

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

La phénylalanine précurseur de la phénylacétaldéhyde dans l'arome de thé noir*

Summary

The reaction of C¹⁴-labeled phenylalanine with a black tea extract liberates C¹⁴-phenylacetaldehyde. The latter was purified by gas chromatography and identified as dinitrophenylhydrazone by thin layer chromatography and autoradiography. Phenylacetaldehyde, a known constituent of tea aroma, appears therefore to derive from free phenylalanine as its precursor.

Selon BOKUCHAVA et POPOV¹, les acides aminés jouent un rôle important dans la production de l'arome de thé noir; en réagissant avec les polyphénols, ils donnent naissance à des aldéhydes par une réaction de désamination oxydative. C'est ainsi que la phénylalanine en réagissant avec les polyphénols du thé, libère une odeur de rose.

Récemment, MAYURANATHAN² a contesté ces résultats: la réaction des polyphénols du thé avec l'acide aspartique ou avec la phénylalanine ne libère aucune odeur caractéristique, de plus, selon les conditions,

98,8% à 100% de l'acide aminé sont récupérés après la réaction.

Or, la phénylacétaldéhyde a été identifiée par YAMANISHI³ et VIANI⁴ comme étant un constituant du thé noir. Nous avons voulu vérifier si la phénylalanine était le précurseur de cette phénylacétaldéhyde, en faisant réagir un extrait de thé avec la phénylalanine 3C¹⁴. Après réaction, nous avons pu séparer par chromatographie en phase gazeuse de la phénylacétaldéhyde radioactive que nous avons identifiée sous forme de dinitrophénylhydrazone par chromatographie sur couche mince suivie d'une autoradiographie. Les rendements sont faibles: 0,4%.

Partie expérimentale

Préparation des extraits de thé

Les extraits de thé utilisés ont été obtenus par extraction à l'eau chaude de feuilles fraîches fermentées. Après centrifuga-

¹ M. A. BOKUCHAVA et V. R. POPOV, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.* 99 (1954) 145.

² P. S. MAYURANATHAN et K. K. GOPLAN, *J. Food Sci. Techn.* 2 (1965) 1-3.

* Reçu le 6 décembre 1966.

³ T. YAMANISHI, A. KOBAYASHI, H. SATO, A. OHMURA et H. NAKAMURA, *Agr. Biol. Chem.* 29 (1965) 1016.

⁴ R. VIANI, F. MUGGLER-CHAVAN, L. VUATAZ, D. REYMOND et R. H. EGLI, *Chimia* 20 (1966) 28-9.

tion, les substances volatiles ont été éliminées par passage sur Dowex 50 × 16 (forme H⁺), en présence de 40% d'éthanol pour maintenir la solution limpide. Le pH initial a été restauré par addition d'une solution de KOH, puis l'extrait a été concentré sous vide et lyophilisé.

Réaction de la phénylalanine avec un extrait de thé

La phénylalanine (0,1 g) dissoute dans 50 ml de tampon phosphate ajusté à pH 5,5 est chauffée 10 min à 95°C en présence de 0,1 g de matière solide d'un extrait de thé préparé selon la technique décrite plus haut. Puis 25 ml sont distillés. Le distillat est extrait 5 fois par 2 ml de chlorure de méthylène. Après séchage sur Na²SO₄ et concentration, une partie de la solution est injectée dans une colonne de chromatographie en phase gazeuse (longueur 5 m; diamètre 0,4 cm) contenant de l'UCON-LB-550-X sur Embacel (60–100 mesh) sous un débit d'azote de 40 ml/mn et à une température de 150°C. Le pic de phénylacétaldéhyde est évalué par planimétrie et comparé avec une solution standard de phénylacétaldéhyde; rendement: 0,4%.

Réaction de la phénylalanine 3C¹⁴ avec un extrait de thé

20 microcuries de DL phénylalanine 3C¹⁴ fraîchement purifiée par électrophorèse sur papier à pH 2,4 ont été dissous dans le tampon avec 1 g de (L) phénylalanine. Cette solution a ensuite été traitée comme précédemment. Le distillat, dont l'activité correspondait à 0,8% de la radioactivité mise en jeu, a été extrait au chlorure de méthylène; cet extrait a alors été purifié par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne préparative de 0,8 cm de diamètre contenant du chromosorb W chargé de 20% de succinate de diéthylène glycol, sous un débit d'hélium de 150 ml/mn et à une température de 150°C. Le pic correspondant à la position de la phénylacétaldéhyde a été récupéré et transformé en dinitrophénylhydrazone par réaction avec une solution chlorhydrique de dinitrophénylhydrazine.

