

## 235. Recherches sur les arômes

16<sup>e</sup> communication [1]

### Sur l'arôme du cacao III

par I. Flament, B. Willhalm et M. Stoll

(13 IX 67)

Dans une précédente communication [2] nous avons décrit l'extraction de fèves de cacao par l'alcool et l'analyse par les méthodes classiques (formation de dérivés, chromatographie sur papier, etc.) de fractions obtenues par extraction, distillation et séparation chimique.

Au cours du présent travail, nous avons entraîné les composants volatils d'une pâte de cacao, par codistillation avec le propylène-glycol. Les distillats de tête, qui sont ensuite dilués à l'eau, fournissent après extraction au pentane une huile brune (A 1) représentative de l'arôme de cacao dont elle possède l'odeur caractéristique et puissante. Cet extrait a été entièrement fractionné par chromatographie en phase gazeuse jusqu'à isolement des composants individuels. De nombreux passages sur colonnes de polarités différentes ont évidemment été nécessaires. Les produits ainsi isolés ont été identifiés par spectrométrie de masse et par spectroscopie IR. (lorsque les quantités étaient suffisantes); leur structure a ensuite été confirmée par comparaison avec les produits synthétiques. Les distillats de queue ont été traités de la même façon (extrait A 2), puis séparés en produits acides, neutres et basiques avant d'être soumis à l'analyse chromatographique.

Il est évident que le procédé de codistillation que nous avons utilisé peut entraîner la formation d'artéfacts (les aldéhydes sont d'ailleurs transformés en méthyl-4-dioxolanes-1,3 substitués en position 2), mais il présente l'avantage de détacher simplement et rapidement l'arôme, des graisses dans lesquelles il se trouve fortement adsorbé.

Parmi les travaux effectués sur l'arôme de cacao et parus depuis notre précédente communication [2]<sup>1)</sup>, mentionnons l'identification de quelques alcoylpyrazines par RIZZI [3]. Signalons également une revue des composants aromatiques par GOLVNYA, MIRONOV & SOKOLOV [4], un rapport de WEURMAN [5] et une série de revues générales par BORKER, SLOMAN & FOLTZ [6].

Le tableau I résume les résultats de notre analyse: la méthode d'identification est mentionnée sans détails, sauf pour les spectres de masse (SM.) dont nous donnons le pic moléculaire et les 3 fragments les plus importants, classés par ordre d'intensité décroissante. Ces schémas de fragmentation sont obtenus à partir des produits synthétiques, ou proviennent des collections de spectres de l'AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). CG. signifie que le temps de rétention de la substance en chromatographie

<sup>1)</sup> Note ajoutée lors de la correction des épreuves: Depuis la rédaction de la présente communication un groupe des laboratoires NESTLÉ [15] a décrit 35 nouvelles substances isolées de l'arôme de cacao. Cinq d'entre elles seulement sont communes à nos deux mémoires: l'acétate d'isoamyle, le benzoate d'éthyle, l'*o*-hydroxyacétophénone, le phényl-1-éthanol et l'acétyl-2-furanne.

Tableau I. *Composants d'un extrait d'arôme de cacao*

Substances	Formules	% de CG. SM. A 1	IR. Div. Litt.
<b>1) Hydrocarbures</b>			
Méthylbiphényle (position indéterminée)		traces × -	
Méthyl-7-méthylène- 3-octadiène-1,6 (myrcène)		0,02 × 136/93, 41, 69	
Naphtalène		0,10 × 128/128, 127, 64	F.
Méthylnaphtalène (position indéterminée)		traces × -	
Diméthylnaphtalènes (positions indéterminées)		traces × -	
Triméthylnaphtalènes (positions indéterminées)		traces × -	
Tétraméthylnaphta- lènes (positions indéterminées)		traces × -	
Undécane	$C_{11}H_{24}$	0,45 × 156/57, 43, 71	
Dodécane	$C_{12}H_{26}$	0,25 × 170/57, 43, 71	×
Tridécane	$C_{13}H_{28}$	0,30 × 184/57, 43, 71	×
Tétradécane	$C_{14}H_{30}$	0,20 × 198/57, 43, 71	
Octadécane	$C_{18}H_{38}$	0,07 × 254/57, 43, 71	
<b>2) Alcools et cétoalcool</b>			
Pentanol-1	$C_5H_{11}OH$	0,10 × 88/42, 55, 31	
Heptanol-2	$C_7H_{15}-CHOH-CH_3$	0,30 × 116/45, 43, 55	
*Diméthyl-3,7-octa- diène-1,6-ol-3 (linalol)		0,30 × 154/71, 93, 41	[7]
Phényl-1-éthanol		2,65 × 122/107, 79, 77	
Phényl-2-éthanol		0,65 × 122/91, 92, 122	
*Butanol-2-one-3 (acétoïne)	$CH_3COCHOHCH_3$	1,35 × 88/45, 43, 27	[8]
<b>3) Aldéhydes</b>			
*Isopentanal		-	[9]

