

- [9] J. P. JENNINGS, W. KLYNE & P. M. SCOPES, *J. chem. Soc.* 1965, 7211.
[10] A. WINDAUS & CL. UIBRIG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 47, 2384 (1914); A. WINDAUS & O. DALMER, *ibid.* 52, 162 (1919).
[11] H. J. RINGOLD & A. TURNER, *Chemistry & Ind.* 1962, 211.
[12] T. REICHSTEIN & C. W. SHOPPEE, *Discuss. Farad. Soc.* Nr. 7, 305 (1949).
[13] G. R. DUNCAN, *J. Chromatogr.* 8, 37 (1962).
[14] E. STAHL, «Dünnschichtchromatographie», Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962; K. RANDEKATH, «Dünnschichtchromatographie», Verlag Chemie, Weinheim-Bergstrasse, 2. Aufl. 1965.

156. Sur la composition de l'arôme de cacao

par J. P. Marion, F. Müggler-Chavan, R. Viani, J. Bricout,
D. Reymond et R. H. Egli

(3 VI 67)

Depuis une cinquantaine d'années, de nombreux travaux ont contribué à la connaissance de l'arôme de cacao. Une première étude faite en 1912 par BAINBRIDGE & DAVIES [1] permit d'y identifier le linalol ainsi que quelques acides et esters. En 1932 SCHMALFUSS & BARTMEYER [2] et en 1935 STEINMANN [3] caractérisèrent quelques nouveaux composants. DIETRICH, LEDERER, WINTER & STOLL [4] identifièrent 29 substances nouvelles dans une publication de 1964 faisant état de travaux interrompus en 1955. Tous ces auteurs utilisèrent les méthodes analytiques classiques.

Les techniques de chromatographie sur papier et sur couche mince ont permis d'étudier certaines classes de composés: BOYD, KEENEY & PATTON [5] ont ainsi détecté des dérivés carbonylés; WOLF [6] & DIETRICH [7], des acides aliphatiques; et QUESNEL [8], des acides et une lactone aromatique.

Le développement de la chromatographie en phase vapeur a permis à MOHR [9] en 1958, lors d'une étude sur le conchage du chocolat, de déceler 25 substances, parmi lesquelles 7 reçurent une identification provisoire. De même 23 substances furent caractérisées par VAN ELZAKKER & VAN ZUTPHEN [10] par leurs temps de rétention sur deux phases stationnaires différentes.

En 1961 WEURMAN & DE ROOIJ [11], puis en 1962 BAILEY, MITCHELL, BAZINET & WEURMAN [12], ont identifié par spectrographie de masse plusieurs amines aliphatiques [11] et 16 composés présents dans 5 variétés de cacao [12].

Dans notre étude, nous avons retrouvé 22 substances sur les 91 déjà décrites par les différents auteurs cités plus haut¹⁾, et identifié 35 qui, à notre connaissance, sont nouvelles.

Le tableau énumère tous les composés identifiés jusqu'à présent; ceux que nous avons trouvés (ou retrouvés) sont en italique. Dans la partie expérimentale, nous ne décrivons que l'isolement et l'identification des nouvelles substances. Leur mode de

¹⁾ Note ajoutée lors de la correction des épreuves: Nous venons de prendre connaissance d'un article de RIZZI [12a] qui a identifié dans le beurre de cacao 9 composés pyraziniques: méthylpyrazine, diméthyl-2,3-pyrazine, éthyl-2-méthyl-5-pyrazine, triméthylpyrazine, diméthyl-2,5-éthyl-3-pyrazine, diméthyl-2,6-éthyl-3-pyrazine, tétraméthylpyrazine, diméthyl-2,5-pyrazine et diméthyl-2,6-pyrazine; à l'exception des éthyl-2-méthyl-5- et diméthyl-2,6-éthyl-3-pyrazines, ces composés ont également été trouvés par nous.

