (méthylique, éthylique) et le caproate d'éthyle.

Les recherches décrites, s'étendant sur les années 1948-1955, ont été faites encore presque exclusivement par des méthodes analytiques classiques. Il est aujourd'hui évident que ces moyens ne permettent l'identification que d'un nombre restreint des multiples composants présents dans un arôme naturel. En plus, certaines fractions jugées peu intéressantes, ou dont le poids était trop petit, n'ont pas été examinées de près. Bien des substances ont ainsi échappé à notre analyse, ce qui explique que, malgré la connaissance des 43 substances anciennes et des 29 nouvelles, l'arôme de cacao n'a pas pu être reconstitué.

Partie expérimentale

Les micro-analyses ont été faites à Genève, dans les laboratoires de recherches de FIRMENICH & CIE. Les F. ne sont pas corrigés.

Notre cacao provenait du Vénézuéla, Rio Caribe sup. (Arriba). Par une succession d'essais, nous avons établi qu'on obtenait les meilleurs arômes en extrayant des fèves de cacao torréfiées, pelées, puis râpées. Si le grain de la fève râpée n'est pas trop fin, l'éther de pétrole n'extrait au

début que du beurre de cacao. Ce n'est que lorsque 80% du beurre ont été enlevés que l'extrait commence à sentir le cacao. Au-dessus de 90% seulement, cette odeur devient forte et le beurre contient une notable quantité d'arôme (1^{re} extraction, v. tableau I).

Les deux parties solubles dans l'alcool, A et B, ont été traitées séparément, suivant les tableaux II et III. Seules les fractions encadrées possédaient une odeur et un goût intéressants. Les autres n'ont pas été traitées. D'emblée, on a remarqué que les fractions provenant du soluble B étaient bien plus intéressantes que celles provenant du soluble A.

Analyse du soluble A. - Préséparation suivant le tableau II. Pour identifier les composants phénoliques de la fraction *Aa*, nous avons utilisé la chromatographie sur papier selon RAYBURN