Tableau I, suite

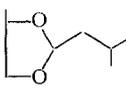
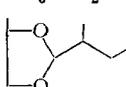
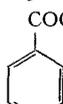
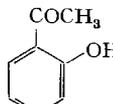
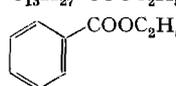
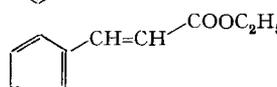
Substances	Formules	% de A 1	CG.	SM.	IR.	Div.	Litt.
identifié via le (méthyl-2-propyl)- 2-méthyl-4-dioxo- lane-1,3		2,50	×	144/87, 59, 41	×		
Méthyl-2-butanal	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-CHO}$			-			
identifié via le (méthyl-1-propyl)- 2-méthyl-4-dioxo- lane-1,3		3,50	×	144/87, 59, 41	×		
4) Cétones							
Heptanone-2	$\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_{11}$	0,35	×	114/43, 58, 71			
Octanone-2	$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_{13}$	0,25	×	128/43, 58, 71			
Nonanone-2	$\text{CH}_3\text{COC}_7\text{H}_{15}$	0,25	×	142/58, 43, 71			
Undécانونone-2	$\text{CH}_3\text{COC}_9\text{H}_{19}$	0,45	×	170/58, 43, 71			
*Méthyl-2-heptène-2- one-6	$\text{H}_3\text{C}\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$	0,25	×	126/43, 41, 55			[7]
*Acétophénone		3,65	×	120/105, 77, 120	×		[2]
<i>o</i> -Hydroxyacéto- phénone		0,50	×	136/121, 136, 93			
5) Acides							
Acide isovalérique	$\text{H}_3\text{C}\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}\text{CH-CH}_2\text{-COOH}$	0,65	}	102/60, 43, 41	}	×	[2]
*Acide méthyl-2- butyrique	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-COOH}$	0,35					
6) Esters et lactone							
Acétate d'isoamyle	$\text{CH}_3\text{-COO}i\text{C}_5\text{H}_{11}$	0,40	×	130/43, 70, 55	×		
*Caproate d'éthyle	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-COOC}_2\text{H}_5$	0,30	×	144/88, 43, 29			[2]
Caprylate d'éthyle	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{-COOC}_2\text{H}_5$	0,30	×	172/88, 57, 29	×		
Caprate d'éthyle	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{-COOC}_2\text{H}_5$	1,05	×	200/88, 101, 43	×		
Laurate d'éthyle	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{-COOC}_2\text{H}_5$	0,12	×	228/88, 101, 43			
Myristate d'éthyle	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{-COOC}_2\text{H}_5$	traces	×	256/88, 101, 43			
Benzoate d'éthyle		0,20	×	150/105, 43, 77	×		
Cinnamate d'éthyle		traces	×	176/131, 103, 176			

Tableau I, suite

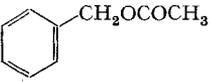
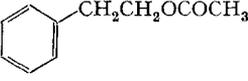
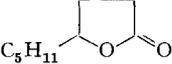
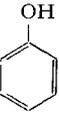
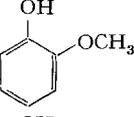
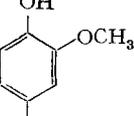
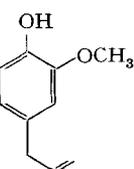
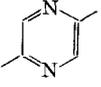
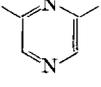
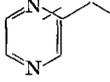
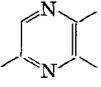
Substances	Formules	% de A 1	CG.	SM.	IR.	Div.	Litt.
Acétate de benzyle		0,10	×	150/108, 43, 91			
*Acétate de phényl-2-éthyle		2,07	×	164/104, 43, 91	×		[2]
$\gamma$ -Nonalactone		traces	×	156/85, 29, 41			
7) Phénols							
*Phénol		-	-			CP	[2]
*Méthoxy-2-phénol (gaïacol)		0,35	×	124/109, 124, 81		CP	[2]
Méthoxy-2-méthyl-4-phénol (créosol)		-	-			CP	
*(Propène-2-yl)-4-méthoxy-2-phénol (eugénol)		-	-			CP	[2]
8) Pyrazines							
*Diméthyl-2,3-pyrazine		0,50	×	108/67, 108, 42			[3]
*Diméthyl-2,5-pyrazine		7,30	×	108/108, 42, 39	}		[3]
*Diméthyl-2,6-pyrazine				108/108, 42, 40			[2] [3]
*Méthyl-éthyl-pyrazine (positions indéterminées)		-	×	-			[3]
*Triméthylpyrazine		21,0	×	122/42, 122, 39	×		[3]

