

slope ratio and straight line methods show that in acid medium the reagent-cobalt (II) ratio in the chelate formed is 3:1. Its conditional stability constant has been evaluated by the straight line method. Several organic solvents, of which dimethylformamide is the most suitable, increase the sensitivity of the coloured reaction. A colorimetric method for the determination of 0,025 to 0,6 μg of cobalt per ml with a precision of $\pm 13\%$ and $\pm 1\%$, respectively, is described.

Laboratoires de chimie minérale
et analytique de l'Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. BELCHER, R. A. CLOSE & T. S. WEST, *Chemist-Analyst* 46, 86 (1957); 47, 2 (1958); *idem*, *Talanta* 7, 239 (1958); G. F. KIRKBRIGHT & W. I. STEPHEN, *Analyt. chim. Acta* 27, 294 (1962).
 [2] R. A. CLOSE & T. S. WEST, *Analyt. chim. Acta* 23, 261 (1960).
 [3] G. ROSS, D. A. AIKENS & C. N. REILLEY, *Analyt. Chemistry* 34, 1766 (1962).
 [4] H. IVRING, H. S. ROSSOTTI & G. HARRIS, *Analyst* 80, 83 (1955).
 [5] A. K. LUNN & R. A. MORTON, *Analyst* 77, 718 (1952).
 [6] A. E. HARVEY & D. L. MANNING, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 4488 (1950).
 [7] E. V. ASMUS, *Z. analyt. Chem.* 178, 104 (1960).
 [8] F. J. LANGMYHR & T. STUMPE, *Analyt. chim. Acta* 32, 535 (1965).

10. Recherches sur les arômes

12^e communication [1]

Sur l'arôme des fraises fraîches. Identification des acides volatils et de quelques autres composés

par B. Willhalm, E. Palluy et M. Winter

(31. VII. 65)

Lors de recherches antérieures les acides volatils suivants ont été trouvés dans la fraise: acétique [2] [3] [4], *n*-butyrique et isobutyrique [4], *n*-valérique [4], caproïque [2] [4] et cinnamique [2] [3] [5]. Dans le présent travail, nous avons examiné les acides volatils faisant partie de l'arôme des fraises fraîches. Le produit de départ pour notre analyse a été obtenu par extraction à l'éther d'un distillat aqueux renfermant l'arôme des fraises fraîches (voir [6], tableau 1). Après concentration partielle de cet extrait étheré, les acides ont été séparés avec de l'hydrogénéocarbonate de sodium aqueux, mis en liberté par acidulation et enrichis par extraction en continu à l'éther. Après concentration les acides ont été séparés au moyen de la chromatographie en phase gazeuse. Les acides suivants ont été identifiés: formique (1,5%), acétique (2,2%), propionique (1,1%), *n*-butyrique (1,1%), isobutyrique (8,1%), (+)- α -méthylbutyrique (40%) et caproïque (40%), un faible pourcentage (3,3%) restant non identifié. La présence de l'acide (+)- α -méthylbutyrique ainsi que des acides formique et propionique n'a pas encore été signalée dans l'arôme de fraise. Les concentrations relatives indiquées sont celles que nous avons déterminées dans notre fraction. Ces valeurs ne correspon-

dent certainement pas aux rapports existant dans les fraises, car l'isolement des acides à partir des fruits n'a guère été quantitatif.

Nous aimerions encore signaler l'identification de quelques autres constituants de l'arôme de fraise fraîche. En effet, les pics inconnus 6, 10 et 27 (provenant d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse de l'huile de fraise neutre débarrassée des alcools et aldéhydes) du tableau 7 d'un travail paru récemment [6], ont été identifiés à l' α -méthylbutyrate de méthyle, à l' α -méthylbutyrate d'éthyle et à la γ -déalactone respectivement. La structure de ces composés a été prouvée au moyen des spectres de masse et dans le cas de la γ -déalactone encore par le spectre IR. Quant aux esters α -méthylbutyriques, il serait logique qu'il s'agisse, comme dans le cas de l'acide libre, de composés optiquement actifs. Malheureusement, nous n'avons pas pu vérifier cette hypothèse par manque de substance.

