

Rolle, indem sich die Solvenswirkung auf die Gebiete nichtspezifischer Adsorption in der Doppelschicht beschränkt, während die Eigenschaften der innersten Schichtbezirke als Sitz der spezifischen Adsorbate in erster Näherung in beiden Lösungsmitteln die gleichen sind. Die Zulässigkeit einer Verallgemeinerung dieses Befundes auf andere Systeme bleibt zu prüfen.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG durchgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

Unter Anwendung einer chronoamperometrischen Dünnschichtmethode wurde die Abscheidung von Thallium auf Silberelektroden aus methanolischen Perchloratlösungen auf Kationenmonoschichtbildung hin untersucht. Die erhaltenen Stromspannungskurven unterscheiden sich nur wenig von den Chronoamperogrammen entsprechender wässriger Lösungen, woraus geschlossen wird, dass die innerste Region der starren Doppelschicht der Silberelektrode in Gegenwart des Thalliumadsorbats in Wasser und Methanol im wesentlichen die gleichen Eigenschaften besitzt.

Institut für anorganische,
analytische und physikalische Chemie
der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. SCHMIDT, P. MOSER & W. RIESEN, *Helv.* **46**, 2285 (1963).
- [2] E. SCHMIDT & H. R. GYGAX, *Helv.* **48**, 1178 (1965).
- [3] E. SCHMIDT & H. R. GYGAX, *Helv.* **48**, 1584 (1965).
- [4] E. SCHMIDT, H. R. GYGAX & P. BÖHLEN, *Helv.* **49**, 733 (1966).
- [5] E. SCHMIDT & H. R. GYGAX, *J. electroanalyt. Chemistry* **12**, 300 (1966).
- [6] J. T. BYRNE & L. B. ROGERS, *J. electrochem. Soc.* **98**, 457 (1951).
- [7] N. F. MOTT & R. J. WATTS-TOBIN, *Electrochim. Acta* **4**, 79 (1961).
- [8] M. PESTEMER, *Angew. Chem.* **63**, 118 (1951).
- [9] D. C. GRAHAME, *Z. Elektrochemie* **59**, 740 (1955).

214. Recherches sur les arômes

15^e communication [1]

Sur l'arôme du cacao II

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

(15 IX 67)

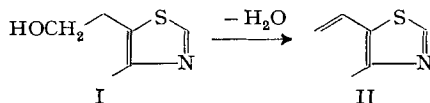
La fraction basique mentionnée dans la dernière communication [2] sur l'arôme de cacao torréfié (tableau I, fraction E) contient dans ses queues de distillation une base inconnue dont l'odeur rappelle fortement celle de la noisette. Mélangée aux parties acides du cacao, cette base noisette fournit une partie typique de l'arôme de cacao. Afin de pouvoir identifier cette base, nous avons traité un second lot de fèves de cacao Arriba. Mais au lieu de traiter à l'alcool les fèves torréfiées, pelées, râpées et dégraissées,

nous les avons directement fait macérer dans de l'acide chlorhydrique à 3%, afin d'en isoler les bases.

Nous avons ainsi réussi à séparer une fraction basique représentant environ 0,0003% du cacao (sa teneur dans le cacao torréfié est probablement plus élevée, vu les pertes survenues au cours de la séparation).

Après purification de cette fraction par distillation et chromatographie en phase gazeuse, nous avons identifié le produit principal au moyen de ses spectres SM., IR. et UV. ainsi que de son picrate, F. 162–164°. Il s'agissait du méthyl-4-(β -hydroxyéthyl)-5-thiazole (I).

Dans le «MERCK Index» [3], cette substance est décrite comme possédant en grande dilution une «nut-like flavor». Et effectivement, un échantillon commercial¹⁾ possédait bien cette odeur typique de noisette. Mais en préparant nous-mêmes cette substance selon CLARKE & GURIN [4] avec les modifications indiquées par KURKJY & BROWN [5], nous avons constaté que le produit fraîchement préparé et purifié n'avait plus cette forte odeur de noisette. En chromatographiant en phase gazeuse le produit commercial, nous avons décelé à côté du grand pic du produit principal, trois petits pics dont le premier était fortement asymétrique, et le produit élué correspondant possédait une forte odeur de noisette alors que les autres étaient inodores. En soumettant le produit I pur à une seconde chromatographie en phase gazeuse, on observait à nouveau l'apparition du petit pic asymétrique correspondant au produit à odeur de noisette. Cette observation suggérait l'hypothèse selon laquelle l'alcool I subissait au cours de la chromatographie une déshydratation partielle en méthyl-4-vinyl-5-thiazole II:



Une déshydratation analogue a été observée par GOLDMAN [6] dans le cas des pyrazinyl-éthanol et pyridyl-2-éthanol. On doit donc admettre qu'une telle déshydratation a aussi lieu pendant la torréfaction des fèves de cacao fermentées et qu'elle se poursuit lentement à température ambiante, comme dans le produit synthétique.

Nous avons ensuite préparé le méthyl-4-vinyl-5-thiazole (II) en partant du méthyl-4-(β -hydroxyéthyl)-5-thiazole (I), par déshydratation selon BUCHMAN & RICHARDSON [7] et BACHMAN & HEISEY [8]. Ce produit avait une très forte odeur de noisette, exactement du même type que le produit I isolé du cacao.

