

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. L. WHEELER & P. T. WALDEN, Amer. chem. J. 19, 129 (1897); 20, 568 (1898); H. L. WHEELER, P. T. WALDEN & H. F. METCALF, *ibid.* 20, 64 (1898).
- [2] H. J. BARBER, J. chem. Soc. 1943, 101.
- [3] R. SEHRING & W. KONZ, DBP. 949057, Chem. Abstr. 53, 6275h (1959).
- [4] A. PINNER & F. KLEIN, Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 1889 (1877); A. PINNER, «Die Imidoäther», Berlin 1892; S. M. MC. ELVAIN & B. E. TATE, J. Amer. chem. Soc. 73, 2234 (1951); C. L. STEVENS, D. MORROW & J. LAWSON, *ibid.* 77, 2341 (1955).
- [5] R. E. BENSON & T. L. CAIRNS, J. Amer. chem. Soc. 70, 2118 (1948).
- [6] L. RUZICKA, Helv. 4, 478 (1921).
- [7] R. C. O'NEILL & R. J. TULL, USP. 2877 220, Chem. Abstr. 53, 13064d (1959).
- [8] R. HUISGEN, H. BRADE, H. WALZ & I. GLOGGER, Chem. Ber. 90, 1437 (1957).
- [9] M. ROTHE, H. BOENISCH & W. KERN, Makromol. Chem. 67, 90 (1963); H. K. HALL & R. ZBINDEN, J. Amer. chem. Soc. 80, 6428 (1958).
- [10] L. J. BELLAMY, «Ultrarotspektrum und chemische Konstitution», S. 142ff.
- [11] W. Z. HELDT, J. Amer. chem. Soc. 80, 5883 (1958).
- [12] R. L. SHRINER, R. C. FUSON & D. Y. CURTIN, «The Systematic Identification of Organic Compounds», Wiley, New York 1956, p. 226; R. P. SCELIA, S. E. SCHONFELD & L. G. DONARUMA, J. appl. Polymer Sci. 8, 1363 (1964).
- [13] G. REINISCH, Faserforsch. Textiltechn. 13, 555 (1962).
- [14] H. K. HALL JR., M. K. BRANDT & R. M. MASON, J. Amer. chem. Soc. 80, 6424 (1958).
- [15] P. SCHLACK, USP. 2356622, Chem. Abstr. 39, 1420² (1945).
- [16] W. J. BAILEY & R. BARCLAY JR., J. Amer. chem. Soc. 87, 5394 (1959).

196. Sur la composition de l'arôme de café [1]

par R. Viani, F. Müggler-Chavan, D. Reymond et R. H. Egli

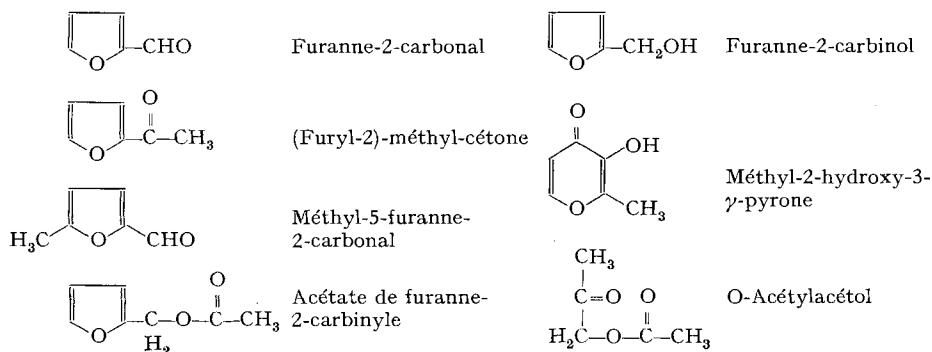
(22 VII 65)