Les auteurs remercient la Direction de la maison FIRMENICH & CIE et M. M. STOLL, Directeur scientifique, de leur permission de publier ces résultats.

Partie expérimentale

a) *Analyse des acides.* L'extrait étheré du distillat de fraise (correspondant à 270 kg de fruits, voir [6], tableau 1) est traité au NaHCO_3 aqueux, 7,5%, entre 2-5°. Après acidification avec de l'acide sulfurique à 10%, à froid, on sature la solution avec du NaCl pur, épuise à l'éther et lave les phases étherées 4 fois avec de petits volumes de solution de sel. Après séchage sur Na_2SO_4 , on concentre l'éther au moyen d'une colonne remplie d'hélices en verre (longueur 70 cm, reflux 1 : 5) jusqu'à un volume de 15 ml.

Un échantillon des acides est estérifié avec du diazométhane et les esters méthyliques sont transformés en acides hydroxamiques pour une analyse de chromatographie sur papier suivant BAYER & REUTHER [7]. Résultats: 1 tache faible au Rf de l'acide C_8 , 1 tache faible au Rf de l'acide C_4 , 1 tache intense au Rf légèrement plus court que l'acide $n\text{-C}_6$ et 1 tache intense au Rf de l'acide $n\text{-C}_8$.

25% de la solution étherée des acides sont concentrés entièrement, fournissant 200 mg d'acide; rendement total donc: 800 mg/270 kg de fraises. L'analyse par chromatographie gazeuse de cette fraction a été effectuée sur un appareil FIRMENICH XI: détecteur à thermistors, colonne en verre \varnothing 4 mm, longueur 1,74 m; phase stationnaire: 40% de tricrésylphosphate et 60% de Cérite 545 (JOHNS-MANVILLE), 60-80 mesh, lavée à l'acide; gaz vecteur: He, 87 ml/min; température de travail: 141°; substance injectée: 10 mg. T_R des pics et des acides témoins (en mm): acide C_1 : 32, C_2 : 37, C_3 : 56, *iso*- C_4 : 97, α -méthylbutyrique: 136, $n\text{-C}_5$: 182, $n\text{-C}_6$: 339. Les concentrations relatives des acides, calculées d'après la surface des pics, sont déjà indiquées plus haut. La structure des acides $n\text{-C}_6$ et α -méthylbutyrique a encore été établie au moyen des spectres IR, pris sur les éluats des pics chromatographiques (spectrophotomètre IR PERKIN-ELMER, modèle 21).

La polarisation a été mesurée sur un mélange d'acides distillés, renfermant suivant la CGL 47,6% d'acide α -méthylbutyrique; $[\alpha]_D^{25}$ trouvé: +10,1° ($c = 55,45$ dans CHCl_3). Comme l'acide α -méthylbutyrique est le seul acide du mélange possédant un carbone asymétrique, il se calcule pour celui-ci un $[\alpha]_D^{25} = +21,2^\circ$. Cette valeur est en bon accord avec le pouvoir rotatoire d'un acide (+)- α -méthylbutyrique naturel, décrit dans la littérature ($[\alpha]_D = +19,33^\circ$ [8]).

b) *Identification de quelques autres composés de la fraise fraîche.* Les chromatographies en phase gazeuse ont été exécutées sur l'appareil et sous les conditions décrites antérieurement [6].

Spectres de masse des produits naturels et de comparaison (m/e dans l'ordre des intensités décroissantes des fragments principaux):

α -méthylbutyrate de méthyle: 57, 88, 29, 41, 15, 59, 85, 101, 74, 69, 116

α -méthylbutyrate d'éthyle: 57, 29, 102, 41, 85, 74, 15, 115, 69, 130

γ -déalactone: 85, 29, 41, 55, 128, 70, 100, 113, 152, 141, 169, 171 ($M+1$), 170

Les spectres de masse ont été mesurés sur un instrument CEC 21-103 C, source d'ions équipée d'un filament en rhénium, température 250°, énergie d'ionisation 70 eV; nous remercions le Prof. K. BIEMANN (M.I.T., Cambridge) de l'enregistrement et l'interprétation de ces spectres. Nous remercions également MM. SUNDT et SACCARDI de l'exécution des chromatogrammes sur papier.

SUMMARY

In the volatile acidic fraction of fresh strawberry, formic, acetic, propionic, *n*-butyric, isobutyric, (+)- α -methylbutyric and caproic acid have been identified.

In the neutral fraction, three further components could be identified, namely methyl α -methylbutyrate, ethyl α -methylbutyrate and γ -decalactone.

FIRMENICH & CIE, Laboratoires de Recherches, Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] 11^e communication: *Helv.* 47, 1581 (1964).
 [2] A. COPPENS & L. HOEJENBOS, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 58, 680 (1939).
 [3] J. MCGLUMPHY, *Food Technol.* 5, 353 (1951).
 [4] K. P. DIMICK & B. MAKOWER, *Food Technol.* 10, 73 (1956); K. P. DIMICK & J. CORSE, *Angew. Chem.* 69, 494 (1957); *Amer. Perfumer & Aromatics* 77 (2), 45 (1958); J. CORSE & K. P. DIMICK, «Flavor Research and Food Acceptance», p. 302-314, Reinhold Publ. Corp., New York 1958.
 [5] C. F. SEIDEL, H. SCHINZ & M. STOLL, *Helv.* 47, 372 (1958).
 [6] M. WINTER & B. WILLHALM, *Helv.* 47, 1215 (1964).
 [7] E. BAYER & K. H. REUTHER, *Angew. Chem.* 68, 698 (1958).
 [8] Y. ASAHINA & T. SHIMIDZU, *J. pharmac. Soc. Japan* 479, 1 (1922); *Chem. Zbl.* 1922, I, 976.

11. Obtention du bore par électrolyse de solutions cryolithiques de son sesquioxyde

par R. Monnier, P. Tissot et P. Pearson

(24 IX 65)

Si le bore élémentaire n'a jamais pu être obtenu par électrolyse de solutions aqueuses de ses composés, ce qui est normal eu égard à sa situation électrolytique, sa préparation par électrolyse ignée est, en revanche, connue depuis longtemps. Le mérite de l'avoir obtenu le premier par voie électrochimique revient sans doute à DAVY [1] qui, en 1807, a utilisé pour cela un bain à base d'acide borique¹⁾. Par la suite, le bore est encore obtenu électrolytiquement, en 1884 par GORE [2] d'un bain constitué de carbonates alcalins et d'acide borique, en 1888 par HAMPE [3] à partir de borax, et en 1892 par MOISSAN [4] d'un mélange fondu d'acide borique et de borax. Après avoir subi une éclipse pendant un certain temps, le problème est repris en 1925 par KAHLBERG [5], qui étudie plus particulièrement la solubilité de B₂O₃ dans différents sels, notamment NaCl, KCl, CaCl₂, K₂SO₃ et K₂SO₄, et dans des mélanges de ceux-ci, et tente, sans grand succès d'ailleurs, l'électrolyse de ces solutions. Il faut encore signaler ici, parmi les importants travaux entrepris depuis 1926 par ANDRIEUX et ses collaborateurs dans le domaine de l'électrolyse ignée, ceux se rapportant à

¹⁾ Il est très peu vraisemblable que cet auteur, ainsi d'ailleurs que les suivants, ait pu réellement obtenir du bore à partir d'acide borique ou de bains en contenant; il est probable qu'il s'agissait de bains préparés à partir d'acide borique qui avant l'électrolyse était transformé en oxyde de bore par séchage ou par préélectrolyse.