Après avoir mis en évidence la valeur organoleptique du produit II par rapport à I, nous avons réexaminé le chromatogramme du produit naturel. Celui-ci contenait, comme celui des produits synthétiques, à côté du pic principal le petit pic asymétrique ayant le temps de rétention du méthyl-4-vinyl-5-thiazole (II). Il devenait ainsi clair que l'odeur de noisette de la fraction basique du cacao et du méthyl-4-(β -hydroxyéthyl)-5-thiazole (I) commercial provenait d'une petite quantité de produit II et non pas du produit I comme primitivement admis.

Partie expérimentale. – *Isolement du méthyl-4-(β -hydroxyéthyl)-5-thiazole.* 260 kg de fèves de cacao Arriba ont été traitées comme indiqué précédemment [2] (Tableau I). Mais, au lieu d'extraire la poudre dégraissée à l'éthanol, on l'a faite macérer pendant une semaine à température

¹⁾ Origine: HOFFMANN-LA ROCHE S.A.

ordinaire avec HCl 3% en changeant 3 fois l'acide chlorhydrique qui couvrait le cacao. Les solutions acides ont ensuite été extraites à l'éther jusqu'à épuisement dans des extracteurs à contre-courant munis de plateaux vibreurs pour accélérer l'extraction. Les eaux acides ont ensuite été rendues alcalines par adjonction de soude caustique à 30% jusqu'au pH 12. On reprenait l'extraction à l'éther jusqu'à nouvel épuisement. Après séchage et distillation de l'éther, on obtenait 3,1 g de bases qui furent distillées d'abord sous 33 Torr et ensuite sous 10 Torr, et finalement sous 0,1 Torr. La fraction passant entre 70–90°/0,1 Torr (0,8 g) est un liquide jaune clair qui brunit rapidement à l'air et qui possède une odeur de noisette. Le produit pur a été obtenu par chromatographie sur une colonne non polaire (silicone). Le spectre de masse²⁾ enregistré sur un spectrographe «CONSOLIDATED 21/103 C», montrait les pics suivants: m/e 143 (35), 113 (37), 85 (26), 45 (25), 31 (100). Le pic m/e 31 est caractéristique d'un alcool primaire (HOCH_2^+). Le pic $M^+ + 2$ (m/e 145) a une intensité relative (par rapport au pic M^+) de 5%, indiquant la présence de l'isotope ³⁴S. Ceci, ainsi que la masse impaire du M^+ , permet de présumer la présence de soufre et d'un nombre impair d'atomes d'azote dans la molécule. L'IR. montrait une forte bande OH– à 3 μ , de fortes bandes à 6,45; 7,05; 7,24; 9,47; 10,85; 11,62, et une large à 12,65 μ . L'UV. montrait une absorption finale à 220 nm et une bande à 245–250 nm ($\log \epsilon = 3,6$). La fraction purifiée par chromatographie en phase gazeuse donnait un picrate F. 162–164°, F. du mélange avec un échantillon authentique de méthyl-4-(β -hydroxy-éthyl)-5-thiazole sans abaissement.

Méthyl-4-vinyl-5-thiazole (II): Eb. 80°/21 Torr. IR.: 1625, 1515, 1420, 972, 895, 840, 792 cm^{-1} . RMN: (CCl_4 , tétraméthylsilane comme standard interne; δ en ppm, J en cps): 2,43, 3 H (s); 5,17, 1 H (d , $J = 10,7$); 5,4, 1 H (d , $J = 17$); 6,75, 1 H ($d \times d$, $J = 10,7$ et 17); 8,4, 1 H (s). SM.³⁾: 125/125, 97, 58.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{NS}$	Calc. C 57,64	H 5,63	N 11,19	S 25,61%
	Tr. „ 57,66	„ 5,78	„ 11,01	„ 25,65%

SUMMARY

4-Methyl-5-(β -hydroxyethyl)-thiazole has been isolated from cocoa. This practically inodorous substance is accompanied by trace amounts of its dehydration product, 4-methyl-5-vinyl-thiazole, possessing a strong nut-like odour. The RMN. and MS. spectra of the latter are described.

Laboratoires de Recherches
FIRMENICH & CIE, Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] 14^e communication, Helv. 50, 694 (1967).
- [2] 11^e communication, Helv. 47, 1581 (1964).
- [3] Edition 1960, p. 540.
- [4] H. T. CLARKE & S. GURIN, J. Amer. chem. Soc. 57, 1876 (1935).
- [5] R. P. KURKJY & E. V. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 74, 5778 (1952).
- [6] I. M. GOLDMAN, J. org. Chemistry 28, 1921 (1963).
- [7] E. R. BUCHMAN & E. M. RICHARDSON, J. Amer. chem. Soc. 67, 395 (1945).
- [8] G. B. BACHMAN & L. V. HEISEY, J. Amer. chem. Soc. 71, 1985 (1949).

²⁾ Nous remercions le Dr J. SEIBL d'avoir bien voulu se charger de mesurer ce spectre de masse, et de l'avoir interprété au M. I. T., Cambridge (USA). Adresse actuelle: Ecole polytechnique fédérale, Zurich.

³⁾ Nous indiquons le pic moléculaire et, par ordre d'intensité décroissante, les 3 fragments les plus importants.