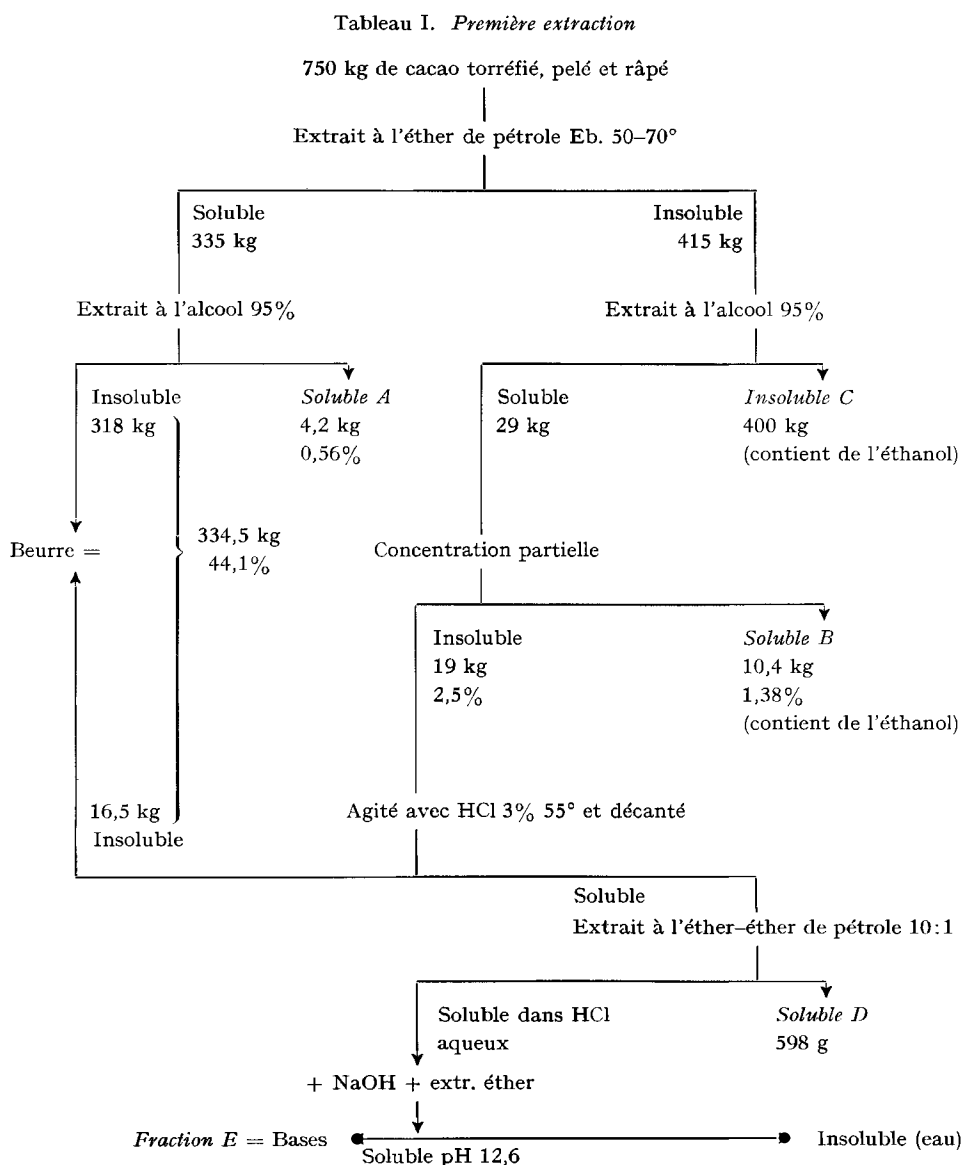


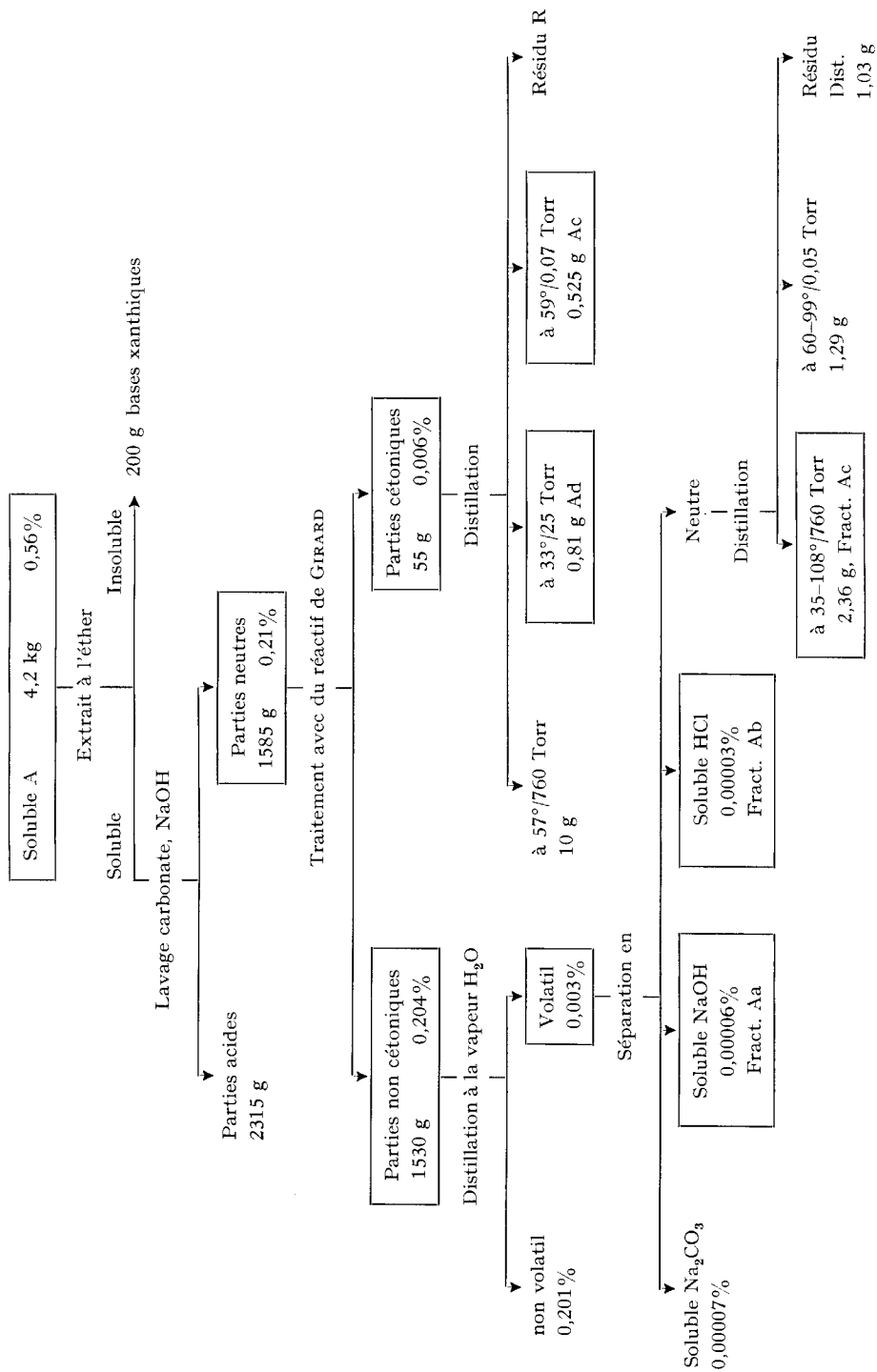
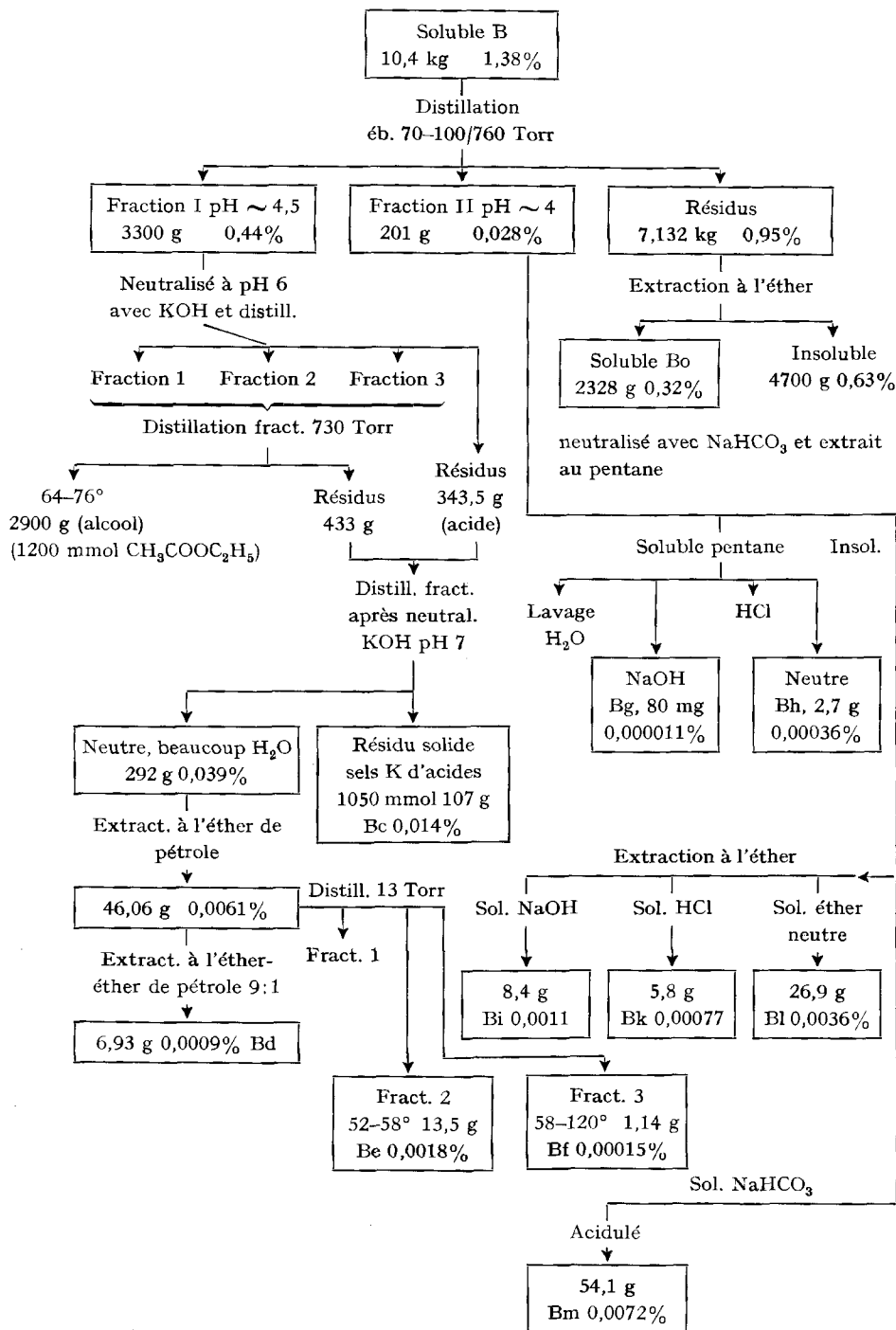
Tableau II. *Préparation du soluble A*