Tableau I, suite

Substances	Formules	% de A I	CG.	SM.	IR.	Div.	Litt.
*Tétraméthylpyrazine		20,3	×	136/54, 136, 42	×		[2] [3]
*Ethyl-3-diméthyl-2,5-pyrazine		5,60	×	136/135, 136, 42	×		[3]
Propyl-3-diméthyl-2,5-pyrazine		traces	×	150/122, 135, 42			
Isopropyl-diméthyl-pyrazine (positions indéterminées)		–	×	–			
Isoamyl-3-diméthyl-2,5-pyrazine		1,40	×	178/122, 135, 42			
Isoamyl-5-diméthyl-2,3-pyrazine		0,05	×	178/108, 122, 135	–		
(Méthyl-2-butyl)-5-diméthyl-2,3-pyrazine (?)							
Ethyl-2-triméthyl-3,5,6-pyrazine		0,80	×	150/149, 150, 122	×		
Isoamyl-2-triméthyl-3,5,6-pyrazine		0,10	×	192/136, 53, 149	–		}
(Méthyl-2-butyl)-2-triméthyl-3,5,6-pyrazine (?)							
9) Produits divers							
Acétyl-2-furanne		0,25	×	110/95, 110, 39			
Benzothiazole		traces	×	135/135, 108, 69			
*Disulfure de méthyle	CH <sub>3</sub> -S-S-CH <sub>3</sub>	–	×	94/94, 45, 79 (API)			[9]

en phase gazeuse concorde avec celui du produit de référence. Les substances marquées d'un astérisque ont déjà été mentionnées dans la littérature. CP. = chromatographie sur papier.

Nous remercions la Direction de la maison FIRMENICH & C<sup>IE</sup> de nous avoir permis de publier ce travail; nous remercions également le Dr E. PALLUY, qui a enregistré les spectres et le Dr P. DIETRICH, qui a procédé à l'isolement et à l'analyse de l'extrait A 2.

## Partie expérimentale

### A. Méthodes de séparation

1. *Chromatographie en phase gazeuse (CG.)*. – a) *Appareil*. Les séparations de l'extrait A 1 ont été effectuées sur un chromatographe F & M Mod. 300 avec programmation de température; l'appareil utilisé pour l'analyse de l'extrait A 2 est celui décrit par KOVÁTS et coll. [10].

b) *Colonnes*. Leurs caractéristiques sont mentionnées dans le tableau II. – *Abréviations*: Supports: Chrom: chromosorb W (JOHNS-MANVILLE); AW: lavé à l'acide, NAW: non lavé à l'acide; CG: chromatographie (ou chromatogramme) en phase gazeuse;  $t_c$ : température de colonne;  $t_d$ : température initiale de colonne;  $t_f$ : température finale de colonne;  $\Delta$ : programme de température;  $d_{He}$ : débit du gaz porteur (hélium);  $v_e$ : volume de l'échantillon injecté. – *Origine des phases stationnaires*: Apiezon L (SHELL), SOMB: huile de silicone (MAY & BAKER), Carbowax 20 M (F & M SCIENT. CORP.), Emulphor O (BASF AG) (voir [10]). – La dimension habituelle des grains de support est de 50–100 mesh, l'intervalle étant généralement de 20 mesh. Les divers remplissages ont été préparés dans nos laboratoires par la technique d'imprégnation par solvant. Certaines colonnes contenant des phases stationnaires non polaires ont été «désactivées» par adjonction de Carbowax 20 M.

Tableau II. *Caractéristiques des colonnes CG. utilisées au cours de ce travail*

A. *Colonne préparative*. Caractéristiques générales: acier inox à chauffage individuel,  $v_e$ : 500  $\mu$ l,  $d_{He}$ : 100 ml/min. Diamètre interne: 17 mm, longueur: 2,5 m.

No.	Support	Phase stationnaire
5	Chrom. AW	30% Apiezon L

B. *Colonne semi-préparative*. Caractéristiques générales: verre pyrex,  $v_e$ : ~30–120  $\mu$ l,  $d_{He}$ : 40–60 ml/min. Diamètre interne: 7 mm  $\pm$  0,5 mm, longueur: 2,5 m  $\pm$  0,1 m.