Constituants de l'arôme de cacao

(Un astérisque accolé à la référence signifie une identification non confirmée par les auteurs)

Formules brutes	Substances	Références	CPV pic no (cf. fig.)
<i>Composés aliphatiques</i>			
CH ₂ O ₂	acide formique	[7]	
CH ₄ O	<i>méthanol</i>	[10] [12]	1
CH ₅ N	méthylamine	[11]	
C ₂ H ₄ O	acétaldéhyde	[3] [10] [12]	
C ₂ H ₄ O ₂	<i>acide acétique</i>	[4] [6] [7]	16
C ₂ H ₆ O	éthanol	[10] [12]	
C ₂ H ₆ S	sulfure de méthyle	[12]	
C ₂ H ₆ S ₂	<i>disulfure de méthyle</i>	[12]	16
C ₂ H ₇ N	éthylamine	[11]	
C ₂ H ₇ N	diméthylamine	[11]	
C ₃ H ₄ O	acroléine	[5]*	
C ₃ H ₆ O	propionaldéhyde	[12]	
C ₃ H ₆ O	acétone	[4] [12]	
C ₃ H ₆ O ₂	acétate de méthyle	[12]	
C ₃ H ₆ O ₂	acide propionique	[7]*	
C ₃ H ₈ O	propanol-1	[10]	
C ₃ H ₈ O	propanol-2	[10]	
C ₃ H ₉ N	triméthylamine	[11]	
C ₄ H ₆ O	<i>crotonaldéhyde</i>	[5]*	1
C ₄ H ₆ O ₂	<i>butanedione-2,3</i>	[2] [9] [10] [12]	1
C ₄ H ₈ O	<i>n</i> -butyraldéhyde	[12]	
C ₄ H ₈ O	<i>i</i> -butyraldéhyde	[12]	
C ₄ H ₈ O ₂	<i>butanone-2-ol-3</i>	[2] [4]	15
C ₄ H ₈ O ₂	acide <i>n</i> -butyrique	[4] [7]	
C ₄ H ₈ O ₂	acétate d'éthyle	[4] [10]	
C ₄ H ₁₀ O	<i>i</i> -butanol		4
C ₄ H ₁₀ O ₂	<i>butanediol-2,3</i>	[4]	21
C ₄ H ₁₀ S ₃	<i>trisulfure de méthyle et propyle</i>		28
C ₄ H ₁₁ N	<i>i</i> -butylamine	[11]	
C ₄ H ₁₁ N	amino-2-butane	[4]	
C ₅ H ₈ O ₂	<i>pentanedione-2,3</i>		2
C ₅ H ₈ O ₃	<i>O</i> -acétylacéto		23
C ₅ H ₁₀ O	isovaléraldéhyde	[12]	
C ₅ H ₁₀ O ₂	acide <i>n</i> -valérique	[4] [7]	
C ₅ H ₁₀ O ₂	acide α -méthylbutyrique	[4]	
C ₅ H ₁₀ O ₂	acétate de propyle-1	[9] [10]	
C ₅ H ₁₀ O ₂	acétate de propyle-2	[9] [10]	
C ₅ H ₁₀ O ₂	propionate d'éthyle	[10]	
C ₅ H ₁₂ O	<i>alcool n-amylique</i>	[6]	9
C ₅ H ₁₂ O	<i>alcool isoamylique</i>	[10]	10
C ₅ H ₁₃ N	isoamylamine	[4] [11]	
C ₆ H ₁₂ O ₂	acétate de <i>n</i> -butyle	[9] [10]	
C ₆ H ₁₂ O ₂	acétate d' <i>i</i> -butyle	[9] [10]	
C ₆ H ₁₂ O ₂	acide caproïque	[1]* [4]	
C ₆ H ₁₄ O	<i>hexanol-1</i>		13
C ₆ H ₁₅ N	triéthylamine	[11]	

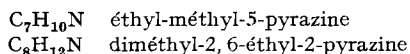
(suite)