Tableau III. *Préparation du soluble B*



et al. [7]. En copulant le mélange des phénols avec de la *p*-nitroaniline diazotée, on a obtenu un mélange de colorants, dans lequel on a isolé les dérivés des *phénol*, *crésol*, *p*-*éthylphénol*, *galaïacol* et *eugénol*. L'identification n'a été obtenue que par comparaison avec des taches de produits synthétiques et doit donc être confirmée par une autre méthode (voir p. 1588).

La fraction *Ab* contenait les bases et avait une odeur de noisette. A l'époque, nous n'avions pas assez de produit pour tenter avec succès une identification. Celle-ci a pu être effectuée avec la fraction *C* (voir plus loin).

La fraction *Ac* a été traitée 1½ h au reflux avec 1,5 g d'anhydride phtalique dans 30 ml de benzène. Le produit de réaction a été séparé en parties acides et parties neutres. Les premières ont été saponifiées par 2 h de reflux avec 10 ml de NaOH 5%. Après extraction des parties neutres à l'éther, on a obtenu 30 mg d'une huile à odeur de citron, qui passait entre 90–100°/11 Torr. Cette fraction a été mise en contact avec 50 mg de phénylisocyanate dans 1 ml d'éther de pétrole, pendant 24 h à température ordinaire. On a enlevé par filtration 5 mg de cristaux de F. 230–236° (diphénylurée). Le filtrat a été évaporé à sec, et le résidu, cristallisé dans un mélange d'éthanol-eau, puis dans l'éther de pétrole; 10 mg, F. 121–123°. En mélange avec l'allopphanate de *géranyle*, le F. ne subissait pas d'abaissement. Les parties neutres (1,6 g) ont été saponifiées avec 1 g de NaOH dans 20 ml d'eau pendant 4 h à ébullition. On a ajouté de l'eau et extrait à l'éther, etc. Les parties neutres ont été distillées: Eb. 80–110°/11 Torr (743 mg). La solution alcaline a été acidulée et les acides ont été extraits à l'éther dans un KUTSCHER-STEUDEL, puis distillés: Eb. 50–70° (30 mg) et 130–145° (77 mg)/11 Torr. Les parties neutres ont été chromatographiées sur 15 g d'Al₂O₃ WOELM, activité I; avec de l'éther on a élué 182 mg d'une fraction distillant sous 11 Torr entre 80–100°; $n_D^{22} = 1,5100$; odeur de rose. L'oxydation par Na₂Cr₂O₇/H₂SO₄ a donné de l'acide phénylacétique, F. 75–76°. Pas d'abaissement du F. du mélange avec de l'acide authentique. L'alcool de l'ester de départ est donc l'alcool *phényléthyl*ique et l'ester, d'après le point d'ébullition (108°/13 Torr), probablement l'acétate de cet alcool. La fraction acide, Eb. 130–145°/11 Torr (77 mg), a été dissoute dans l'éther et extraite au NaHCO₃. Après acidulation de la solution aqueuse, on a obtenu 70 mg d'acide *phénylacétique*, F. 73–75°, identifié par F. du mélange avec de l'acide authentique. Le produit original étant neutre, il devait s'agir d'après l'Eb., d'un ester inférieur, *méthyl*ique ou *éthyl*ique.