Les recherches systématiques sur la composition de l'arôme de café ont débuté en 1920 par le travail analytique de REICHSTEIN & STAUDINGER [2]. D'autres auteurs ont apporté leur contribution en utilisant des méthodes classiques d'analyse organique (v. les monographies de MONCRIEFF [3] et de LOCKHART [4]). Les techniques de chromatographie en phase gazeuse et de spectrographie de masse ont permis d'allonger la liste des composants du café torréfié (voir résumé de SIVETZ [5]). Enfin, les travaux récents de GAUTSCHI [6], GIANTURCO, GIAMMARINO & PITCHER [7], GIANTURCO & FRIEDEL [8], GIANTURCO, FRIEDEL & GIAMMARINO [9], GIANTURCO, GIAMMARINO, FRIEDEL & FLANAGAN [10] et de RADTKE, SPRINGER, MOHR & HEISS [11] portent à 112 le nombre des substances décelées dans l'arôme de café. Nous avons entrepris depuis quelques années une étude systématique à ce sujet; dans le présent mémoire, nous exposerons nos résultats concernant les composants les plus volatils de l'arôme de café. En plus de l'identification de 34 substances déjà décrites et qui figurent dans la première partie du tableau I, l'utilisation de la chromatographie préparative des gaz sur plusieurs phases stationnaires nous a permis d'identifier quatre corps nouveaux: la *diméthyl-2,3-pyrazine*, la *γ -butyrolactone*, l'*O-acétylacétol* et l'*hexanedione-2,3*.

Tableau I. *Propriétés chromatographiques des substances identifiées par spectrographie IR. dans l'arôme de café*

Substances	Indices de rétention d'après KOVATS [12]			
	SE-30	UCON-LB-550-X	UCON-HB-2000	DEGS
1. Substances retrouvées au cours de notre recherche				
<i>Température</i>	80°	20°	80°	140°
Ethanal [1] à [5], [11]		485		
Formiate de méthyle [1] [5] [11]		545		
Propanal [5]	460	595		
Furanne [5] [10] [11]	485	610		
Propanone [1] à [5], [11]	475	610		
Acétate de méthyle [1] [5] [11]	510	640		
Méthyl-2-propanal [1] [5] [11]	550	650		
Méthyl-2-furanne [1] [5] [10] [11]	595	700		
Butanone [1] [5] [11]	575	710		
Méthanol [1] à [5], [11]	330	685		
Butanedione-2,3 [1] à [5], [11]	565	735		1165
Méthyl-3-butanal [1] [5] [11]	645	750		
Méthyl-2-butanal [2] à [5]	655	755		
Pentanedione-2,3 [2] à [5], [11]	675	830	895	1225
N-méthylpyrrole [2] à [5]		875	970	1340
Indices de rétention d'après KOVATS [12]				
Substances	SE-30	UCON-LB-550-X	UCON-HB-2000	DEGS
<i>Température</i>	120°	140°	80°	140°
Pyrazine [2] à [4]	740	905	1010	1435
Pyridine [2] à [4]	725	915	1045	1435
Butanol-2-one-3 [4]	700	925	1030	1535
Acide acétique [2] à [6]	590	1015		1525
Méthyl-2-pyrazine [2] [3]	800	985	1075	1495
Furanne-2-carbonal [2] à [4], [10]	825	1050	1195	1695
Diméthyl-2,5-pyrazine [2] [3]	855	1065	1145	1545
(Furyl-2)-méthyl-cétone [10]	900	1125	1255	1740
Méthyl-5-furanne-2-carbonal [2] [10]	955	1160	1300	1845
Acétate de furanne-2-carbinyle [4] [10]	970	1160	1295	1765
Furanne-2-carbinol [2] à [4], [10]	895	1175	1370	1825
Hydroxyacétone [2]		910		
Acide propionique [6]	695	1100		1620
Acide isovalérianique [2] à [4], [6]	875			1735
B. Méthyl-2-tétrahydrofurannone-3 [9]	760	960	1065	1500
<i>Température</i>	180°	150°		160°
Phénol [2] à [4]	970	1430		2195
Guaïacol [2] [3]	1075	1355		2175
Acétyl-2-pyrrole [10]	1050			2265
<i>Température</i>	180°			180°
Méthyl-2-hydroxy-3- γ -pyrone [2] [3] [4]	1130			2350
2. Substances nouvelles				
<i>Température</i>	120°	140°	80°	140°
A. Hexanedione-2,3	755	885		
C. Diméthyl-2,3-pyrazine	860	1065	1165	1565
D. O-Acétylacétol	840	1045	1220	1695
E. γ -Butyrolactone	895	1150	1305	1915