Formules brutes	Substances	Références	CPV pic no (cf. fig.)
$C_7H_{14}O_2$	acétate de <i>n</i> -amyle	[1] [9] [10]	
$C_7H_{14}O_2$	acétate d'isoamyle		11
$C_7H_{14}O_2$	acétate de pentyle-2		7
$C_8H_{12}O$	octadiène-2, 4-al-1	[5]*	
$C_8H_{14}O$	méthyl-2-heptène-2-one-6	[10]	
$C_8H_{16}O$	octène-1-ol-3		13
$C_8H_{16}O_2$	propionate d'amyle	[1] [10]	
$C_8H_{16}O_2$	acide caprylique	[1]	
$C_8H_{16}O_2$	caproate d'éthyle	[4]	12
$C_9H_{18}O_2$	butyrate d'amyle	[1] [10]	
$C_9H_{18}O_2$	acide pélargonique	[1]	
$C_9H_{18}O_2$	propionate d'hexyle	[1]*	
$C_{10}H_{18}O$	linalol	[1] [10]	
$C_{10}H_{18}O$	citronellal	[10]	
$C_{10}H_{18}O$	géraniol	[4] [10]	
$C_{10}H_{20}O_2$	butyrate d'hexyle	[1]*	
$C_{12}H_{20}O_2$	acétate de linalyle	[1]* [4] [10]*	
$C_{17}H_{34}O$	heptadécane-3	[4]	
<i>Composé alicyclique</i>			
$C_6H_8O_2$	méthyl-3-cyclopentanedione-1,		33
<i>Composés aromatiques</i>			
C_6H_6	benzène	[12]	
C_6H_6O	phénol	[4]	35
C_7H_5N	benzonnitrile		25
C_7H_6O	benzaldéhyde	[4]	24
$C_7H_8O_3$	acide <i>p</i> -hydroxybenzoïque	[8]	
$C_7H_6O_4$	acide dihydroxy-3, 4-benzoïque	[8]	
C_7H_8	toluène	[12]	
C_7H_8O	alcool benzylique		34
C_7H_8O	crésol	[4]	
$C_7H_8O_2$	gaïacol	[4]	33
C_8H_8O	acétophénone	[4]	29
C_8H_8O	phénylacétaldéhyde		29
$C_8H_8O_2$	<i>o</i> -hydroxy-acétophénone		32
$C_8H_8O_2$	acétate de phényle	[4]	
$C_8H_8O_2$	acide phénylacétique	[4] [8]	
$C_8H_8O_3$	acide <i>p</i> -méthoxybenzoïque	[4]	
$C_8H_8O_3$	acide <i>o</i> -hydroxyphénylacétique	[8]	
$C_8H_8O_3$	acide <i>p</i> -hydroxyphénylacétique	[8]	
$C_8H_8O_4$	acide hydroxy-4-méthoxy-3-benzoïque	[8]	
$C_8H_{10}O$	<i>p</i> -éthylphénol	[4]	
$C_8H_{10}O$	phényl-2-éthanol-1	[4]	34
$C_8H_{10}O$	phényl-1-éthanol-1		31
$C_8H_{10}O_2$	méthyl-4-gaïacol	[4]	
$C_8H_{11}N$	phényl-2-éthylamine	[4]	
$C_8H_6O_4$	dihydroxy-6, 7-coumarine	[8]	

(suite)

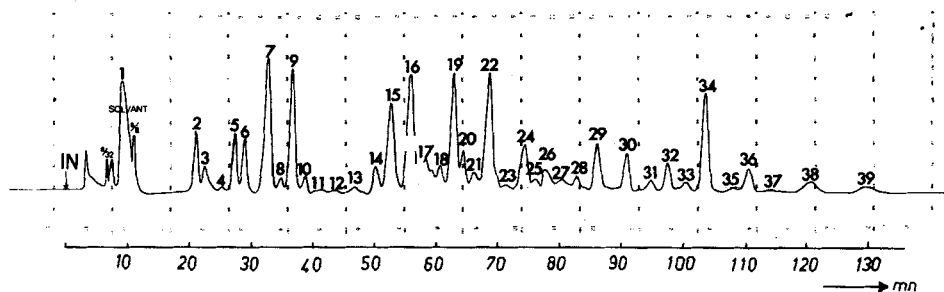
Formules brutes	Substances	Références	CPV pic no (cf. fig.)
$C_9H_8O_3$	acide <i>p</i> -hydroxycinnamique	[8]	
$C_9H_{10}O_2$	<i>benzoate d'éthyle</i>		28
$C_9H_{10}O_2$	phénylacétate de méthyle	[4]	
$C_9H_{10}O_5$	acide hydroxy-4-diméthoxy-3,5-benzoïque	[8]	
$C_9H_{12}O$	<i>phényl-2-propanol-2</i>		30
$C_{10}H_{10}O_4$	acide hydroxy-4-méthoxy-3-cinnamique	[8]	
$C_{10}H_{12}O_2$	<i>phénylacétate d'éthyle</i>	[4]	31
$C_{10}H_{12}O_2$	<i>acétate de phényl-2-éthyle</i>	[4]*	32
$C_{10}H_{12}O_2$	eugénol	[4]	
<i>Hétérocycles oxygénés</i>			
C_4H_4O	furanne	[12]	
$C_4H_6O_2$	<i>γ-butyrolactone</i>		30
$C_5H_4O_2$	<i>furfural</i>	[9]	23
C_5H_6O	méthyl-2-furanne	[12]	
$C_5H_6O_2$	<i>alcool furfurylique</i>	[10]	27
$C_5H_8O_2$	<i>méthyl-2-tétrahydrofurannone-3</i>		15
$C_5H_8O_2$	<i>γ-valérolactone</i>		31
$C_5H_8O_2$	<i>α-méthyl-γ-butyrolactone</i>		30
$C_6H_6O_2$	<i>furyl-2-méthylcétone</i>		24
$C_6H_6O_3$	maltol	[4]	
$C_6H_{10}O_2$	<i>γ-caprolactone</i>		32
$C_7H_6O_3$	<i>acétate de furfuryle</i>		27
$C_7H_{10}OS$	<i>sulfure de méthyle et méthyl-5-furfuryle</i>		30
$C_{10}H_{18}O_2$	<i>cis-vinyl-2-méthyl-2-(hydroxy-1-méthyl-1-éthyl)-5-tétrahydrofuranne (oxyde de linalol II)</i>		22
<i>Composés pyrroliques</i>			
C_4H_5N	<i>pyrrole</i>		24
C_5H_5ON	<i>formyl-2-pyrrole</i>		37
C_6H_7ON	<i>acétyl-2-pyrrole</i>	[4]	36
C_6H_7ON	<i>méthyl-5-formyl-2-pyrrole</i>		39
C_6H_7ON	<i>méthyl-1-formyl-2-pyrrole</i>		28
<i>Composés pyraziniques</i> ²⁾			
$C_5H_6N_2$	<i>méthylpyrazine</i>	[12a]	14
$C_6H_6N_2$	<i>diméthyl-2,3-pyrazine</i>	[12a]	17
$C_6H_8N_2$	<i>diméthyl-2,5-pyrazine</i>	[12a]	16
$C_6H_8N_2$	<i>diméthyl-2,6-pyrazine</i>	[4] [12a]	16
$C_7H_{10}N_2$	<i>triméthylpyrazine</i>	[12a]	19
$C_7H_{10}N_2$	<i>méthyl-2-éthyl-6-pyrazine</i>	[12a]	17
$C_8H_{12}N_2$	<i>tétraméthylpyrazine</i>	[4] [12a]	22
$C_8H_{12}N_2$	<i>diméthyl-2,5-éthyl-3-pyrazine</i>	[12a]	18