La fraction *Ad* (0,81 g) a été traitée avec une solution acide de dinitro-2,4-phénylhydrazine/H₂SO₄. Il s'est formé tout de suite un précipité (7 mg). Après cristallisation dans CHCl₃/C₂H₅OH: F. 235–236°. En mélange avec le dérivé analogue de l'aldéhyde benzoïque, le F. n'est pas abaissé.

La fraction *Ae* a été redistillée sous 11 Torr dans une colonne CRAIG: 1) 70–80°, 200 mg; 2) 80–101°, 180 mg; puis sans colonne: 3) 90°, 10 mg, et 4) 100°, 90 mg. La fraction 1) a été traitée au bain-marie avec une solution de 100 mg de semicarbazide-HCl et 150 mg d'acétate de sodium crist. dans 1 ml d'eau. Le précipité a été filtré et lavé à l'éther de pétrole. On a obtenu 171 mg de cristaux, F. 150–175°, et des eaux-mères. Après cristallisation dans le méthanol, les cristaux fondaient entre 187–190° et n'abaisaient pas le F. de la semicarbazone de l'acétophénone. Spectres UV. identiques: λ_{max} 2,71 μ , log $\epsilon = 3,93$, $c = 9,5$ g/l, éthanol. La semicarbazone a été scindée par l'acide phtalique, et la cétone, transformée en dinitro-2,4-phénylhydrazone: F. 239–242°. F. du produit synthétique: 245–248°. Mélange avec la dinitro-2,4-phénylhydrazone de l'acétophénone: F. 242–245°.

Les résidus R ont été distillés deux fois. On a finalement obtenu 45 mg, Eb. $\sim 170^\circ/0,1$ Torr, crist. F. 36–40°. Purification par chromatographie sur Al₂O₃; élution par éther de pétrole; cristallisé trois fois dans l'éthanol: F. 47°.

C₁₇H₂₄O Calc. C 80,24 H 13,47% Tr. C 80,05 H 13,69%

Ce produit a donné facilement une semicarbazone F. 120–122°.

C₁₈H₂₇ON₃ Calc. C 69,4 H 11,97 N 13,49% Tr. C 69,34 H 11,96 N 13,48%

Identifiés comme *heptadécane-2* et sa *semicarbazone*.

Analyse du soluble B. – Préséparation suivant tableau III. – La fraction *Bc* a été dissoute dans de l'eau et extraite à l'éther. La solution aqueuse des sels a ensuite été acidulée et extraite à l'éther en continu. L'extrait a été distillé sous 760 Torr: 1) Eb. $\leq 95^\circ$, 5,3 g; 2) Eb. 95–104°, 12,5 g; 3) Eb. 104–117°, 37 g; 4) résidu. Les trois fractions contenaient 50 g de CH₃COOH (0,0056%), et peu d'acétate d'éthyle. Le résidu a été estérifié avec du CH₂N₂ et distillé: 1) Eb. $\leq 150^\circ/760$ Torr, 1 g; 2) Eb. 80–180°/11 Torr, 600 mg. Les esters des deux fractions ont été transformés en hydro-

oxamates potassiques et analysés par chromatographie sur papier suivant FINK & FINK [8]. Au moyen des Rf, on a pu identifier dans la fraction 1) les *acides acétique, butyrique et valérianique*, et dans la fraction 2), les *acides malonique et succinique*.

La fraction *Bd* a été distillée. La fraction de cœur distillait sous 15 Torr à 60° (2,2 g). $n_D^{25} = 1,4194$. Eb. 148°/745 Torr. L'hypiodite de sodium donne de l'iodoforme. La liqueur de FEHLING est réduite et produit une odeur de diacétyl. Il s'agit donc probablement de l'*acétoïne*.