Formules développées de quelques substances isolées du café



Le tableau I donne les indices chromatographiques selon KOVATS [12] des substances identifiées par nous dans les fractions les plus volatiles de l'arôme de café. Nous avons décelé entre autres la *méthyl-2-tétrahydrofurannone-3* dont la présence a été signalée en 1964 par GIANTURCO [9]; l'utilisation de la spectrographie de masse à haute résolution permet d'expliquer la fragmentation de cette dernière substance selon le schéma de la figure 1 et d'apporter ainsi un complément d'information sur ce composant.

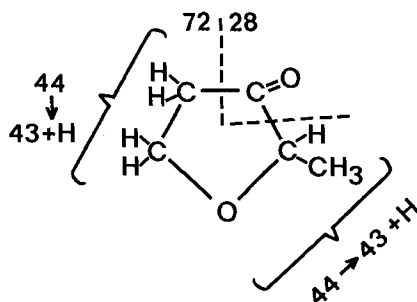


Fig. 1. Fragmentation de la méthyl-2-tétrahydrofurannone-3 dans le spectrographe de masse

Nous tenons à exprimer ici notre vive reconnaissance à Monsieur le Professeur B. P. SUSZ et à Monsieur A. BUCHS, Dr ès sc., lab. de Chimie physique de l'Université de Genève, pour la prise de certains spectres dans leur laboratoire. Notre gratitude va également à Monsieur W. A. WOLSTENHOLME, ASSOC. ELECTRICAL INDUSTRIES, Manchester, pour la détermination d'un spectre de masse à haute résolution.

Partie expérimentale

Les spectres de masse ont été déterminés au Centre de spectrographie de masse de l'Université de Genève et dans les laboratoires de l'ASSOCIATED ELECTRICAL INDUSTRIES. Certains spectres IR. ont été déterminés au Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Genève. Les microanalyses ont été faites à Genève par le Dr K. EDER, laboratoire de microanalyse de l'École de Chimie (Université).

Chromatographie en phase gazeuse. – Nous avons utilisé des colonnes analytiques avec détecteur à ionisation de flamme et des colonnes préparatives avec détecteur à conductivité thermique (appareil Aerograph A 700). Les colonnes et phases stationnaires suivantes ont été mises en œuvre:

SE: colonne préparative de 6 m contenant du Chromosorb P (60–80 mesh) chargé de 30% de silicone SE-30, utilisée entre 90 et 180° sous un débit d'hélium de 150 ml/min.

DEGS: colonne préparative de 3 m contenant du Chromosorb P (60–80 mesh) chargé de 30% de succinate de diéthylèneglycol utilisée entre 140 et 180° sous un débit d'hélium de 100 ml/min.

UCON-LB-550-X: a) colonne microcapillaire PERKIN-ELMER de 50 m contenant la phase mentionnée, et utilisée à 20° sous un débit d'azote de 1 ml/min. – b) colonne conventionnelle analytique de 5 m contenant de l'Embacel (60–100 mesh lavée à l'acide MAY & BAKER), chargé de 20% de phase stationnaire, utilisée à 140° sous un débit d'azote de 50 ml/min.

UCON-HB-2000: colonne microcapillaire PERKIN-ELMER utilisée à 80° sous un débit d'azote de 1 ml/min.

Pour caractériser les *fractions chromatographiques*, nous utiliserons le système proposé par KOVATS [12]; la fraction *DEGS 1500* désignera donc les substances collectées à la sortie d'une colonne préparative DEGS et présentant à la température d'utilisation un indice de rétention de 1500.

Isolement du complexe aromatique de café. – «*Arôme très volatil*». Pour l'entraînement des composants très volatils, 50 kg de distillat provenant de l'entraînement à la vapeur d'eau de 200 kg de café rôti brésilien sont traités dans un récipient à double manteau pendant 10 h par un courant d'azote (débit 2 l/min) à une température extérieure de 70°. L'eau entraînée est condensée dans un premier réfrigérant à +10° et l'«*arôme très volatil*» est recueilli dans des pièges à –70°; on obtient 3 ml de liquide jaune-clair.