Identification de la dinitrophénylhydrazone de la phénylacétaldéhyde C¹⁴

Le produit de la réaction de la dinitrophénylhydrazine avec le pic présumé de phénylacétaldéhyde C¹⁴ a été mis en chromato-

graphie bidimensionnelle sur couche mince de gel de silice et d'amidon (Macherey, Nagel Co.). Il émigre à la même vitesse que les témoins latéraux de la dinitrophénylhydrazone de la phénylacétaldéhyde, dans les deux solvants suivants:

1^{re} dimension: Tétrachlorure de Carbone/hexane/acétate d'éthyle: 100:20:15

2^e dimension: Benzène

L'autoradiographie de la plaque, faite avec un film Kodirex pour radiographie a révélé que cette dinitrophénylhydrazone était radioactive.

La quantité de phénylalanine libre dans le thé se situant, selon BHATIA⁵, aux environs de 120 mg pour 100 g de matière sèche, devrait libérer dans nos conditions de travail entre 4 et 5 microgrammes de phénylacétaldéhyde par gramme de thé. Or, des essais au laboratoire ont montré qu'1 gramme de thé contenait à peu près 1 microgramme de phénylacétaldéhyde. En tenant compte du fait que le thé perd une notable proportion de ses substances volatiles pendant le séchage, ces deux valeurs théoriques et expérimentales dont les ordres de grandeur sont comparables, semblent confirmer que le processus de synthèse de la phénylacétaldéhyde se fait bien à partir de la phénylalanine libre du thé, comme on a pu le prouver à l'aide de la phénylalanine marquée au Carbone 14.

Etant donné les faibles rendements, l'on comprend pour quelles raisons MAYURANATHAN² n'a pas pu mettre en évidence cette réaction par un simple dosage d'acide aminé.

P. A. FINOT, F. MUGGLER-CHAVAN et L. VUATAZ

Laboratoire de Recherche des Produits Nestlé, Vevey

⁵ I. S. BHATIA et S. B. DEB, *J. Sci. Food Agr.* 16 (1965) 759–69.

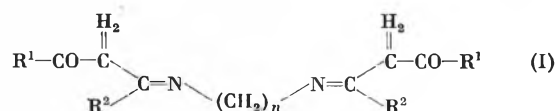
Substituierte Glyoxalimin-arylhydrazone*

Summary

The Schiff bases obtained by condensation of 2 mol. acetyl- or benzoylacetone with 1 mol. ethylenediamine and its homologues have been coupled with various diazonium-salts to yield new bishydrazo-(bisazo-) dyes. A study on the chelation-behaviour of these dyes with Cu(II)-, Ni(II)- and Co(II)- and their ring-closure to bistriazoliumsalts in presence of Cu(II)-Cl₂ and N-bromosuccinimide is reported.

Bei unseren Versuchen über substituierte Glyoxalimin-arylhydrazone¹ wurden die nach bekannten Verfahren²

hergestellten zum Teil unbekanntes Schiff'schen Basen der allgemeinen Formel I



R¹ = CH₃, C₆H₅

R² = CH₃

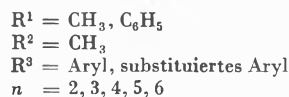
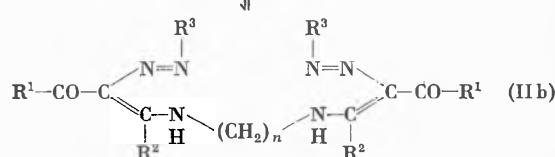
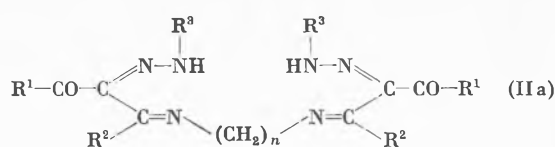
n = 2, 3, 4, 5, 6

mit diazotierten Aminen bei pH 5 bis 7 zu bisher nicht beschriebenen Bishydrazofarbstoffen des Typs IIa bzw. Bisazofarbstoffen IIb umgesetzt:

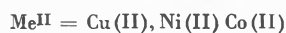
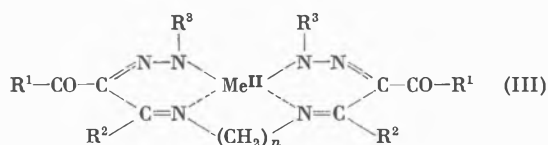
* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 29. Oktober 1966.

¹ B. HIRSCH, *Liebigs Ann. Chem.* 690 (1965) 33.

² A. COMBES und C. COMBES, *C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci.* 108 (1889) 1252, *Bull. Soc. Chim. France* [3], 7 (1892) 788; E. BENARY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 60 (1927) 1835; GERALD O. DUDEK und RICHARD H. HOLM, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 2099; PAUL J. MCCARTHY, RICHARD J. HOVEY, KEIHEI UENO und A. E. MARTELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5820; RICHARD J. HOVEY, JOHN J. O'CONNELL und A. E. MARTELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 3189.

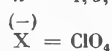
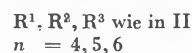
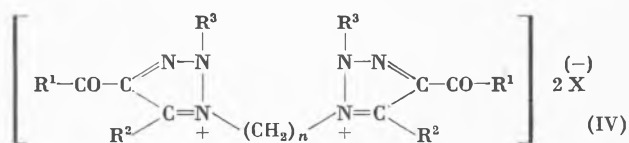


Diese lassen sich in alkoholischer Lösung oder in Mischungen von Alkohol/Dimethylformamid gelöst mit in Äthanol gelösten Cu(II)-, Ni(II)- und Co(II)-Salzen vielfach in Gegenwart einer schwachen Base, allerdings nur wenn in II, $n = 2, 3, 4$, zu 1 : 1-Metallkomplexverbindungen III



umsetzen. Dabei bilden sich aus II, wenn $n = 4$ die Kupferkomplexe nur bei Verwendung von basischem Kupferacetat.

Bei der Umsetzung von II, wo $n = 5, 6$, werden mit oben genannten Metallsalzen keine Komplexverbindungen erhalten, wohl aber lassen sich aus II, wo $n = 4, 5, 6$ mit Cu(II)-chlorid in organischem Medium Bistriazoliumsalze – analog einer früher bei Formazyilverbindungen gefundenen Reaktion³ – vielfach in Form ihrer Perchlorate in guter Ausbeute isolieren:



Die Struktur von IV läßt sich beweisen durch Oxydation von II, $n = 4, 5, 6$ mit Bromsuccinimid⁴, wobei in ihren analytischen und spektroskopischen Eigenschaften identische Produkte entstehen. Aus II, $n = 2, 3$ lassen sich mit Bromsuccinimid ebenfalls Bis-triazoliumsalze vom Typ IV synthetisieren.

BODO HIRSCH und J. AJIT SINGH

Institut für Farbenchemie der Technischen Universität Dresden

³ B. HIRSCH und E.-A. JAUER, *Liebigs Ann. Chem.* 682 (1965) 99.

⁴ B. HIRSCH und E. FÖRSTER, *Naturwiss.* 50 (1963) 374.

Rekristallisation eines feinteiligen Zinkoxids im Elektronenstrahl*

Summary

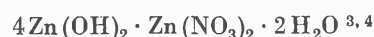
In a previous publication the decomposition of crystalline zinc hydroxides in the electron microscope has been described. While ZnO formed from these hydroxides in the electron beam keeps its texture until sublimation, the zinc oxide produced from zinc hydroxide nitrate $4\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ recrystallizes when further exposed to the electron beam. The texture of the primary decomposition product changes into a single crystal diffraction pattern and the broadening of the reflections disappears. The c -axis of the recrystallized zinc oxide lies parallel to the electron beam and the diffraction pattern shows reflections of the kind $(ho \cdot o)$ and $(hk \cdot o)$.