8,1 g de la fraction *Be* ont été saponifiés par ébullition de 15 h avec 15 g de NaOH dans 150 ml de H₂O. La solution alcaline a été extraite à l'éther et les produits neutres ont été distillés: 1676 mg, Eb. 46–78°/760 Torr; identifié comme de l'éthanol. Par acidulation et extraction à l'éther de la solution alcaline, on a isolé 7 g de parties acides. En estérifiant par 30 ml de méthanol et 1 ml de H₂SO₄ conc., on n'a obtenu après séparation que 150 mg de parties neutres, à côté de 6,5 g d'acides non estérifiés. La distillation des premières donne une fraction d'ester: Eb. 150–155°/760 Torr, 110 mg. Après saponification avec 5 ml de NaOH 10%, pendant 2 h à ébullition, on a isolé 78 mg d'acide caproïque distillant sous 11 Torr entre 105–110°. En traitant ce dernier par 200 mg de bromure de *p*-bromophénacyle dans 5 ml d'éthanol plus 1 goutte de H₂SO₄ 1N, on a obtenu après ébullition de 2 h, filtration et recristallisation dans alcool/eau, le dérivé de l'*acide caproïque*, F. 62–64°, qui ne donnait pas d'abaissement du F. en mélange avec le produit authentique. L'acide était présent sous forme de son ester éthylique, qui pourrait être un artéfact dû à l'extraction à l'éthanol, comme d'ailleurs tous les esters éthyliques trouvés dans cette analyse.

Les 6,5 g de parties acides récupérées ont été estérifiées par du diazométhane; ester Eb. 130–135°/760 Torr, 5,15 g; pas de réaction avec la dinitro-2,4-phénylhydrazine; coloration violette avec le xanthogénate et le molybdate d'ammonium, indiquant des groupes OH. L'acide libre donne un ester *p*-bromophénacyle, F. 112–114°, identique à celui de l'*acide lactique*.

La fraction *Bf* a été traitée par 1 g de réactif T de GIRARD dans 10 ml d'éthanol et 1 ml de CH₃COOH pur. Les parties cétoniques (60 mg) ont été séparées par distillation en 2 fractions: 1) 50–70°/12 Torr; 2) 70–120°/12 Torr. La première a donné une dinitro-2,4-phénylhydrazone rouge-orange, et la seconde, une rouge-brun foncé. De la première, on a pu isoler le dérivé de l'*acétophénone*, F. 245°; la seconde n'a pas livré de dérivé pur.

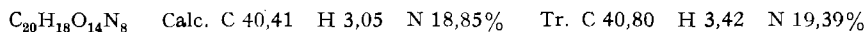
Les parties non cétoniques (493 mg) ont été fractionnées. Les fractions distillant sous 12 Torr entre 94–100° (265 mg) avaient une odeur de phénylacétate d'éthyle. Après saponification avec 5 ml de NaOH aqueux 5% au reflux pendant 2 h, on a enlevé les parties neutres par extraction à l'éther. Odeur de citronellol (16 mg). Les parties acides ont été acidulées, extraites à l'éther, l'extrait éthéré a été dissous dans l'hydrogencarbonate, et cette solution, acidulée; l'extraction fournit des cristaux; recristallisés dans de l'eau, F. 73–75°. Identifié par F. et F. du mélange comme *acide phénylacétique*, 105 mg. Dans les fractions distillant entre 75–80°/12 Torr, on a trouvé une trace d'un produit à odeur de phénol, soluble dans NaOH, mais insoluble dans NaHCO₃. Le produit de départ était donc probablement de l'*acétate de phényle*.

La fraction *Bg* a été lavée et séparée une seconde fois avec H₂O, Na₂CO₃ et NaOH. 57 mg se dissolvaient dans le carbonate; Eb. 70°/11 Torr; dérivé *p*-phényl-phénacyle F. 64–65° après 6 cristallisations dans éthanol/eau; 20 mg. En mélange avec le même dérivé de l'*acide n-valérianique*, F. 63–65°.

Dans la fraction *Bh* a été trouvé du *phénylacétate d'éthyle*, identifié comme indiqué plus haut.

Dans les fractions *Bi*, *Bl* et *Bm*, on a identifié les substances déjà trouvées dans les fractions précédentes, soit les *acides acétique, butyrique, valérianique, succinique et malonique*. La fraction *Bh* a donné une base: Eb. 60–77°/30 Torr; $n_D^{25} = 1,4952$; 30 mg. Picrate après six cristallisations: 172–174°; F. du mélange avec du picrate de diméthyl-2,6-pyrazine, inchangé.

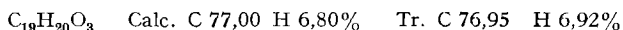
La fraction *Bo* (2328 g) a été distillée à la vapeur d'eau et les produits volatils (22,9 g) ont été extraits à l'éther en continu. L'extrait a été lavé à l'eau pour enlever de petites quantités d'acides (1,9 g) *acétique, succinique et lactique* plus 30 mg d'une base. Cette dernière, extraite des eaux après adjonction de NaOH, puis *via* HCl dilué et une nouvelle alcalinisation, suivie d'une distillation, donna Eb. 65–70°/11 Torr. Picrate, après 3 cristallisations: 19 mg, F. 186–189°. Mélangé au dipicrate de *tétraméthylpyrazine*: F. 188–190°. Picrate:



L'extrait débarrassé des produits solubles à l'eau, a été successivement lavé aux NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH et HCl aqueux, livrant ainsi des *parties acides, phénoliques, basiques et neutres*.

L'extrait à l'hydrogénocarbonate, acidulé, a fourni 3,85 g d'acides qui ont été distillés sous 13 Torr; fractions 1) 30–78°, 790 mg; 2) 78–110°, 255 mg; 3) 110–140°, 452 mg.

139 mg de 1, chromatographiés sur Célite tamponnée aux phosphates (9 K₂HPO₄ 2 M + 1 KH₂PO₄ 2 M, pH 7,6) ont donné, par élution au CHCl₃/butanol, un tiers d'acide butyrique et deux tiers d'acides valérianique et α -méthylbutyrique. Le reste de la fraction 1) a été estérifié par le diazométhane et distillé sous 760 Torr. La fraction distillant entre 90–98°, 179 mg, $n_D^{20} = 1,385$, a été saponifiée, et les acides ont été distillés: Eb. 55–65°/12 Torr; 62 mg. Analysé par chromatographie sur papier comme hydroxamate [8]: Rf identique à celui du dérivé de l'acide α -méthylbutyrique. Préparé l'ester *p*-phénylphénacyle; après cristallisations dans un mélange alcool/eau et une cristallisation dans l'éther de pétrole, F. 74–76°.

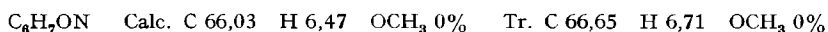


Le mélange avec le même dérivé de l'acide isovalérianique (F. 72–74°), commençait déjà à fondre à 61°; avec celui de l'acide *d,l*- α -méthylbutyrique, il y a eu un abaissement du F. de 3° seulement. [α]_D²⁰ = –6,6°²).

Les fractions 2 et 3 ont été réunies et estérifiées par le diazométhane. Les esters, débarrassés des acides par NaOH, ont été distillés plusieurs fois dans une colonne de CRAIG, sous 15 Torr: 1) 50°; 119 mg; $n_D^{20} = 1,441$; 2) 50–60°, 186 mg, $n_D^{20} = 1,482$; 3) 60–65°, 134 mg, $n_D^{20} = 1,474$. Odeur de phénylacétate de méthyle. 4) 65°, 141 mg, $n_D^{20} = 1,4765$; 5) 65–67°, 82 mg, $n_D^{20} = 1,4853$; 6) 67–77°, 122 mg; 7) 110–140°, 25 mg. Odeur de cannelle. Toutes les fractions ont été saponifiées. Outre les acides déjà rencontrés, on a pu isoler de la fraction 3, l'acide *anisique*, après cristallisation et sublimation F. 186–187° (chauffé rapidement); pas d'abaissement du F. en mélange avec de l'acide authentique.

L'extrait à la soude caustique, acidulé et extrait à l'éther, a été distillé: 1) Eb. 70–140°/11 Torr, 270 mg; 2) Eb. 80–120°/0,1 Torr, 865 mg. La fraction 1 a été chromatographiée sur Al₂O₃. Seul l'éluat éther-éther de pétrole (50 mg) consistait, selon les spectres d'absorption UV., en un mélange de phénols. Par chromatographie sur papier selon RAYBURN *et al.* [7], on a pu identifier environ 10% d'eugénol, zone jaune, 10% de *gaïacol* et *crésol*, zone violette, 50% de *phénol*, zone rose, 10% de *crésol*, zone rouge-violette, et 20% de *phénols substitués en para*. Ce résultat a été confirmé par une chromatographie en phase vapeur³⁾ sur colonne d'apiézon (phase stationnaire), à 205° et sous 200 Torr. Mais les quantités différaient: phénol 27%, crésol 30%, *gaïacol* 6%, *crésol* 8%, *p*-éthylphénol 13%, eugénol 10%.

Les parties neutres (8 g) ont été distillées sous 0,02 Torr: 1) $\leq 50^\circ$, 3,08 g; 2) 50–90°, 1,29 g; 3) 90–110°, 2,97 g; résidu 0,5 g. La fraction 1 a été traitée par 3 g de réactif T de GIRARD dans 30 ml d'éthanol et 3 ml de CH₃COOH. Après le traitement habituel, on a isolé 100 mg de cétones qu'on a fractionnés par distillation sous 13 Torr, Eb.: 1) 70–80°, 12 mg, odeur d'aldéhyde benzoinique; 2) 80–105°, 21 mg; 3) 105–110°, 68 mg, solide. Par cristallisation dans l'éther de pétrole, on a obtenu des cristaux F. 88–89°. Le nitrate d'argent ammoniacal est réduit déjà à froid. En mélange avec l'acétyl-2-pyrrole (F. 90°) F. 88–90°.



Semicarbazone: F. 196–198°. Fort abaissement de F. avec la semicarbazone de l'acétophénone; pas d'abaissement avec la semicarbazone de l'acétyl-2-pyrrole.

Les parties non cétoniques de la fraction 1 ci-dessus, ont été distillées dans une colonne CRAIG: Eb. 12 Torr: 1) 80–100°, 75 mg, $n_D^{20} = 1,454$; 2) 105–110°, 1750 mg, $n_D^{20} = 1,469$. Les deux fractions ont été saponifiées séparément avec 25 ml de NaOH 4% pendant 2 h, puis divisées en parties acides (350 et 906 mg), parties solubles à l'eau (200 et 450 mg) et parties neutres (193 et 286 mg). Les parties solubles à l'eau contenaient surtout de l'éthanol, identifié par oxydation chromique en aldéhyde acétique, et dont la dinitro-2,4-phénylhydrazone fondait à 146–147°. Les

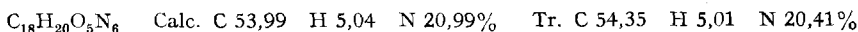
²⁾ ASAHINA & SHIMIDZU [9] indiquent pour l'acide (+)- α -méthylbutyrique [α]_D²⁰ = +19,33°.

³⁾ Cette analyse a été exécutée par l'inventeur de la chromatographie en phase vapeur, le Dr A. J. P. MARTIN lui-même, en 1955. C'était la première analyse de ce genre pratiquée dans l'analyse de l'arôme du cacao, et nous tenons à remercier vivement le Dr A. J. P. MARTIN de son aide précieuse.

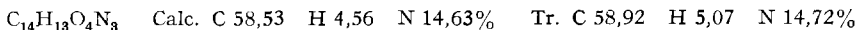
acides étaient donc présents sous forme d'esters éthyliques. Les parties acides de la première fraction contenaient 310 mg d'acide succinique, celles de la seconde, 75 mg d'acide acétique, 630 mg d'acide phénylacétique et 200 mg d'acide succinique. Les alcools supérieurs étaient donc présents sous forme d'acétates. Les parties neutres des deux fractions contenaient les mêmes produits. 286 mg (deuxième fraction) ont été chauffés 1 h à 150° avec 286 mg d'anhydride phtalique. Après séparation en parties phtalisées et non phtalisées, on a distillé ces dernières: Eb. 60–130°/13 Torr. Par chromatographie sur Al_2O_3 , on a pu séparer 97 mg d'un éluat éther-éther de pétrole, distillant à 90°/11 Torr, $n_D^{20} = 1,4571$, odeur de linalol. Phényluréthane: F. 62–65°; en mélange avec le dérivé du produit authentique, F. 63–65°. Nous avons donc isolé au moins 100 mg d'acétate de linalyle. Le produit phtalisé a été saponifié et distillé: Eb. 80–90°/11 Torr, 145 mg, $n_D^{22} = 1,5213$, odeur de rose. Dinitro-3,5-benzoate: F. 106–107°. En mélange avec le même dérivé de l'alcool phényléthylique, pas de changement du F. On était donc en présence de l'acétate de l'alcool phényléthylique.

La fraction soluble D (tableau I, 598 g) a été distillée: 1) Eb. $\leq 100^\circ/760$ Torr; 2) $\leq 90^\circ/12$ Torr; 3) $\leq 100^\circ/0,1$ Torr; 4) résidu. Dans les fractions 1 et 2 on a trouvé des substances déjà rencontrées. Dans la fraction 3, on a identifié une substance nouvelle dans les parties acides extraites des parties neutres par lavage à la soude caustique diluée. Après acidulation et extraction à l'éther, ce dernier a d'abord été lavé au $NaHCO_3$, puis au Na_2CO_3 aqueux. Cette dernière liqueur a été acidulée par H_2SO_4 dilué, puis extraite à l'éther, et l'extrait, distillé. La deuxième fraction, Eb. 100°/14 Torr (206 mg), cristallisait. Après deux cristallisations dans un mélange éther-éther de pétrole, F. 165°, sans changement en mélange avec du maltol. UV.: λ_{max} 280 m μ , $\log \epsilon = 3,9$, λ_{min} 240 m μ , $\log \epsilon = 3,4$ (éthanol). Les spectres d'absorption UV. et IR. étaient identiques à ceux du maltol.

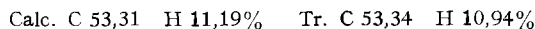
La fraction E (tableau I) a été traitée de la façon suivante: l'éther d'extraction a été concentré, ce qui provoqua une précipitation de théobromine. Après filtration, on a acidulé l'éther par HCl gazeux, ce qui provoqua une nouvelle précipitation de théobromine, sous forme de chlorhydrate. Après filtration, on a saturé l'éther par HCl, ce qui provoqua la formation d'une couche huileuse (20 g) qu'on a stabilisée par l'adjonction d'une solution d'acétate de sodium. Après alcalinisation de cette huile, les bases ont été extraites en continu par l'éther. Après avoir laissé séjourner l'extrait étheré une nuit à froid, on a encore pu enlever 2,7 g de théobromine. Le filtrat a été concentré et distillé: 1) Eb. 35–40°/760 Torr (éther et bases volatiles); 2) Eb. 50–99°/760 Torr, 13,7 g (eau et bases volatiles); 3) Eb. 60–88°/15 Torr, 1,215 g. Dans les fr. 1 et 2 on a pu révéler, au moyen de la chromatographie sur papier [10], la présence de deux bases aliphatiques avec 4 et 5 atomes de carbone. De la fraction I, il a été isolé 31 mg d'un chlorhydrate, identifié comme *n*-butylamine-HCl. La fraction 2 contenait comme base surtout de l'isoamylamine: chlorhydrate, cristallisé deux fois dans l'acétone, F. 210–214°; F. du mélange avec un échantillon authentique, sans abaissement. La fr. 3 a été refractionnée dans une colonne CRAIG sous 12 Torr: fr. 3a, 76–78°, 210 mg; fr. 3b, 78–79°, 645 mg. Dans la fr. 1, nous avons pu en outre identifier à l'aide du dipicrate (F. 187–190°) et du mono-picronolate (F. 170–175°), la tétraméthyl-2,3,5,6-pyrazine (F. 78–80° sublimé). Picronolate:



190 mg de la fr. 3b ont été mis en réaction avec 500 mg de dinitro-2,4-fluorobenzène suivant JURISZ *et al.* [11]. Le produit de réaction a été évaporé à sec et séparé en parties solubles dans de l'éther (partie A) et parties solubles dans du $NaHCO_3$ 2% (partie B). De la partie A, après chromatographie sur Al_2O_3 (WOELM, activité I) on a isolé le dérivé dinitro-2,4-phényléthyl de la β -phényléthylamine, F. 151–152°; pas de dépression du F. du mélange avec un dérivé authentique:



De la partie B, après extraction en continu, on a séparé 30 mg d'un liquide, Eb. 75–80°/11 Torr, $n_D^{20} = 1,4279$, donnant par oxydation au tétraacétate de Pb uniquement de l'acétaldéhyde (ni aldéhyde formique, ni acétone) et possédant la formule brute $C_4H_{10}O_2$: il s'agit donc du dihydroxy-2,3-butane.



SUMMARY

Cacao flavour has been extracted from the beans and analysed by classical methods. 29 new components have been isolated.

Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris
FIRMENICH & CIE, Laboratoires de Recherches, Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] 10^e communication; *Helv.* **47**, 1215 (1964).
 [2a] J. S. BAINBRIDGE & S. H. DAVIES, *J. chem. Soc.* **101**, 2209 (1912); GILDEMEISTER & HOFFMANN, *Die ätherischen Öle*, 4^e éd., Vol. VI, 8.
 [2b] H. SCHMALFUSS & H. BARTMEYER, *Z. Untersuch. Lebensm.* **63**, 283 (1932).
 [2c] A. STEINMANN, *Z. Untersuch. Lebensm.* **69**, 479 (1935).
 [3] W. MOHR, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **60**, 661 (1958).
 [4] S. D. BAILEY, D. G. MITCHELL, M. L. BAZINET & C. WEURMAN, *J. Food Sci.* **27**, 165 (1962).
 [5] A. H. M. VAN ELZAKKER & H. J. VAN ZUTPHEN, *Z. Lebensm. Untersuch. u. Forsch.* **115**, 222 (1961).
 [6] V. C. QUESNEL & J. B. ROBERTS, *Nature* **199**, 605 (1963).
 [7] C. H. RAYBURN, W. R. HARLAN & H. R. HANMER, *Analyt. Chemistry* **25**, 1419 (1953).
 [8] K. FINK & R. M. FINK, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.* **70**, 654 (1949); *Chem. Abstr.* **43**, 5695i (1949).
 [9] Y. ASAHINA & T. SHIMIDZU, *Chem. Zbl.* **1922 I**, 976.
 [10] J. M. BREMNER & R. H. KENTEN, *Biochem. J.* **49**, 651 (1951); *Chem. Abstr.* **46**, 1085b (1952).
 [11] M. JUTISZ, M. PRIVAT DE GARILHE, M. SUQUET & CL. FROMAGEOT, *Bull. Soc. Chim. biol.* **36**, 117 (1954); *Chem. Abstr.* **48**, 10494h (1954).

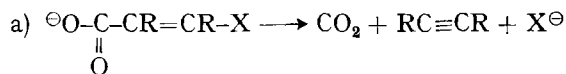
170. Die solvolytische Decarboxylierung von α, β -ungesättigten β -Halogensäuren

Fragmentierungsreaktionen, 9. Mitteilung

von C. A. Grob, J. Csapilla und G. Cseh

(24. VI. 64)

Die Decarboxylierung des Anions einer α, β -ungesättigten β -Halogensäure gemäss a) gehört zur Kategorie der heterolytischen Fragmentierungsreaktionen [1]¹⁾. Prozesse dieser Art sind in vereinzelt Fällen beobachtet worden und führen unter Abspaltung von Kohlendioxid und Halogenid-Ion zu einem Acetylen-Derivat.



So liefert das Natriumsalz der *cis*- β -Bromzimtsäure (**1a**)²⁾ bei der Wasserdampfdestillation Phenylacetylen [2]. Ferner werden die Kaliumsalze von *cis*- und *trans*- β -Chlorzimtsäure (**3a**) und (**4a**) in wässriger Lösung bei 120° decarboxyliert, und zwar ersteres rascher [3]. Zudem ist bekannt, dass die Silbersalze der *cis*- und *trans*-

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1601.