Arome entraînable à la vapeur d'eau. 150 kg de distillat provenant de l'entraînement à la vapeur d'eau de 650 kg de café rôti brésilien ont été extraits à contre-courant par du dichlorométhane. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, le solvant est évaporé à travers une colonne d'anneaux de RASCHIG. La distillation fractionnée grossière sous 12 Torr dans une allonge de CLAISEN fournit 9 fractions passant entre 40 et 120°. Dans ce mémoire, seule la fraction 40–60°/12 Torr, d'un poids de 10 g, sera considérée.

Identification des substances nouvelles et de la méthyl-2-tétrahydrofurannone-3.

A. *Hexanedione-2,3*. L'«*arôme très volatil*» a été chromatographié sur une colonne préparative SE. Des 14 pics obtenus, la fraction SE 755 (à 90°), purifiée à nouveau sur la même colonne, a donné 2 mg d'un constituant principal, ce qui a permis d'en déterminer le spectre IR. dans une cellule à gaz de 10 cm de longueur sur l'appareil Infracord PERKIN-ELMER et de préparer 1 mg d'une *dinitro-2,4-phénylhydrazone*; ce dérivé, purifié par chromatographie sur couche mince, présente dans l'UV. un maximum d'absorption à 355 nm en solution chloroformique et à 505 nm en solution éthanolique alcaline: ces caractéristiques correspondent à celles qui sont données par JONES & HANCOCK [13] pour les monohydrzones d' α -dicétones aliphatiques. Dans l'IR., la forte absorption à 1720 cm^{-1} des groupes carbonyle de la dicéto, ainsi que les autres bandes, correspondent à celles de l'hexanedione-2,3, synthétisée selon DERMER [14].

B. *Méthyl-2-tétrahydrofurannone-3*. 10 g de la fraction de distillation de l'arôme entraînable à la vapeur d'eau passant sous 12 Torr entre 40 et 60° ont été chromatographiés par fractions de

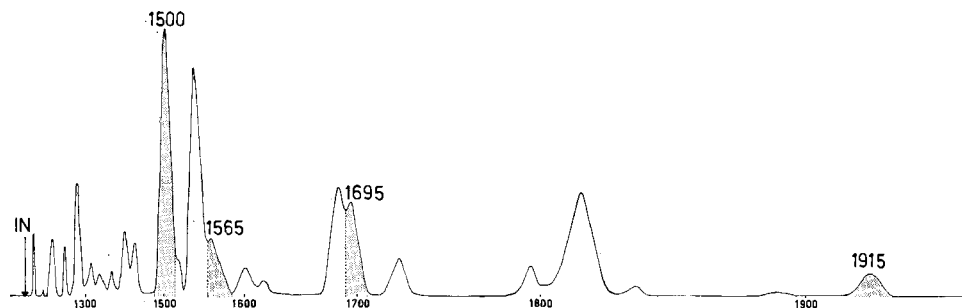


Fig. 2. Chromatogramme sur colonne préparative DEGS à 140°
Injection de 250 μl ; vitesse de déroulement du papier: 50 cm/h

0,25 ml sur une colonne préparative DEGS à 140°. Un chromatogramme est reproduit dans la fig. 2; les pics ombrés qui ont été collectés dans les pièges froids contiennent les substances B, C, D et E.

La fraction brute DEGS 1500 a été passée deux fois sur colonne SE. On a ainsi séparé le constituant B (SE 760) de la méthyl-2-pyrazine (SE 785) qui l'accompagnait; la fraction SE 760 pesait environ 20 mg. Le spectre IR. de B, déterminé sur film liquide (fig. 3), présente deux bandes caractéristiques à 1759 cm^{-1} (carbonyle sous contrainte), et 1068 cm^{-1} (éther cyclique); il est identique à celui que GIANTURCO *et al.* [9] viennent de publier pour la méthyl-2-tétrahydrofurannone-3. La dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 177° (platine chauffante de KOFLER) de la substance B présente un indice de réfraction relatif à la dinitrophénylhydrazone de l'acétone de 0,44 sur couche mince de silice (silice + amidon MACHEREY & NAGEL) dans le solvant CCl_4 -hexane-acétate d'éthyle (100:20:15 vol.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_4$ Calc. C 47,15 H 4,30 N 19,99% Tr. C 47,42 H 4,47 N 20,19%