No.	Support	Phase stationnaire
139	Chrom. NAW	25% Apiezon L + 5% Carbowax 20 M

C. *Colonnes analytiques*. Caractéristiques générales: verre pyrex,  $v_e$ : 0,5–30  $\mu$ l,  $d_{He}$ : 30–50 ml/min.

a) diamètre intérieur: 4 mm  $\pm$  0,1 mm, longueur: 2,5 m  $\pm$  0,1 m

No.	Support	Phase stationnaire
135	Chrom. NAW	14,9% Apiezon L + 0,1% Carbowax 20 M
136	Chrom. AW	20 % Carbowax 20 M
137	Chrom. NAW	15 % Emulphor O

b) diamètre intérieur: 4 mm  $\pm$  0,1 mm, longueur: 5,0 m  $\pm$  0,1 m

No.	Support	Phase stationnaire
152	Chrom. NAW	25% Apiezon L + 5% Carbowax 20 M
153	Chrom. AW	20% Carbowax 20 M

## B. Méthodes d'identification

1. *Temps de rétention ( $t_r$ )*. Après élucidation de leur structure par les méthodes analytiques habituelles (SM., IR.), nous avons confirmé la nature des produits naturels par comparaison de leurs  $t_r$  avec ceux des produits synthétiques correspondants.

2. *Spectrométrie de masse*. Nous avons utilisé un appareil ATLAS, modèle CH 4, source d'ions avec filament en rhénium, température 250–270°, énergie d'ionisation 70 eV.

Tous les schémas de fragmentation SM. figurant dans ce travail sont basés sur les résultats obtenus avec des produits synthétiques purs.

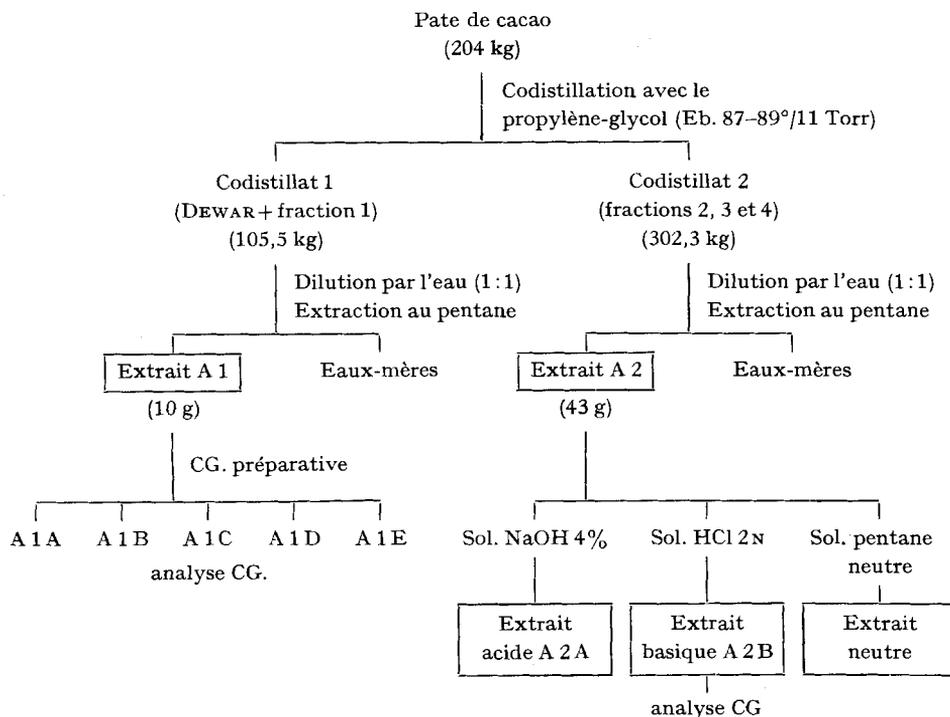
3. *Spectroscopie IR*. Les spectres ont été mesurés avec un spectrophotomètre PERKIN-ELMER mod. 21 (à prismes).

4. *Chromatographie sur papier (CP)*. Pour l'identification des phénols, nous avons utilisé les conditions préconisées par SUNDT [11].

## C. Description de la séparation et de l'identification des produits

1. *Préparation des extraits*. – On soumet 204 kg de «pâte de cacao SUCHARD» à une codistillation avec le propylène-glycol (tableau III), sous 11 Torr et dans un bain maintenu à 110–115°. Les composants aromatiques du cacao sont entraînés par le solvant qui distille à 87–89°/11 Torr, le distillat étant recueilli en plusieurs fractions. Les têtes de distillation (105,5 kg) sont diluées dans un égal volume d'eau puis extraites au pentane. Après séchage et évaporation du solvant, on obtient 10 g d'*extrait A 1* dont l'analyse constitue le sujet principal de la présente communication. Le codistillat de queue (302,3 kg) a été traité de la même manière, fournissant l'*extrait A 2* qui a ensuite été soumis à une séparation chimique. La fraction basique A 2 B a été plus particulièrement analysée.

Tableau III. *Séparation des produits volatils de la pâte de cacao*



**2. Analyse de l'extrait A1.** – Les 10 g d'extrait ont été séparés en 5 fractions par chromatographie des vapeurs préparative (C 5) selon la fig. 1. Les éluats ont été récupérés par condensation dans un tube à la fois refroidi et soumis à la force centrifuge [12]. L'importance relative des fractions, calculée soit à partir des poids recueillis, soit par intégration des pics chromatographiques, se présente comme suit: A (6,6%), B (24,4%), C (21,0%), D (33,0%), E (15,0%). Les caractéristiques organoleptiques de ces fractions sont les suivantes: les fractions A et B possèdent les notes fruitées caractéristiques des cétones et esters légers les fractions C et D sont beaucoup plus typiques et renferment des produits à nuance grillée (caramel, arachide); quant à la fraction E, elle contient les notes de fond plus âcres, dues très probablement aux phénols, naphthalènes et esters supérieurs.

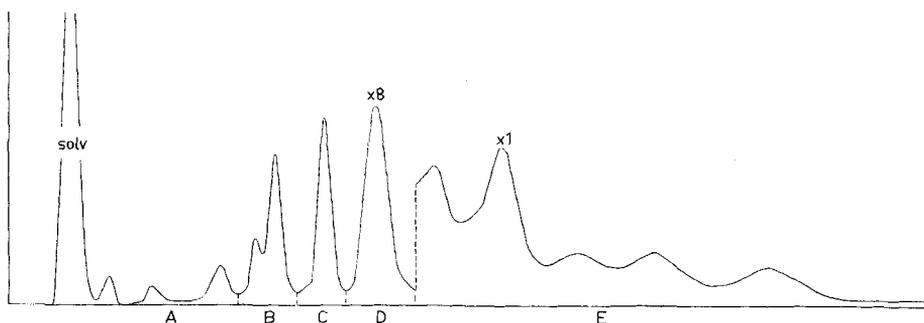


Fig. 1. CG. de l'extrait A1

C 5,  $t_d$ : 100°,  $t_f$ : 225°,  $\Delta$ : 6,4°/min,  $d_{He}$ : 200 ml/min

La fraction A a d'abord été séparée en 12 régions par chromatographie sur C 136 selon la courbe de la fig. 2. Comme nous l'avons défini antérieurement [14], le terme « région » désigne une fraction CG. composée de un ou plusieurs pics, recueillie pour être soumise à une séparation ultérieure. Les régions obtenues ont été fractionnées sur C 135 et C 136 à des températures appropriées, jusqu'à isolement des composants individuels. Produits identifiés (critère) (région correspondante): acétate d'isoamyle (SM., IR.) (A 3), pentanol-1 (SM.) (A 5), butanol-2-one-3 (SM.) (A 10) et un mélange (SM., IR.) (A 12) d'acide isovalérique et d'acide méthyl-2-butérique.

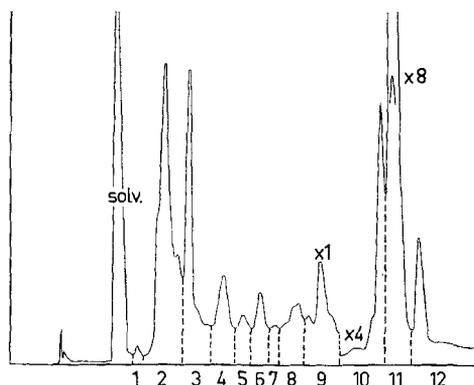


Fig. 2. CG. de la fraction A

C 136,  $t_d$ : 100°,  $t_f$ : 220°,  $\Delta$ : 4,6°/min,  $d_{He}$ : 30 ml/min

**Fraction B.** Après séparation en 8 sous-fractions par passage sur C 152 selon la fig. 3, les sous-fractions ont été soumises à un passage sur C 137 ( $t_c$  125°) et éventuellement à une chromatographie complémentaire sur C 136 à une température adéquate ( $t_c$ : 125 à 175°). Produits identifiés:

*heptanone-2* (SM.) (B 1), *heptanol-2* (SM.) (B 2), (méthyl-2-propyl)-2-méthyl-4-dioxolane-1,3 (SM., IR.) (B 3), acétal cyclique dû à la réaction de l'*isopentanal* avec le propylène-glycol, (méthyl-1-propyl)-2-méthyl-4-dioxolane-1,3 (SM., IR.) (B 4), similairement dû à la présence de *méthyl-2-butanal*, *caproate d'éthyle* (SM.) (B 5), un mélange (SM.) (B 5) de *diméthyl-2,5-pyrazine* et *diméthyl-2,6-pyrazine*, *octanone-2* (SM.) (B 6), *méthyl-2-heptène-2-one-6* (SM.) (B 6), *diméthyl-2,3-pyrazine* (SM.) (B 6) et enfin *acétyl-2-furanne* (SM.) (B 6).

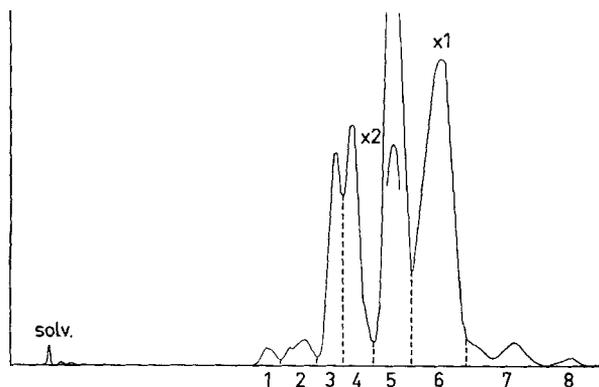


Fig. 3. CG. de la fraction B  
C 152,  $t_c$ : 150°,  $d_{He}$ : 30 ml/min

La Fraction C, chromatographiée sur C 139 (fig. 4), est presque exclusivement composée de *triméthylpyrazine* (SM., IR.) (C 4).

La fraction D comprend les produits les plus typiques de l'arôme de cacao, et son odeur est particulièrement intéressante. Elle a d'abord été divisée en 6 fractions par chromatographie sur C 152 selon la fig. 5, puis soumise à des fractionnements répétés sur C 137 ( $t_c$ : 175°) et C 136 ( $t_c$ : 150 à 200°). Produits identifiés: *undécane* (SM.) (D 1), *nonanone-2* (SM.) (D 1), *éthyl-3-diméthyl-2,5-pyrazine* (SM., IR.) (D 2), *tétraméthylpyrazine* (SM., IR.) (D 3), *linalol* (SM.) (D 4), *acétophénone* (SM., IR.) (D 4), *phényl-1-éthanol* (SM.) (D 5), *gaiacol* (SM.) (D 5) et *phényl-2-éthanol* (SM.) (D 6).

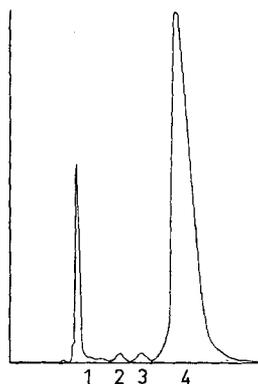


Fig. 4. CG. de la fraction C  
C 139,  $t_c$ : 200°,  $d_{He}$ : 30 ml/min

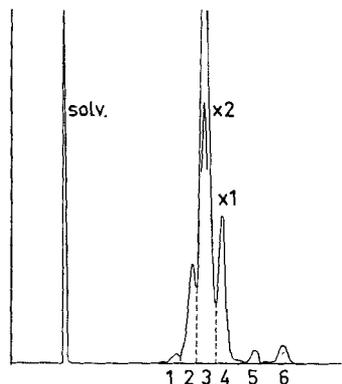


Fig. 5. CG. de la fraction D  
C 152,  $t_c$ : 200°,  $d_{He}$ : 50 ml/min

La fraction E, particulièrement complexe, a été soumise à un fractionnement préalable en 7 sous-fractions par chromatographie sur C 153 selon la fig. 6. Des passages subséquents et nombreux sur C 135, C 136, C 137 et C 153 ont permis d'isoler 87 constituants, dont bon nombre n'ont encore pu être identifiés.

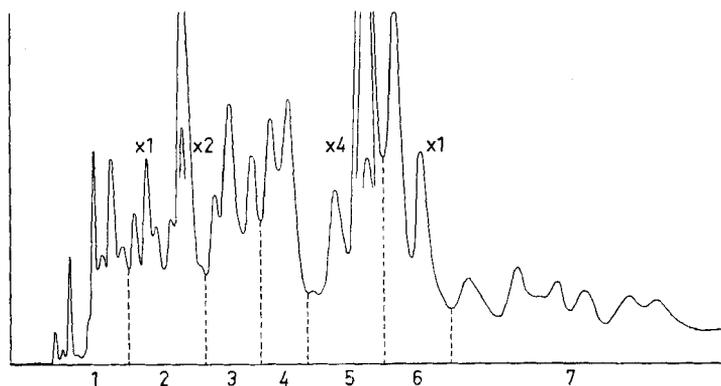


Fig. 6. CG. de la fraction E

C 153,  $t_d$ : 200°,  $t_f$ : 220°,  $\Delta$ : 0,9°/min,  $d_{HC}$ : 30 ml/min

a) *Sous-fraction E 1*: Après séparation en 6 régions (E 1 A → E 1 F) par passage sur C 137 ( $t_c$ : 150°), les produits suivants ont été identifiés: *myrcène* (SM.) (E 1 A), *dodécane* (SM., IR.) (E 1 C) et *tridécanne* (SM., IR.) (E 1 E).

b) *Sous-fraction E 2*: Séparée comme la précédente en 6 régions (E 2 A → E 2 F), elle contient les produits suivants: *tétradécane* (SM.) (E 2 A), *caprylate d'éthyle* (SM., IR.) (E 2 B), *tétraméthylpyrazine* (SM.) (E 2 D), précédemment identifiée, *éthyl-2-triméthyl-3,5,6-pyrazine* (SM., IR.) (E 2 E) et *propyl-3-diméthyl-2,5-pyrazine* (SM.) (E 2 F).

c) *Sous-fraction E 3*: Un fractionnement sur C 136 ( $t_c$ : 175°) permet d'isoler 3 régions (E 3 A → E 3 C) qui, après chromatographie sur C 135 et C 137, conduisent à l'identification des produits suivants: *undécane-2* (SM.) (E 3 A), *caprate d'éthyle* (SM., IR.) (E 3 B) et *isoamyl-3-diméthyl-2,5-pyrazine* (SM.) (E 3 C).

d) *Sous-fraction E 4*: Vu sa complexité, elle a d'abord été divisée en 2 régions (E 4 A et E 4 B) sur C 153 ( $t_c$ : 175°) puis séparée à diverses reprises sur C 135 et C 137, fournissant les constituants suivants: *acétophénone* (SM.) (E 4 A), antérieurement identifiée (D 4), *benzoate d'éthyle* (SM., IR.) (E 4 A), *isoamyl-3-diméthyl-2,5-pyrazine* (SM.) (E 4 A), antérieurement identifiée (E 3 C), un mélange (SM.) (E 4 A) d'*isoamyl-2-triméthyl-3,5,6-pyrazine* et très probablement de (*méthyl-2-butyl*)-2-triméthyl-3,5,6-pyrazine, *acétate de benzyle* (SM.) (E 4 B), un mélange (SM.) (E 4 B) d'*isoamyl-5-diméthyl-2,3-pyrazine* et très probablement de (*méthyl-2-butyl*)-5-diméthyl-2,3-pyrazine, ainsi que l'*isoamyl-2-triméthyl-3,5,6-pyrazine* (SM., IR.), identifiée dans la région précédente.

e) *Sous-fraction E 5*: Après séparation en 3 régions (E 5 A → E 5 C) par passage sur C 153 ( $t_c$ : 200°) et division subséquente sur C 135 et C 137, on isole les produits suivants: *naphtalène* (SM., F.) (E 5 A), *octadécane* (SM.) (E 5 A), *laurate d'éthyle* (SM.) (E 5 B), *acétate de phényl-2-éthyle* (SM., IR.) (E 5 B), *myristate d'éthyle* (SM.) (E 5 C) et *o-hydroxyacétophénone* (SM.).

f) *Sous-fraction E 6*: Séparée en 2 régions principales (E 6 A et E 6 B) par passage sur C 153 ( $t_c$ : 200°) puis fractionnement sur C 137 ( $t_c$ : 200°) et C 135 ( $t_c$ : 200°), elle contient les produits suivants: *phényl-2-éthanol* (SM.) (E 6 B), antérieurement identifié (D 6), et un *méthylnaphtalène* (SM.) (E 6 B).

g) *Sous-fraction E 7*: Cette sous-fraction contient une telle multitude de composants, présents seulement à l'état de traces, qu'elle a été divisée en 7 régions (E 7 A → E 7 G) par chromatographie sur C 153 ( $t_c$ : 200°) avant d'être soumise à des passages répétés sur C 135 et C 137. Produits isolés: un *méthylnaphtalène* (SM.) (E 7 A), *benzothiazole* (SM.) (E 7 C), plusieurs *diméthylnaphtalènes* (SM.) (E 7 C ... E 7 F) dont les positions de substitution restent indéterminées,  *$\gamma$ -nonalactone* (SM.) (E 7 E), *cinnamate d'éthyle* (SM.) (E 7 G), un mélange (SM.) (E 7 G) de *méthyl-2(ou-3)-biphényle* et de *diméthylnaphtalène*, un mélange (SM.) (E 7 G) de *méthylbiphényle* et probablement de *diméthylbiphényle* (M 182), et un mélange (SM.) (E 7 G) de *triméthylnaphtalène* et de *tétraméthylnaphtalène*.