²⁾ Parmi les 9 dérivés pyraziniques¹⁾ identifiés par RIZZI [12a], les deux suivants doivent être ajoutés au tableau:



synthèse est donné brièvement lorsque le produit n'est pas disponible sur le marché. La figure représente un chromatogramme en phase vapeur (CPV) de l'arôme étudié, sur colonne de succinate de diéthylène-glycol, avec programmation de température. Les numéros des pics correspondant aux substances identifiées figurent dans le tableau.

D'autres auteurs se sont attachés à l'étude des précurseurs. Il faut citer en particulier les travaux récents de ROHAN *et al.* [13] qui ont étudié les acides aminés, les flavonoïdes et les sucres, en tant que précurseurs de l'arôme de cacao.



Chromatogramme de l'arôme de cacao sur colonne DEGS

Colonne de 10 m de longueur et 0,8 cm de diamètre; programmation de température: 10 min isotherme à 60°, puis 2°/min jusqu'à 200°; débit: 250 ml/min

Partie expérimentale

La chromatographie en phase vapeur (CPV) a été effectuée à l'aide d'appareils VARIAN-Aerograph Autoprep A 712 et A 700. Les spectres IR. ont été déterminés sur un appareil PERKIN-ELMER type 521, et les spectres de masse (SM), sur un appareil ASSOCIATED ELECTRICAL INDUSTRIES type MS 9. La masse exacte de certains ions a été mesurée par la méthode de «comparaison des pics» en prenant comme référence les principaux fragments de l'heptacosafuorotributylamine et comme étalon de masse $^{12}\text{C} = 12$ u. Les masses moléculaires (PM) ont été ainsi déterminées avec une précision de l'ordre de 5 ppm, lorsque le pic moléculaire était apparent.

Isolement de l'arôme: 2000 kg de cacao rôti en provenance du Ghana (ACCRA – Forastero Amelonado) ont été soumis à un entraînement à la vapeur d'eau, et les 200 kg d'arôme obtenus, extraits par 50 kg de dichlorométhane; la solution organique, séchée sur sulfate de sodium, a été concentrée (colonne à anneaux de RASCHIG) jusqu'à un volume de 50 ml environ. L'arôme a été ensuite distillé sous 12 Torr entre 30° et 90°, les fractions étant recueillies de 10° en 10°, puis séparées par chromatographie en phase vapeur.