Tableau II. *Spectre de masse de la méthyl-2-tétrahydrofurannone-3*

<i>m/e</i>	Abondance en % (ATLAS CH4)	Masse mesurée à haute résolution (AEI-MS-9)	Formule du fragment
100 (ion mol.)	26	100,0525	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2^+$
78	6		
72	37	72,0577	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+$
55	6		
51,8	métastable (100–28)		
45	19		
44	31	a) 43,9898 b) 44,0262*)	CO_2^+ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$
43	100	a) 43,0183*) b) 43,0547	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ C_3H_7^+
42	16		
41	5		
39	5		
31	9		
29	31	a) 29,0026*) b) 29,0389	CHO^+ C_2H_5^+
28	43		
27	19		
26	6		
15	13		
14	7		

*) Fragment le plus important dans le doublet.

Le spectre de masse de B a été déterminé à l'aide des appareils ATLAS CH4 et ASSOCIATED ELECTRICAL INDUSTRIES MS-9 (énergie de bombardement: 70 eV); le schéma de fragmentation (fig. 1) fait état des résultats mentionnés dans le tableau II.

C. *Diméthyl-2,3-pyrazine*. La fraction DEGS 1565 obtenue à partir du chromatogramme de la figure 2 a été séparée par passages sur colonnes SE et DEGS en un constituant C (SE 860) et la diméthyl-2,5-pyrazine (SE 855/DEGS 1545). Le spectre de masse déterminé sur le mélange DEGS 1565 a donné les informations qui sont groupées dans le tableau III. Les propriétés spectrographiques du constituant C (à 272 nm, $\log \epsilon = 3,83$, dans l'eau; spectre IR.: bandes communes à celles des pyrazines substituées, à 1536 cm^{-1} , voisines de 1400 cm^{-1} et de 1165 cm^{-1} (voir fig. 4)) sont identiques à celles de la diméthyl-2,3-pyrazine synthétisée selon ISHIGURO & MATSUMURA [15].

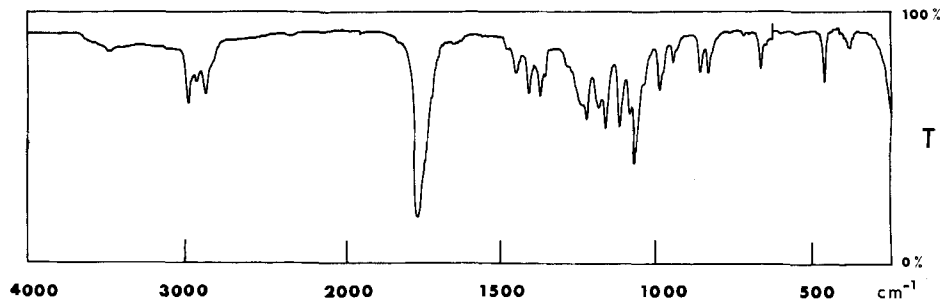


Fig. 3. Spectre infra-rouge de la méthyl-2-tétrahydrofurannone-3

Tableau III. Spectre de masse du mélange des diméthyl-(2,3)- et -(2,5)-pyrazines
(abondances des fragments en %)

Appareil ATLAS CH4, énergie de bombardement de 70 eV

<i>m/e</i>	108 (ion mol.)	81	67	42	40	39
%, dérivé 2,5	100	14	2	108	38	35
%, dérivés 2,5+2,3	100	8	21	78	30	32

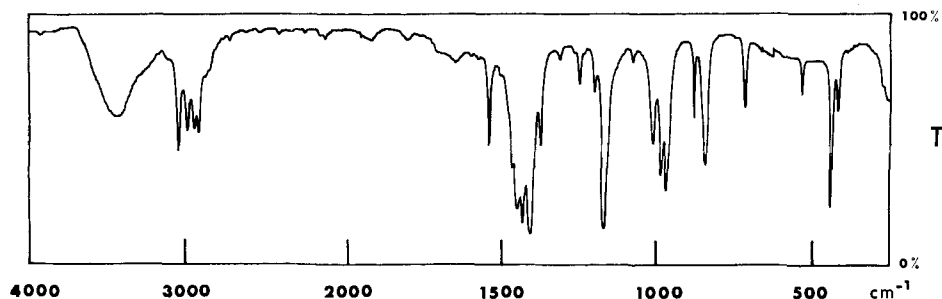


Fig. 4. Spectre infra-rouge de la diméthyl-2,3-pyrazine

D. *O*-Acétylacétol. La fraction DEGS 1695 obtenue à partir du chromatogramme de la fig. 2 a été séparée par deux passages sur colonne SE en un constituant D (SE 840) et du furfural (SE 825).

La dinitro-2,4-phénylhydrazone de D présentait, dans le système décrit sous B, un indice de rétention relatif au dérivé de l'acétone de 0,38. Le spectre IR. (film liquide), identique à celui de l'*O*-acétylacétol commercial FLUKA purifié, présente des bandes caractéristiques à 1748–1731 cm^{-1} (doublet dû à l'absorption des fonctions ester et carbonyle), 1419, 1271, 1238 et 1179 cm^{-1} .

E. γ -Butyrolactone. La fraction DEGS 1915 du chromatogramme de la fig. 2 est homogène à la chromatographie analytique sur UCON-HB-2000; son spectre IR. est identique à celui de la γ -butyrolactone commerciale FLUKA: bandes caractéristiques à 1763 cm^{-1} (fréquence de valence du groupement carbonyle sous tension) et 1036 cm^{-1} (fréquence de valence de liaison C–O–C).

SUMMARY

A gas-chromatographic investigation of coffee aroma has revealed, besides 34 known components, the presence of 4 new substances: 2,3-dimethylpyrazine, γ -butyrolactone, O-acetylacetyl and hexane-2,3-dione. The fragmentation pattern of 2-Methyl-tetrahydrofuran-3-one, a known component of coffee aroma, has been determined by means of high resolution mass spectrography.

Laboratoire de recherche
des produits NESTLÉ, Vevey

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. REYMOND, F. CHAVAN & R. H. EGLI, *Recent Advances in Food Science*, Vol. 3, p. 151, Butterworths, London 1963.
 - [2] T. REICHSTEIN & H. STAUDINGER, B. P. 260960, publié le 22. 2. 1928.
 - [3] R. W. MONCRIEFF, *Coffee and Tea* 74, No. 2, p. 11, 39, 40 et 42 (1951).
 - [4] E. E. LOCKHART, *Coffee and Tea* 80, No. 9, p. 71, 73, 90 et 97 (1957).
 - [5] M. SIVETZ & H. E. FOOTE, *Coffee Processing Technology*, Vol. II, p. 107, AVI Publishing Co., Westport, Conn. U.S.A. 1963.
 - [6] F. GAUTSCHI, *Nouveaux Laboratoires de Recherche FIRMENICH*, p. 28, édité par Firmenich & Cie, Genève 1959.
 - [7] M. A. GIANTURCO, A. S. GIAMMARINO & R. G. PITCHER, *Tetrahedron* 19, 2051 (1963).
 - [8] M. A. GIANTURCO & P. FRIEDEL, *Tetrahedron* 19, 2039 (1963).
 - [9] M. A. GIANTURCO, P. FRIEDEL & A. S. GIAMMARINO, *Tetrahedron* 20, 1763 (1964).
 - [10] M. A. GIANTURCO, A. S. GIAMMARINO, P. FRIEDEL & V. FLANAGAN, *Tetrahedron* 20, 2951 (1964).
 - [11] R. RADTKE, R. SPRINGER, W. MOHR & R. HEISS, *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch.* 119, 293 (1963).
 - [12] E. KOVATS, *Helv.* 41, 1915 (1958).
 - [13] L. A. JONES & C. K. HANCOCK, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 105 (1960).
 - [14] O. C. DERMER, USP. 2799707, publié le 16. 7. 1957, *Chem. Abstr.* 51, P 17989c (1957).
 - [15] T. ISHIGURO & M. MATSUMURA, *Chem. Abstr.* 52, 11862a (1958).
-