**3. Analyse de l'extrait A 2.** – Les 43 g d'extrait A 2 en solution dans le pentane sont lavés avec une solution de soude caustique à 4 % puis une solution d'acide chlorhydrique 2 N, fournissant successivement 13,8 g de fraction acide, 0,25 g de fraction basique et 29 g de produits neutres.

a) *Fraction neutre.* Distillés sous 11 Torr, les 29 g de cette fraction, qui représentent environ 0,013% du produit de départ, ont fourni 0,4 g de mélange volatil (température max. du bain: 160°). Par chromatographie des vapeurs nous y avons mis en évidence la présence de *disulfure de méthyle* (SM). et d'*acétophénone* (SM.). – Le résidu, une masse semi-cristalline, n'a pas été analysé.

b) La *fraction acide* est une masse semi-cristalline riche en acides gras supérieurs, et contenant éventuellement des traces de phénols; elle ne montre pas d'absorption UV. caractéristique au-delà de 220 nm. Cette fraction n'a pas été analysée.

c) La *fraction basique*, qui ne représente que 0,25 g soit 0,00012% du produit de départ, possède une odeur typique. Son spectre d'absorption UV. est caractéristique des pyrazines. Outre certaines pyrazines déjà identifiées dans la fraction A 1, on a pu mettre en évidence la présence d'une *méthyléthylpyrazine* et d'une *diméthylisopropylpyrazine*, de structures indéterminées.

Les synthèses des produits nouveaux et notamment des alcoylpyrazines ont partiellement été décrites dans une communication antérieure [13]; les autres modes de préparation seront publiés ultérieurement dans une série de publications que nous venons d'entreprendre [14].

#### SUMMARY

The isolation and analysis of a cocoa concentrate is described: 62 constituents have been identified, 42 of which for the first time. Most identifications are based upon mass spectrometry combined in many cases with IR. spectrometry, and comparison with reference compounds. A number of minor constituents could not be identified.

FIRMENICH & CIE

Laboratoires de recherches, Genève

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] 15<sup>e</sup> communication: *Helv. 50*, 2065 (1967).
- [2] P. DIETRICH, E. LEDERER, M. WINTER & M. STOLL, *Helv. 47*, 1581 (1964), Errata, *Helv. 50*, 2188 (1967).
- [3] G. P. RIZZI, *J. Agr. Food Chemistry 15*, 549 (1967).
- [4] R. V. GOLVNYA, G. A. MIRONOV & S. D. SOKOLOV, *Russ. chem. Rev. 33*, 366 (1964).
- [5] C. WEURMAN, Rapport R 1687 du «Central Institute for Nutrition and Food Research, TNO» (Utrecht).
- [6] E. BORKER & K. G. SLOMAN, *Analyt. Chemistry 35*, 62 R (1963); *37*, 70 R (1965); E. BORKER, K. G. SLOMAN & A. K. FOLTZ, *ibid. 39*, 75 R (1967).
- [7] A. H. M. VAN ELZAKKER & H. J. VAN ZUTPHEN, *Z. Lebensm.-Unters. & -Forsch. 715*, 222 (1961).
- [8] H. SCHMALFUSS & H. BARTMEYER, *Z. Unters. Lebensm. 63*, 283 (1932).
- [9] S. D. BAILEY, D. G. MITCHELL, M. L. BAZINET & C. WEURMAN, *J. Food Sci. 27*, 165 (1962).
- [10] E. KOVÁTS, *Helv. 41*, 1915 (1958); A. WEHRLI & E. KOVÁTS, *Helv. 42*, 2519, 2709 (1959).
- [11] E. SUNDT, *J. Chromatogr. 6*, 475 (1961).
- [12] A. WEHRLI & E. KOVÁTS, *J. Chromatogr. 3*, 313 (1960).
- [13] I. M. GOLDMAN, J. SEIBL, I. FLAMENT, F. GAUTSCHI, M. WINTER, B. WILLHALM & M. STOLL, *Helv. 50*, 694 (1967).
- [14] I. FLAMENT & M. STOLL, *Helv. 50*, 1754 (1967).
- [15] J. P. MARION, F. MÜGGLER-CHAVAN, R. VIANI, J. BRICOUT, D. REYMOND et R. H. EGLI, *Helv. 50*, 1509 (1967).