Chromatographie en phase vapeur: Les colonnes utilisées pour la chromatographie préparative sont les suivantes:

DEGS: colonne de 3 m et 0,8 cm de diamètre contenant du Chromosorb W (45–60 mesh), chargé de 20% de succinate de diéthylène-glycol, utilisée à des températures variant entre 80 et 200°, et sous un débit d'hélium de 100 ml/min.

SE: colonne de 6 m et 0,8 cm de diamètre contenant du Chromosorb W (45–60 mesh), chargé du 20% de «silicone gum rubber» SE 30, utilisée à des températures variant entre 80 et 200° et sous un débit d'hélium de 150 ml/min.

Les fractions de distillation ont été tout d'abord séparées sur DEGS (colonne polaire) et chaque pic obtenu a été purifié sur la même colonne. La séparation fut poursuivie sur colonne SE (colonne apolaire). Lorsque les quantités étaient trop faibles, la deuxième séparation sur DEGS a dû être évitée. Les indices selon KOVÁTS [14] des substances originales sont indiqués, pour les colonnes utilisées.

Nous remercions M. W. ROSTAGNO, Dr. ès sciences, de l'aide qu'il nous a apportée dans la partie technologique.

Nouveaux constituants de l'arôme de cacao

En plus des abréviations courantes, les abréviations suivantes sont utilisées:

CPV: chromatographie en phase vapeur DEGS: colonne de succinate de diéthylène-glycol
SE : colonne «silicon gum rubber» SE 30 Sy : synthèse
IK : indice de Kováts

$C_4H_{10}O$: *i*-butanol. CPV: IK (SE 80°): 620; IK (DEGS 100°): 1195. IR. identique à celui du produit FLUKA³⁾.

$C_4H_{10}S_3$: trisulfure de méthyle et propyle. CPV: IK (SE 170°): 1200; IK (DEGS 150°): 1945. PM trouvé 153,9936 (calc. 153,9944). SM: 154 (2%), 94 (19%), 79 (18%), 75 (100)%, 59 (24%), 47 (28%). La formule brute des ions à *m/e* 75,0262 (C_3H_7S) et *m/e* 78,9674 (CH_3S_2) indique la structure méthylpropyltrisulfure; mais une confirmation par synthèse de cette identification n'a pas été faite. – IR.: 2910 (s), 1430 (s, br), 1363 (m), 949 (s), 680 (m) cm^{-1} (film liquide).

$C_5H_8O_2$: pentanedione-2,3. CPV: IK (SE 80°): 673; IK (DEGS 100°): 1250. PM trouvé 100,0520 (calc. 100,0524). IR. et SM identiques à ceux du produit EASTMAN⁴⁾.

$C_5H_8O_3$: *O*-acétylacétol. CPV: IK (SE 120°): 845; IK (DEGS 135°): 1685. PM trouvé 116,0472 (calc. 116,0473). IR. et SM identiques à ceux du produit FLUKA.

$C_6H_{14}O$: Hexanol-1. CPV: IK (SE 120°): 845; IK (DEGS 120°): 1465. IR. et SM identiques à ceux du produit FLUKA.

$C_7H_{14}O_2$: acétate d'isoamyle. CPV: IK (SE 90°): 845; IK (DEGS 80°): 1260. PM trouvé 130,0989 (calc. 130,0994). IR. et SM identiques à ceux du produit ALDRICH⁵⁾.

$C_7H_{14}O_2$: acétate de pentyle-2. CPV: IK (SE 90°): 805; IK (DEGS 80°): 1220. IR.: 1730 (s), 1240 (s), 1020 (m), 950 (m) cm^{-1} (film liquide).

Sy: acétylation du pentanol-2/HCl.

$C_8H_{16}O$: octène-1-ol-3. CPV: IK (SE 140°): 960; IK (DEGS 135°): 1460. IR. identique à celui du produit ALDRICH.

$C_8H_8O_2$: méthyl-3-cyclopentanedione-1,2. CPV: IK (SE 150°): 1020; IK (DEGS 170°): 2150. PM trouvé 112,0518 (calc. 112,0524). IR. et SM identiques à ceux du produit FLUKA.

C_7H_5N : benzonitrile. CPV: IK (SE 170°): 980; IK (DEGS 170°): 1945. PM trouvé 103,0426 (calc. 103,0422). IR. et SM identiques à ceux du produit FLUKA.

C_7H_8O : alcool benzylique. CPV: IK (SE 150°): 1065; IK (DEGS 180°): 2140. PM trouvé 108,0565 (calc. 108,0575). IR. et SM identiques à ceux du produit FLUKA.

C_8H_8O : phénylacétaldéhyde. CPV: IK (SE 170°): 1055; IK (DEGS 170°): 2020. PM trouvé 120,0578 (calc. 120,0575). IR. et SM identiques à ceux du produit K AND K⁶⁾.

$C_8H_8O_2$: *o*-hydroxy-acétophénone. CPV: IK (SE 150°): 1150; IK (DEGS 200°): 2210. PM trouvé 136,0517 (calc. 136,0524). IR. et SM identiques à ceux du produit FLUKA.

$C_8H_{10}O$: phényl-1-éthanol. CPV: IK (SE 150°): 1045; IK (DEGS 200°): 2035. PM trouvé 122,0738 (calc. 122,0732). IR. et SM identiques à ceux du produit FLUKA.

$C_9H_{12}O$: phényl-2-propanol-2. CPV: IK (SE 170°): 1060; IK (DEGS 170°): 2160. IR. identique à celui du produit FLUKA.

$C_4H_6O_2$: γ -butyrolactone. CPV: IK (SE 150°): 935; IK (DEGS 170°): 2060. PM trouvé 86,0370 (calc. 86,0368). IR. et SM identiques à ceux du produit FLUKA.

$C_5H_8O_2$: méthyl-2-tétrahydrofurannone-3. CPV: IK (SE 90°): 760; IK (DEGS 100°): 1475. IR.: 1763 (s), 1036 (m) cm^{-1} (film liquide).

Sy: préparée selon GIANTURCO *et al.* [15] à partir de lactate d'éthyle et d'acrylate de méthyle.

$C_5H_8O_2$: γ -valérolactone. CPV: IK (SE 150°): 945; IK (DEGS 170°): 2100. PM trouvé 100,0525 (calc. 100,0524). IR. et SM identiques à ceux du produit K and K.

³⁾ FLUKA AG, Buchs (Suisse).

⁴⁾ EASTMAN DISTILLATION PRODUCT INDUSTRIES, EASTMAN Organic Chemicals Department, Rochester, NY 14603.

⁵⁾ ALDRICH CHEMICAL COMPANY INC., Milwaukee, Wisconsin 53210.

⁶⁾ K AND K LABORATORIES INC., Plainview, NY 11803.

$C_5H_8O_2$: α -méthyl- γ -butyrolactone. CPV: IR (SE 150°): 95°; IK (DEGS 170°): 2080. IR.: 1760 (*vs*), 1170 (*s*) cm^{-1} (film liquide).

Sy: obtenue selon BLANC [16] à partir de l'anhydride méthylsuccinique avec l'éthylate de sodium. L'extraction à l'éther conduit à un mélange 40/60 de deux lactones qui se séparent parfaitement sur colonne préparative DEGS 10 m (150° – 250 ml/min) Rapport des temps de rétention $t \alpha/t \beta = 1,16$. 1er pic: β -méthyl- γ -butyrolactone. Bande IR. à 1415 cm^{-1} , caractéristique d'un méthylène en α d'un carbonyle. 2ème pic: α -méthyl- γ -butyrolactone. Le composé SE 955/DEGS 2080 est identique à cette substance.

$C_6H_8O_2$: furyl-2-méthyl-cétone. CPV: IK (SE 120°): 950; IK (DEGS 135°): 1730. PM trouvé 110,0369 (calc. 110,0368). IR. et SM identiques à ceux du produit FLUKA.

$C_6H_{10}O_2$: γ -caprolactone. CPV: IK (SE 150°): 1030; IK (DEGS 170°): 2150. PM trouvé 114,0675 (calc. 114,0681). IR. et SM identiques à ceux du produit K AND K.

$C_7H_8O_3$: acétate de furfuryle. CPV: IK (SE 150°): 980; IK (DEGS 130°): 1710. IR. identique à celui du produit EASTMAN.

$C_7H_{10}OS$: sulfure de méthyle et méthyl-5-furfuryle. CPV: IK (SE 170°): 1072; IK (DEGS 170°): 1860. PM trouvé 142, 0444 (calc. 142,0452). SM: 142 (27%), 95 (100%), 43 (21%).

Sy: Le méthyl-5-formyl-2-furanne traité selon KIPNIS *et al.* [17] (H_2S-NH_3) fournit le méthyl-5-furfurylmercaptan ($n_D^{20} = 1,5258$); son dérivé sodé ($Na - C_6H_6$) mis en réaction avec ICH_3 suivant le procédé de OBATA *et al.* [18] conduit au sulfure de méthyle et méthyl-5-furfuryle. Rdt global: 53 à 72%. Eb.: 71–72°/10 Torr. Produit cité récemment par GOLDMAN *et al.* [19].

$C_{10}H_{18}O_2$: cis-vinyl-2-méthyl-2-(hydroxy-1-méthyl-1-éthyl)-5-tétrahydrofuranne (oxyde de linalol II). CPV: IK (SE 140°): 1115; IK (DEGS 130°): 1540. IR. et SM identiques à l'isomère séparé du produit DRAGOCO⁷⁾ par CPV préparative.

C_4H_5N : pyrrole. CPV: IK (SE 120°): 755; IK (DEGS 120°): 1510. IR. identique à celui du produit FLUKA.

C_5H_5ON : formyl-2-pyrrole. CPV: IK (SE 170°): 1000; IK (DEGS 190°): 2208. PM trouvé 95,0368 (calc. 95,0371). IR. et SM identiques à ceux du produit FLUKA.

C_6H_7ON : méthyl-5-formyl-2-pyrrole. CPV: IK (SE 170°): 1140; IK (DEGS 190°): 2295. PM trouvé 109,0516 (calc. 109,0528). SM: 109 (100%), 108 (78%), 80 (33%), 53 (30%).

Sy: le formyl-2-pyrrole fournit par réduction du type WOLFF-KISHNER [20] le méthyl-2-pyrrole. Rdt. quant. Eb.: 61°/20 Torr. Une réaction de VILSMEIER (diméthylformamide – oxychlorure de phosphore) conduit au formyl-5-méthyl-2-pyrrole, F. 71–72°. FISCHER *et al.* [21] citent un F. de 68°. TREIBS & OTTS [22] indiquent une autre synthèse possible pour ce composé.

C_6H_7ON : méthyl-1-formyl-2-pyrrole. CPV: IK (SE 170°): 1020; IK (DEGS 190°): 1905. PM trouvé 109,0515 (calc. 109,0528). IR. et SM identiques à ceux du produit CARL ROTH⁸⁾.

$C_5H_6N_2$: méthylpyrazine. CPV: IK (SE 120°): 800; IK (DEGS 120°): 1470. IR. identique à celui du produit FLUKA.

$C_6H_8N_2$: diméthyl-2,3-pyrazine. CPV: IK (SE 120°): 930; IK (DEGS 120°): 1525. PM trouvé 108,0681 (calc. 108,0687). SM: 108 (97%), 67 (100%), 42 (25%), 41 (12%). IR.: 1536 (*m*), 1400 (*s*), 1167 (*s*), 881 (*m*) cm^{-1} (film liquide).

Sy: selon le procédé de ISHIGURO *et al.* [23] on a fait réagir la butanedione-2,3 sur le diamino-1,2-éthane, ce qui conduit à la dihydro-5,6-diméthyl-2,3-pyrazine (cristaux rhomboédriques de F. 49°, Rdt 92%) qu'un traitement par KOH aromatise en diméthyl-2,3-pyrazine (Rdt: 45 à 62%).

$C_6H_8N_2$: diméthyl-2,5-pyrazine. CPV: IK (SE 120°): 920; IK (DEGS 120°): 1545. PM trouvé 108,0682 (calc. 108,0687). IR. et SM identiques à ceux du produit K AND K.

$C_7H_{10}N_2$: triméthylpyrazine. CPV: IK (SE 120°): 1040; IK (DEGS 130°): 1630. PM trouvé 122,0841 (calc. 122,0844). SM: 122 (81%), 121 (17%), 81 (17%), 54 (10%), 42 (100%), 39 (24%). – IR: 1530 (*w*), 1407 (*s*), 1170 (*s*), 1159 (*s*), 890 (*w*) cm^{-1} (film liquide).

Sy: selon KLEIN & SPÖRRI [24] par alcoylation de la diméthyl-2,5-pyrazine avec le méthyl-lithium.

⁷⁾ DRAGOCO, Holzminden (Allemagne).

⁸⁾ CARL ROTH, Karlsruhe (Allemagne).

$C_7H_{10}N_2$: méthyl-2-éthyl-6-pyrazine. CPV: IK (SE 120°): 1000; IK (DEGS 130°): 1560. PM trouvé 122,0849 (calc. 122,0844). SM: 122 (71%), 121 (100%), 94 (14%), 56 (15%), 42 (12%), 39 (33%).

Sy: réalisée selon KAMAL & LEVINE [25]; produit récemment cité par GOLDMAN *et al.* [19].

$C_8H_{12}N_2$: diméthyl-2,5-éthyl-3-pyrazine. CPV: IK (SE 160°): 1095; IK (DEGS 150°): 1705. PM trouvé 136,0996 (calc. 136,1000). SM: 136 (92%), 135 (100%), 108 (16%), 56 (20%), 42 (45%), 39 (28%).

Sy: selon KLEIN & SPOERRI [24] par alcoylation de la diméthyl-2,5-pyrazine avec l'éthyl-lithium. Cette même méthode nous a permis de préparer les 2 autres isomères à partir des diméthyl-2,3- et diméthyl-2,6-pyrazines.

SUMMARY

A gas-chromatographic separation of cocoa aroma, followed by infra-red and mass-spectrometric identification, has yielded, besides 22 of the 91 previously described constituents, 35 new substances (8 aliphatic, 1 alicyclic, 7 aromatic, 9 O-heterocyclic, 4 pyrrolic, and 6 pyrazinic).

The syntheses of 8 reference compounds are mentioned.

Laboratoire de Recherche
des produits NESTLÉ, Vevey

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. S. BAINBRIDGE & S. H. DAVIES, J. chem. Soc. 107, 2209 (1912).
- [2] H. SCHMALFUSS & H. BARTMEYER, Z. Unters. Lebensmittel 63, 283 (1932).
- [3] A. STEINMANN, Z. Unters. Lebensmittel 69, 479 (1935).
- [4] P. DIETRICH, E. LEDERER, M. WINTER & M. STOLL, Helv. 47, 1581 (1964).
- [5] E. N. BOYD, P. G. KEENEY & S. PATTON, J. Food Sci. 30, 854 (1965).
- [6] G. WOLF, Die Nahrung 2, 948 (1958).
- [7] P. DIETRICH, Nouveaux Lab. de rech. FIRMENICH, Genève 1959, p. 38.
- [8] V. C. QUESNEL, J. Sci. Food Agric. 16, 596 (1965).
- [9] W. MOHR, Fette, Seifen, Anstrichmittel 60, 661 (1958).
- [10] A. H. M. VAN ELZAKKER & H. J. VAN ZUTPHEN, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forschg. 175, 222 (1961).
- [11] C. WEURMAN & C. DE ROOIJ, J. Food Sci. 26, 239 (1961).
- [12] S. D. BAILEY, D. G. MITCHELL, M. L. BAZINET & C. WEURMAN, J. Food Sci. 27, 165 (1962).
- [12a] G. P. RIZZI, J. agric. Food Chemistry 15, 549 (1967).
- [13] T. A. ROHAN, J. Sci. Food Agric. 9, 104 (1958); 14, 799 (1963); 29, 456 (1964); Food Technol. 19, 122 (1965); T. A. ROHAN & T. STEWARD, J. Food Sci. 30, 416 (1965).
- [14] E. KOVÁTS, Helv. 41, 1915 (1958).
- [15] M. A. GIANTURCO, P. FRIEDEL & A. S. GIAMMARINO, Tetrahedron 20, 1763 (1964); 20, 2951 (1964).
- [16] M. G. BLANC, Bull. Soc. chim. France [3] 33, 879 (1905).
- [17] F. KIPNIS, I. LEVY & J. ORNFELT, J. Amer. chem. Soc. 71, 2270 (1949).
- [18] Y. OBATA, Y. ISHIKAWA & T. FUJIMOTO, Agric. biol. Chemistry 29, 345 (1965).
- [19] I. M. GOLDMAN, J. SEIBL, I. FLAMENT, F. GAUTSCHI, M. WINTER, B. WILLHALM & M. STOLL, Helv. 50, 694 (1967).
- [20] R. M. ACHESON & J. M. VERNON, J. chem. Soc. 1963, 1008.
- [21] H. FISCHER, H. BELLER & A. STERN, Ber. deutsch. chem. Ges. 61, 1082 (1928).
- [22] A. TREIBS & W. OTTS, Liebigs Ann. Chem. 675, 134 (1958); Chem. Abstr. 54, 14264 b (1960).
- [23] T. ISHIGURO & M. MATSUMURA - Chem. Abstr. 52, 11862 b (1958).
- [24] B. KLEIN & P. SPOERRI - J. Amer. chem. Soc. 72, 1844 (1950); 73, 2949 (1951).
- [25] M. R. KAMAL & R. LEVINE - J. org. Chemistry 26, 3379 (1961); 27, 1355 (1962).