In einer früheren Arbeit^{1, 2} haben wir am Beispiel der kristallinen Modifikationen des Zinkhydroxids gezeigt, daß bei der Zersetzung thermisch labiler Verbindungen unter den Bedingungen des Elektronenmikroskops sehr feinkristalline und hochorientierte Produkte entstehen, im Falle der Zersetzung von Zinkhydroxid somit ein Zinkoxid der Kristallitgröße von etwa 50 Å.

¹ R. GIOVANOLI, H. R. OSWALD und W. FEITKNECHT, *J. Microscopie* 4 (1965) 711.

² R. GIOVANOLI, H. R. OSWALD und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1971.

Neuere Versuche an Zinkhydroxidnitrat



haben nun erstmals einen Fall von nachträglicher Rekristallisation des Zersetzungsprodukts gezeigt. Während die aus Zinkhydroxiden im Elektronenmikroskop entstandenen Zinkoxide ihre Orientierung bis zum Sublimationspunkt trotz höchstmöglicher Strahlenbelastung nicht verändern (nur die Reflexe werden zufolge der Kristallitvergrößerung schärfer), zeigt das Texturdiagramm des aus Zinkhydroxidnitrat entstandenen Zinkoxids bei etwas erhöhter Strahlenbelastung eine offenkundige Umordnung (Rekristallisation) an.

In Abb. 1 ist das Texturdiagramm des zunächst im Strahl gebildeten Zinkoxids wiedergegeben, mit verbreiterten Reflexen, die auf Kristallite kleiner als 50 bis 100 Å Durchmesser schließen lassen.

Abb. 2 zeigt das Elektronenbeugungsdiagramm desselben Kristalls nach beendeter Rekristallisation. Die

* Eingegangen am 19. Dezember 1966.

³ W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 14 (1933) 427.

⁴ W. FEITKNECHT, *Essays in Coordination Chemistry*, Birkhäuser, Basel 1966, S. 84–93.

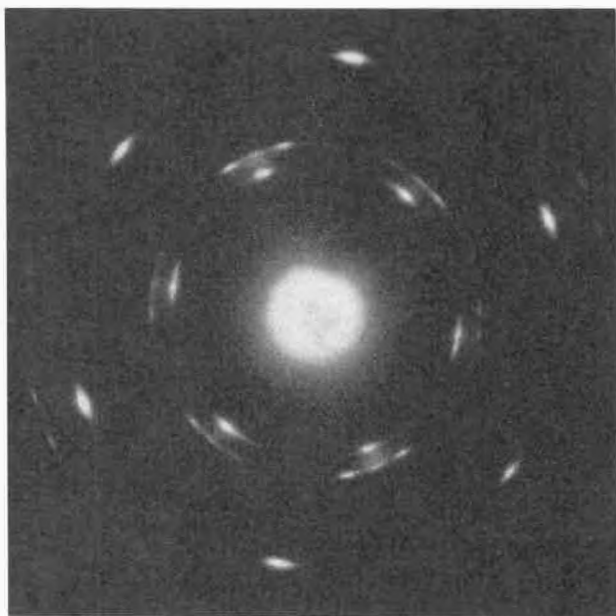


Abb. 1. Texturdiagramm des ZnO unmittelbar nach der Zersetzung des Zinkhydroxidnitrats im Elektronenmikroskop

Reflexe sind nunmehr völlig scharf; die Kristallite sind demnach größer geworden, wie das auch die hier nicht wiedergegebene Abbildung des pseudomorphen Kristalls bezeugt. Während das Zinkoxid vor der Umordnung eine komplizierte Mehrfachtextur aufweist, liegt nach der Umordnung nur noch die Orientierung c parallel dem Elektronenstrahl vor. Da die Reflexe keine periphere Ausdehnung zeigen, ist die Orientierung derart perfekt, daß wohl fast von einem Einkristall gesprochen werden darf.



Abb. 2. Elektronenbeugungsdiagramm desselben Kristalls nach Rekristallisation im Elektronenstrahl

Eine ausführlichere Publikation über die Zersetzung dieses basischen Zinknitrats ist geplant.

Der Autor ist Professor H. R. OSWALD für die Bekanntgabe der Elementarzelle des Zinkhydroxidnitrats zu Dank verpflichtet.

R. GIOVANOLO

Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern