

Les esters hydroxycinnamiques des fruits

J.-J. MACHEIX, Josette RATEAU, Annie FLEURIET et Danielle BUREAU *

LES ESTERS HYDROXYCINNAMIQUES DES FRUITS

J.-J. MACHEIX, Josette RATEAU, Annie FLEURIET
et Danielle BUREAU

Fruits, juin 1977, vol. 32, n°6, p. 397-405.

RESUME - Les principaux esters hydroxycinnamiques identifiés dans la pomme sont l'acide chlorogénique, le p-coumarylglucose, l'acide p-coumarylquinique et le férulylglucose. Les données expérimentales obtenues permettent de dégager quelques idées générales concernant la répartition des dérivés hydroxycinnamiques dans les fruits charnus. L'absence de formes libres des acides, la représentation quantitative des divers termes de la série hydroxycinnamique et la présence, pour un même acide, d'esters avec l'acide quinique ou le glucose, sont discutées.

Parmi les nombreux composés phénoliques présents chez les végétaux et sur lesquels ont été publiées plusieurs mises au point très complètes (HARBORNE, 1964 ; RIBEREAU-GAYON, 1968), les dérivés de l'acide cinnamique sont particulièrement intéressants dans les fruits charnus en raison de leur distribution très large, de leur concentration relativement importante et de leur intervention dans divers domaines physiologiques ou technologiques concernant les fruits (SONDHEIMER, 1958 ; MONTIES, 1966 ; VAN BUREN, 1970 ; HERRMANN, 1973 ; MACHEIX, 1974b). Les résultats obtenus quant aux dérivés hydroxycinnamiques des fruits sont donc déjà nombreux et ils se rapportent fréquemment à la pomme dont l'intérêt économique est évident. Cependant, même dans le cas de ce fruit, notre connaissance de la nature des combinaisons dans lesquelles

sont engagés les acides hydroxycinnamiques reste fragmentaire ; en effet, si la présence des dérivés quiniques de l'acide caféique (BRADFELD et al., 1952 ; HULME, 1953) et de l'acide p-coumarique (CARTWRIGHT et al., 1955 ; WILLIAMS, 1958) a été depuis longtemps mentionnée dans la pomme, celle des esters avec les sucres n'a été signalée que récemment (MACHEIX, 1971), bien que de telles combinaisons soient fréquentes dans d'autres fruits (HARBORNE et CORNER, 1961 ; CHU et al., 1973).

L'étude complète des combinaisons des acides hydroxycinnamiques présentes dans la pomme (*Pirus malus* L., variété Calville blanc) nous a permis de montrer la diversité des formes rencontrées (MACHEIX, 1974b), (figure 1). Dans ce travail, nous tenterons, après avoir rapidement rapporté les principaux résultats concernant la pomme et compte tenu de données bibliographiques se rapportant à d'autres fruits, de dégager quelques remarques de portée assez générale concernant la répartition des esters hydroxycinnamiques.

* - Laboratoire de Physiologie des Organes végétaux, CNRS, 4 ter route des Gardes, 92190 MEUDON (France)
J.-J. MACHEIX - Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Laboratoire de Physiologie végétale appliquée, Place Eugène Bataillon 34060 MONTPELLIER Cedex (France)
Cet article recouvre en partie le texte d'une communication présentée au Colloque de la Société française de Physiologie végétale (27.11.1976).

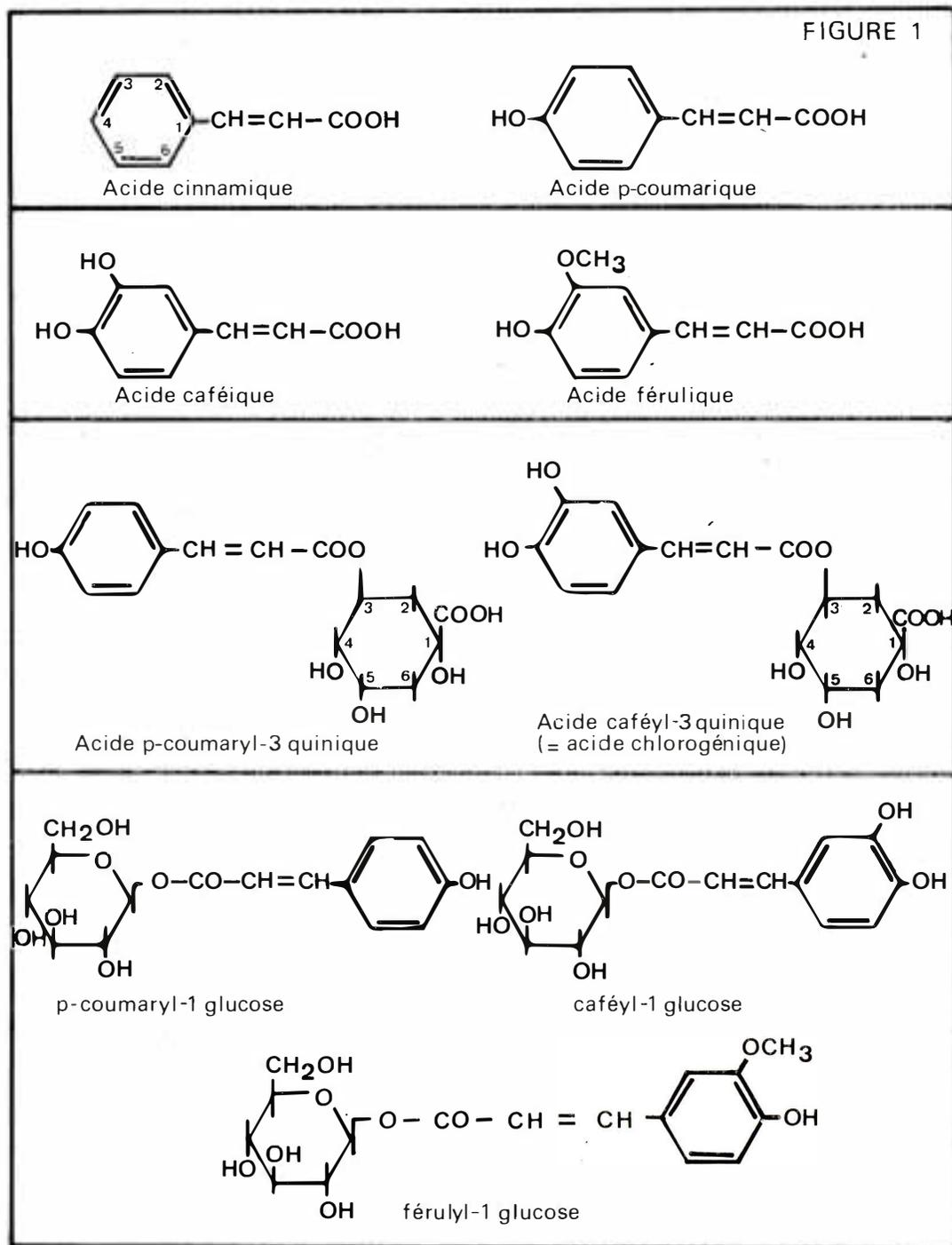


Fig. 1. Formules des esters hydroxycinnamiques présents dans la pomme Calville blanc. La formule des acides libres et de l'acide cinnamique a également été rappelée.

LES PRINCIPAUX ESTERS HYDROXYCINNAMIQUES DE LA POMME

L'extraction, la séparation chromatographique, l'identification et le dosage des esters hydroxycinnamiques ont été conduits selon des processus expérimentaux déjà décrits (MACHEIX, 1971, 1974b) ; l'étude a porté sur les composés solubles dans l'alcool à 80 %, aucune combinaison insoluble des acides hydroxycinnamiques semblables à celles décrites par EL-BASYOUNI et al. (1964) n'ayant été détectée dans notre matériel.

Les esters hydroxycinnamiques présents dans les extraits peuvent être regroupés en deux séries ayant des caractères bien distincts lors de l'observation des chromatogrammes en lumière UV (figure 2) :

1 - certains présentent, comme l'acide chlorogénique témoin, une fluorescence bleue qui vire au jaune-vert en présence d'ammoniac. Parmi ces composés, le plus important est l'acide chlorogénique (AC) (acide caféyl-3 quinique), dont la présence est très classique dans toutes les variétés de pommes étudiées (HERRMANN, 1973). Les autres dérivés caféiques n'existent qu'à l'état de traces : il s'agit vraisemblablement (MACHEIX, 1974b) d'acide isochlorogénique (IC) et, peut-être, d'un dérivé du type caféyl-glucose (CG). De plus, un spot assez important (FG) apparaît sur les chromatogrammes avec des caractéristiques de fluorescence voisines de l'acide chlorogénique, mais, contrairement au cas des composés précédemment déterminés, cette fluorescence s'intensifie en présence de réactif de BENEDIKT (REZNIK et EGGER, 1961) : la molécule ne comprend donc pas de groupement o-diphénolique libre. Après dégradation par hydrolyse alcaline ou enzymatique (par la β -glucosidase) la partie phénolique est aisément identifiée à l'acide férulique et la moitié non phénolique à un ose, très vraisemblablement le glucose. Il s'agit donc d'un ester de l'acide férulique avec un sucre, très probablement le férulyl-1 glucose, déjà identifié dans divers matériels (HARBORNE et CORNER, 1961 ; TANGUY, 1970) ; cette identification a par ailleurs été confirmée par comparaison avec du férulyl-1 glucose d'*Anthirinum majus* (FLEURIET, 1975).

2 - les autres dérivés hydroxycinnamiques présents dans la pomme ont des caractéristiques de fluorescence rappelant celles de l'acide p-coumarique ou de ses dérivés (WILLIAMS, 1955 ; LEVY et ZUCKER, 1960) : une fluorescence bleue ou bleue-violette qui n'apparaît qu'en présence de vapeurs d'ammoniac. La complexité des dérivés quiniques de l'acide p-coumarique présents dans la pomme a été signalée depuis longtemps (CARTWRIGHT et al., 1955 ; WILLIAMS, 1958) et nous retrouvons dans la variété Calville blanc trois spots dont les deux plus importants correspondraient vraisemblablement au p-coumaryl-3 quinique (spot n° 1) et au p-coumaryl-4 quinique (spot n° 2) (MACHEIX : 1974b). La présence presque exclusive de ce dernier isomère a d'ailleurs

été signalée dans les pommes de la variété Yearlington Mill (WHITING et COGGINS, 1975).

Par ailleurs, nous avons pu montrer (MACHEIX, 1971) qu'un autre ester de l'acide p-coumarique est également présent dans la variété Calville blanc : il s'agit du p-coumaryl-1 glucose, particulièrement bien séparé des esters quiniques dans le solvant butanol-ammoniac (figure 2).

Ces premières observations permettent donc de mettre en évidence la diversité des dérivés hydroxycinnamiques présents dans la pomme ; cependant, le cas de ce fruit est relativement simple vis-à-vis des situations plus complexes étudiées par exemple chez la tomate (FLEURIET, 1976), l'avocat (RAMIREZ-MARTINEZ et LUH, 1973), les aïrelles (CHU et al., 1973) ou la cerise (MELIN, 1976) dans laquelle sont présents onze dérivés p-coumariques différents.

Parmi les nombreux problèmes soulevés par l'ensemble de ces observations, nous en retiendrons trois qui nous apparaissent comme particulièrement intéressants :

- l'absence de formes libres des acides hydroxycinnamiques,
- la représentation quantitative inégale de chacun des termes de la série,
- l'existence, pour chacun des acides hydroxycinnamiques, d'esters avec l'acide quinique et le glucose ou seulement avec l'un de ces deux composés.

ABSENCE DE FORMES LIBRES DES ACIDES HYDROXYCINNAMIQUES

Aucune trace d'acides hydroxycinnamiques libres n'a pu être décelée dans la pomme Calville blanc. La présence naturelle d'acides phénoliques à l'état libre dans les pommes n'a d'ailleurs été signalée qu'exceptionnellement (FISCHER, 1965-1966 ; WALKER, 1969) et il en est de même pour les autres fruits : tomates (WALKER, 1962), raisin (RIBERAU-GAYON, 1963 ; SINGLETON et ESAU, 1969), cerises (RUDNICKI et al., 1973).

Par contre, on rencontre plus fréquemment les acides libres dans les fruits qui sont soumis à certaines conditions exceptionnelles naturelles ou artificielles que nous regrouperons dans trois rubriques :

1 - après infection des fruits par *Penicillium expansum*, vraisemblablement par hydrolyse des esters sous l'action des enzymes pectolytiques secrétées par le champignon (WALKER, 1969).

2 - au cours des traitements technologiques subis par les fruits (congélation appertisation, conservation en milieu anaérobie ...). Ainsi les acides p-coumarique et caféique ont été mis en évidence dans divers fruits congelés puis conservés à basse température : les avocats (RAMIREZ-MARTINEZ et LUH, 1973), les cerises (SCHALLER et VON ELBE,

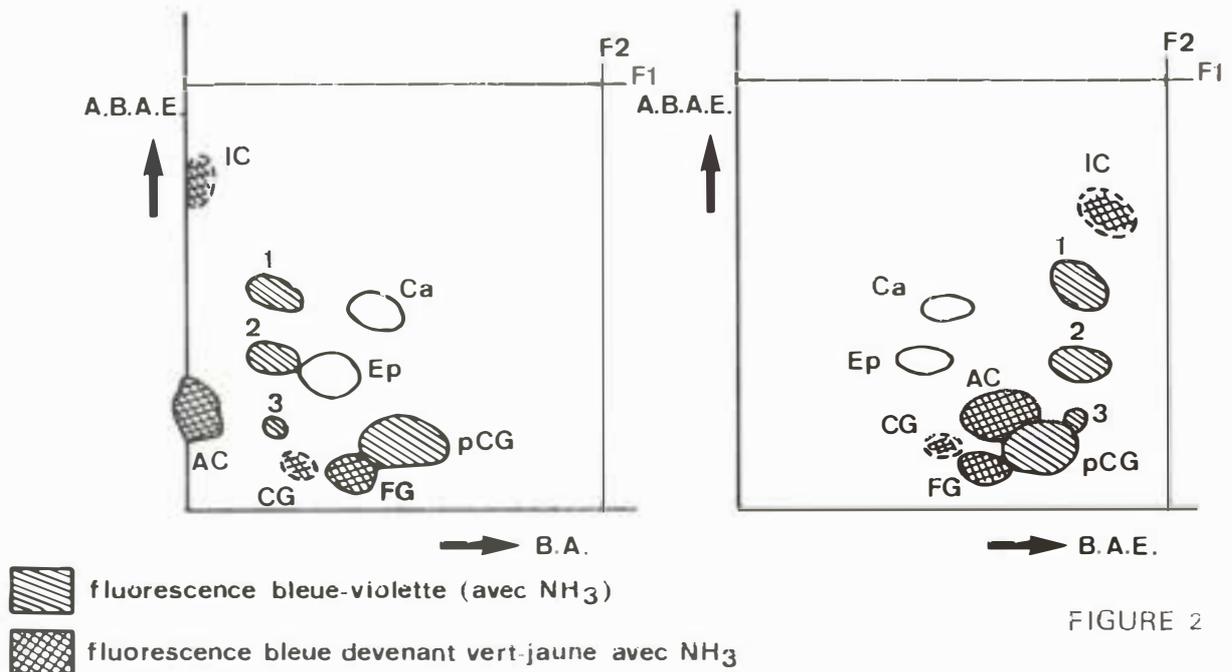


FIGURE 2

Fig. 2. Chromatogrammes bidimensionnels d'extraits de pomme. 1ère dimension : A.B.A.E. (Acétate de butyle-acide acétique eau, 4/1/5 phase supérieure) ; 2ème dimension : B.A. (Butanol-ammoniaque 2%, 1/1, phase supérieure), ou B.A.E. (Butanol-acide acétique, eau, 4/1/2).

On n'a représenté que les esters hydroxycinnamiques et, à titre de repère, la (+)-catéchine (Ca) et l'épicatéchine (Ep).

Identification des spots : AC : acide chlorogénique ; FG : férulylgucose ; CG : caféylglucose (?) ; IC : acide iso-chlorogénique ; pCG : p-coumarylglucose ; 1, 2 et 3 : isomères de l'acide p-coumarylquinique.

1970), les sorbes (PYYSALO et KUUSI, 1974). Des acides hydroxycinnamiques libres sont également signalés dans les produits appertisés : les pêches (LUH et al., 1967), la purée de poires (STOUD et LUH, 1966), les abricots (EL SAYED et LUH, 1965) et les jus de tomates (RIVAS et LUH, 1968). Enfin, dans certains cas, les formes libres peuvent apparaître au détriment des formes combinées dans les fruits placés en anaérobiose (FLEURIET, 1975).

3 - après fourniture d'un précurseur métabolique des acides hydroxycinnamiques (HARBORNE et CORNER, 1961).

Enfin, il faut signaler que les opérations d'extraction effectuée dans des conditions trop brutales (température trop élevée, milieu trop acide) peuvent entraîner une hydrolyse partielle des formes combinées. Le contrôle chromatographique de l'absence d'acides hydroxycinnamiques libres dans la pomme permet d'ailleurs de s'assurer qu'aucune dégradation chimique n'est intervenue au cours de l'extraction (MACHEIX, 1974b).

Il est cependant très possible que des acides hydroxycinnamiques libres soient présents dans les fruits en si faible

quantité qu'ils ne sont pas détectés par les techniques chromatographiques classiques ; ainsi l'absence de formes libres ne signifie pas qu'il faille exclure totalement leur intervention métabolique, sous des formes vraisemblablement activées (TOWERS, 1964).

REPRESENTATION QUANTITATIVE DES DIFFERENTS TERMES DE LA SERIE HYDROXYCINNAMIQUE

La représentation quantitative des divers termes de la série hydroxycinnamique est particulièrement inégale. Les données qui nous semblent les plus significatives ont été rapportées dans le tableau I mais quelques indications complémentaires concernant d'autres fruits pourront être trouvées dans les travaux de divers auteurs : STÖHR et HERRMANN pour les fraises (1975a), les groseilles et cassis (1975b), les agrumes (1975c) ; STÖHR et al. (1975 d) pour les cerises et les prunes ; BULL (1971) et DIEUDONNÉ (communication personnelle) pour l'ananas. Pour de nombreux autres fruits, souvent très importants du point de vue économique, par exemple la banane (PALMER,

1971), aucune donnée précise se rapportant aux dérivés hydroxycinnamiques n'est disponible à notre connaissance en dehors des indications très générales concernant les tannins.

Les dérivés caféiques (essentiellement l'acide chlorogénique) prédominent largement dans la pomme Calville blanc (MACHEIX, 1974b) comme dans la plupart des autres variétés étudiées ; ainsi, ils représentent 75 % des dérivés hydroxycinnamiques totaux dans la pomme Golden delicious (d'après MOSEL et HERRMANN, 1974a). Leur teneur varie d'ailleurs avec la variété et le stade de croissance considérés (MACHEIX, 1974a ; MOSEL et HERRMANN, 1974a). La même prédominance des dérivés caféiques se retrouve également dans de nombreux autres fruits et ce n'est qu'exceptionnellement, dans les framboises par exemple, que l'acide caféique est présent en quantité très faible (MOSEL et HERRMANN, 1974b).

Les dérivés de l'acide p-coumarique sont nettement moins abondants que ceux de l'acide caféique dans la pomme ; ainsi, dans la variété Calville blanc, au début de la croissance, ils n'entrent en compte que pour 20 % de l'ensemble des acides hydroxycinnamiques dosés. Alors que leur présence est signalée dans de nombreux autres fruits : pamplemousse (MAIER et METZLER, 1967), tomates (WARDALE, 1973 ; FLEURIET, 1975), pêches (LUH et al., 1967), poires (MOSEL et HERRMANN 1974a), ... les dérivés p-coumariques ne deviennent prédominants que dans les framboises (MOSEL et HERRMANN, 1974b), les fraises (STOHR et HERRMANN, 1975a), le raisin rouge (RIBEREAU-GAYON, 1963) et les avocats (RAMIREZ-MARTINEZ et LUH, 1973).

Les dérivés féruliques sont peu abondants dans la pomme (HERRMANN, 1958 ; MACHEIX, 1974b) où ils ne représentent que 3 à 5 % des acides hydroxycinnamiques ; la même situation se retrouve avec les abricots (EL SAYED et LUH, 1965), les sorbes (PYYSALO et KUUSI, 1974) et le raisin rouge (RIBEREAU-GAYON, 1963). D'une manière générale, ils ne sont jamais prédominants dans les fruits, mais peuvent parfois exister en quantités assez importantes : ainsi, dans les tomates vertes, ils représentent 5,5 % des composés phénoliques (tableau 1) et augmentent légèrement au cours de la maturation. Dans les mûres, la proportion (exprimée par rapport aux acides hydroxycinnamiques totaux) peut s'élever jusqu'à 16 % et atteindre 25 % environ dans le raisin, mais ce sont les framboises qui représentent un cas extrême car elles sont plus riches en dérivés féruliques qu'en dérivés caféiques (MOSEL et HERRMANN, 1974b).

Aucun des dérivés de l'acide sinapique n'a été mis en évidence dans les pommes, ces substances étant d'ailleurs rarement signalées dans les fruits, excepté dans les tomates vertes où la teneur en acide sinapique peut atteindre 5 à 7 % des acides hydroxycinnamiques (tableau 1).

Il faut remarquer enfin qu'il n'a pas été possible de mettre en évidence dans la pomme de dérivés de l'acide cinnamique s.s. Cependant, la révélation de ces composés est délicate en raison de leur nature non phénolique et il se pourrait qu'ils n'existent qu'à l'état de traces non détectables. Ces dérivés sont d'ailleurs très rarement signalés dans les fruits. Seules les observations de CHU et al. (1973) rapportent la présence dans les aîrelles d'un composé qui pourrait être un ester de l'acide cinnamique avec le glucose.

L'ensemble des résultats présentés ne peut donner qu'une idée assez générale des proportions relatives des différents groupes de composés car divers facteurs tendent à les modifier, en particulier le stade d'évolution du fruit (MACHEIX, 1974a).

LES ESTERS AVEC L'ACIDE QUINIQUE OU LE GLUCOSE

Les formes combinées des acides hydroxycinnamiques le sont soit avec l'acide quinique sous forme de depsides (acides chlorogénique et p-coumarylquinique), soit avec des sucres (p-coumarylglucose, férulylglucose). Dans le cas de la pomme tous les dérivés identifiés sont dégradables par hydrolyse alcaline ; il s'agit donc d'esters, la (ou les) fonction (s) phénolique (s) de la molécule restant libre (s), contrairement à certains hétérosides signalés dans les baies des espèces sauvages de pomme de terre (HARBORNE et CORNER, 1961) ou les aîrelles (CHU et al., 1973).

Dans la pomme, l'accumulation des esters avec l'acide quinique ou les sucres se fait préférentiellement vers l'un ou l'autre de ces dérivés selon les termes de la série hydroxycinnamique. L'ensemble correspond à une situation assez originale (tableau 2) : alors que l'acide p-coumarique est présent sous forme de deux esters, le p-coumarylglucose et l'acide p-coumarylquinique, l'acide caféique existe presque exclusivement sous forme de son dérivé quinique le plus classique (l'acide chlorogénique) et l'acide férulique n'est représenté que par le composé que nous avons identifié comme étant du férulylglucose. L'acide férulyl-3 quinique et ses isomères, si abondants dans d'autres matériels (PICTET et BRANDENBERGER, 1960 ; TANGUY, 1970) semblent absents dans la pomme. Par ailleurs, le caféylglucose n'existe qu'à l'état de traces très légères (l'identification n'étant pas définitive), alors que nous avons montré qu'il peut se former *in vitro*, en présence d'un extrait enzymatique de pommes, selon deux processus différents : d'une part par hydroxylation du p-coumarylglucose sous l'action des phénols-oxydases et d'autre part par estérification de l'acide caféique en présence d'uridine-diphosphoglucose (MACHEIX, 1974b, 1976).

La régulation de la synthèse et de l'accumulation de chacun des esters de la série cinnamique semble donc

TABLEAU 1 - Pourcentage des esters des acides hydroxycinnamiques présents dans divers fruits.

ESTERS DES ACIDES	Pêche (1)	Poire (1)	Cerise (2)	Tomate		Pomme		Mures (5)		Raisin (6)		Framboises (5)
	Michellini	Doyenné du Comice		Bigarreau Napoléon	Lycopersicon esculentum (3)	var. cerasiforme (1)	Calville (4)	Golden (5)	blanc	rouge		
CAFEIQUE	> 95	91	86	85	91	75	75	51 - 62	50	33	t	
P-COU-MARIQUE	< 5	8	10	4	2	20	20	24 - 30	25	66	53-73	
FERULIQUE	-	t	t	6	t	4-5	4-5	10 - 20	25	1	27-47	
SINAPIQUE	-	-	t	5	7	-	-	-	-	-	-	

1- Données originales
2- D'après MELIN, 1976
3- D'après WARDALE, 1973
4- MACHEIX, 1974 b
5- D'après MOSEL et HERRMANN, 1974
6- D'après RIBEREAU-GAYON, 1963

t : traces
- : composé non signalé

TABLEAU 2 - Pourcentage des esters quiniques et des esters glucosés des acides hydroxycinnamiques dans la pomme (var. Calville blanc).

Dérivés	quinique	glucosé
p-coumarique	15 %	5 %
caféique	75 %	traces
férulique	0 %	5 %

particulièrement complexe dans la pomme. D'une manière générale, la présence exclusive dans les fruits des depsides quiniques est fréquemment rapportée (VAN BUREN, 1970 ; HERRMANN, 1973), alors que la formation préférentielle d'esters (ou d'hétérosides) avec le glucose, sans accumulation correspondante des dérivés quiniques, reste exceptionnelle (HARBORNE et CORNER, 1961 ; CHU et al., 1973), de même que la présence simultanée d'esters avec l'acide quinique ou le glucose. Il est cependant difficile de généraliser ces observations car la connaissance des esters avec les sucres est encore très insuffisante ; de plus, de nombreux travaux rapportent seulement l'identification des parties phénoliques après hydrolyse alcaline.

Il faut signaler enfin que la teneur de certains organes en dérivés des acides hydroxycinnamiques peut être fortement modifiée après fourniture de précurseurs ; ainsi, en présence de phénylalanine, des disques de parenchyme de pommes accumulent préférentiellement le p-coumarylglucose (MACHEIX, 1974b). Par ailleurs, la formation de dérivés hydroxycinnamiques avec des composés organiques autres que l'acide quinique ou le glucose a pu être signalée dans les fruits : avec l'acide shikimique dans la datte (MAIER et al., 1964), l'acide tartrique dans le raisin (RIBE-REAU-GAYON, 1965), ou la putrescine dans le pample-

mousse ou l'orange (WHEATON et STEWART, 1965). Les esters avec l'acide malique, identifiés dans le haricot (TANGUY et MARTIN, 1972), n'ont pas été retrouvés dans la pomme où cet acide organique est pourtant prédominant.

CONCLUSION

L'étude des esters hydroxycinnamiques de quelques fruits a permis de souligner la diversité de ces composés et leur représentation quantitative très inégale d'une espèce à l'autre. Toutes ces observations posent le problème de l'accumulation préférentielle de certains composés et de la signification biosynthétique de chacun d'entre eux vis-à-vis du terme plus complexe de la même série.

L'importance des combinaisons des acides phénoliques avec les sucres a été fréquemment signalée dans la formation d'autres esters hydroxycinnamiques, en particulier de ceux avec l'acide quinique (AVADHANI et TOWERS, 1961 ; RONECKLES, 1963 ; KOJIMA et URITANI, 1972). Ainsi, dans certains cas, la formation des dérivés quiniques suivrait celle des esters avec les sucres, par transestérification ; cependant, le caractère fonctionnel *in vivo* d'un tel passage reste hypothétique (HANSON, 1966), les dérivés quiniques étant fréquemment synthétisés directement (STOCKIGT et ZENK, 1974).

Les données expérimentales obtenues jusqu'à présent sont encore trop fragmentaires pour permettre d'avancer des conclusions définitives, et seule une étude complète des divers passages possibles entre tous ces composés nous permettra de mieux comprendre la nature des phénomènes régulateurs qui conduisent aux teneurs observées naturellement dans les fruits.

BIBLIOGRAPHIE

- AVADHANI (P.N.) et TOWERS (G.H.N.). 1961.
Fate of Phenylalanine-¹⁴C and cinnamic acid-¹⁴C in *Malus* in relation to phloridzin synthesis.
Can. J. Biochem. Physiol., 39, 1605-1616.
- BRADFIELD (A.E.), FLOOD (A.E.), HULME (A.C.) et WILLIAMS (A.H.). 1952.
Chlorogenic acid in fruit trees.
Nature, 170, 26 juillet, 168.
- CARTWRIGHT (R.A.), ROBERTS (E.A.H.), FLOOD (A.E.) et WILLIAMS (A.H.). 1955.
The suspected presence of p-coumaryl-quinic acids in tea, apple and pear.
Chem. and Ind., 20 août, 1062-1063.
- CHU (N.T.), CLYDESDALE (F.M.) et FRANCIS (F.J.). 1973.
Isolation and identification of some fluorescent phenolic compounds in cranberries.
J. Food Sci., 38, 6, 1038-1042.
- DULL (G.G.). 1971.
The pineapple : general.
In The biochemistry of Fruits and their products, HULME A.C., ed., vol. II, 303-324, Academic Press, Londres.
- EL BASYOUNI (S.), NEISH (A.C.) et TOWERS (G.H.N.). 1964.
The phenolic acids in wheat. III. Insoluble derivatives of phenolic cinnamic acids as natural intermediates in lignin biosynthesis.
Phytochem., 3, 6, 627-639.
- EL SAYED (A.R.S.) et LUH (B.S.). 1965.
Polyphenolic compounds in canned apricots.
J. Food Sci., 30, 6, 1016-1020.
- FISHER (D.J.). 1965-1966.
Phenolic compounds of the apple fruit cuticle.
A.R. Long Ashton Agric. Hort. Res. Stat., 255-258.
- FLEURIET (A.). 1975.
Effet des blessures et de l'anaérobiose sur les composés phénoliques des fruits de tomate (*Lycopersicon esculentum*, var. *cerasiforme*).
These Doct. 3ème cycle, Univ. Paris VI, 70 p.
- FLEURIET (A.). 1976.
Evolution des composés phénoliques au cours de la croissance et de la maturation des fruits de tomates « cerise » (*Lycopersicon esculentum* var. *cerasiforme*).
Fruits, 31, 2, 117-126.
- HANSON (K.R.). 1966.
Chlorogenic acid biosynthesis. Incorporation of (α-¹⁴C) cinnamic

- acid into the cinnamoyl and hydroxycinnamoyl conjugates of the potato tuber.
Phytochem., 5, 3, 491-499.
- HARBORNE (J.B.). 1964.
Phenolic glycosides and their natural distribution.
in *Biochemistry of phenolic compounds*, HARBORNE J.B. ed., Academic Press, Londres, 129-169.
- HARBORNE (J.B.) et CORNER (J.J.). 1961.
Plant polyphenols. 4-Hydroxycinnamic acid-sugar derivatives.
Biochem. J., 81, 242-250.
- HERRMANN (K.). 1958.
Über Oxydation ferment und phenolische Substrate in Gemüse und Obst : Catechin, Oxymzimsäure und o-Phenol oxydase.
Z. Lebensm. Unters. u.-Forsch., 108, 152-157.
- HERRMANN (K.). 1973.
The phenolics of fruit. I-Our knowledge of occurrence and concentration of fruit phenolics and of their variations in the growing fruit.
Z. Lebensm. Unters.u.-Forsch., 151, 41-51.
- HULME (A.C.). 1953.
The isolation of chlorogenic acid from the apple fruit.
Biochem. J., 53, 3, 337-340.
- KOJIMA (M.) et URITANI (I.). 1972.
Elucidation of the structure of a possible intermediate in chlorogenic acid biosynthesis in sweet potato root tissue.
Plant and Cell Physiol., 13, 1075-1084.
- LEVY (C.) et ZUCKER (M.). 1960.
Cinnamyl and p-coumaryl esters as intermediates in the biosynthesis of chlorogenic acid.
J. Biol. Chem., 235, 8, 2418-2425.
- LUH (B.S.), HSU (E.T.) et STACHOWICZ (K.). 1967.
Polyphenolic compounds in canned Cling Peaches.
J. Food Sci., 32, 251-258.
- MACHEIX (J.-J.) 1971.
Présence dans les pommes de plusieurs dérivés de l'acide para-coumarique.
C.R. Acad. Sci., 272, 8, 1097-1100
- MACHEIX (J.-J.). 1974a.
Evolution de la teneur du fruit de *Pirus malus* L., en esters des acides p-coumarique et caféique au cours de la croissance.
Physiol. Veg., 12, 1, 25-33.
- MACHEIX (J.-J.). 1974b.
Les esters hydroxycinnamiques de la pomme : identification, variations au cours de la croissance du fruit et métabolisme.
Thèse Doct. Etat, Univ. Paris VI, A.O. CNRS 10703.
- MACHEIX (J.-J.). 1977.
Biosynthèse des esters glucosés des acides hydroxycinnamiques à partir d'U.D.P.G. et des acides libres.
C.R. Acad. Sci., Paris, 284, 1, 33-36.
- MAIER (V.P.) et METZLER (D.M.). 1967.
Grapefruit phenolics : II.- Principal aglycones of endocarp and peel and their possible biosynthetic relation ship.
Phytochem., 6, 8, 1127-1135.
- MAIER (V.P.), METZLER (D.M.) et HUBER (A.F.). 1964.
3-O caffeoylshikimic acid (dactylifric acid) and its isomers, a new class of enzymic browning substrates.
Biochem. Biophys. Res. Comm., 14, 124-128.
- MELIN (C.). 1976.
Les composés phénoliques au cours de la croissance et de la maturation de la cerise, *Prunus avium* (L.), variété «Bigarreau Napoléon».
Thèse Doc. 3ème cycle, Univ. Orléans, 160 p.
- MONTIES (B.). 1966.
Nature et propriétés chimiques des principaux polyphénols de la pomme.
Ann. Physiol. Veg., 8, 1, 49-73.
- MOSEL (H.D.) et HERRMANN (K.). 1974 a.
Changes in catechins and hydroxycinnamic acid derivatives during development of apples and pears.
J. Sci. Food Agric., 25, 3, 251-256.
- MOSEL (H.D.) et HERRMANN (K.). 1974b.
Phenolics of fruits. IV.- The phenolics of blackberries and raspberries and their changes during development and ripeness of the fruits.
Z. Lebensm. Unters. u.-Forsch., 154, 324-327.
- PICTET (G.) et BRANDENBERGER (H.). 1960.
Substances polyphénoliques des plantes. II.- Separation des acides phénoliques du café vert et du café rôti.
J. of Chromatogr., 4, 396-409.
- PALMER (J.K.). 1971.
The banana.
In *The Biochemistry of Fruits and their products*. HULME A.C., ed. vol. II, 65-105, Academic Press, Londres.
- PYYSAALO (H.) et KUUSI (T.). 1974.
Phenolic compounds from the berries of Mountain Ash. *Sorbus aucuparia*.
J. Food Sci., 39, 636-638.
- RAMIREZ-MARTINEZ (J.R.) et LUH (B.S.). 1973.
Phenolic compounds in frozen avocados.
J. Sci. Food Agric., 24, 2, 219-225.
- KEZNIK (H.) et EGGER (K.). 1961.
Benedikts reagens als Indicator für phenolische Ortho-dihydroxygruppen.
Zeitsch. j. Anal. Chem., 183, 3, 196-199.
- RIBEREAU-GAYON (P.). 1963.
Les acides phénols de *Vitis vinifera*.
C.R. Acad. Sci., Paris, 256, 19, 4108-4111.
- RIBEREAU-GAYON (P.). 1965.
Identification d'esters des acides cinnamiques et de l'acide tartarique dans les limbes et les baies de *Vitis vinifera*.
C.R. Acad. Sci., Paris, 260, 1, 341-343
- RIBEREAU-GAYON (P.). 1968.
Les composés phénoliques des végétaux.
Dunod ed., Paris, 254 p.
- RIVAS (N.) et LUH (B.S.). 1968.
Polyphenolic compounds in canned tomato pastes
J. Food Sci., 33, 358-363.
- RUDNICKI (R.), HAMMOND (R.K.) et BUKOVAC (M.J.). 1973.
Endogenous plant growth substances in developing fruit of *Prunus cerasus* L. II.- Levels of extractables p-coumaric acid in the pericarp
J. Amer. Soc. Hort. Sci., 98, 225-229.
- RUNECKLES (V.C.). 1963.
Tobacco polyphenols. II.- On the biosynthesis of chlorogenic acid.
Canad. J. of Biochem. and Physiol., 41, 2249-2258.
- SCHALLER (D.R.) et VON ELBE (J.H.). 1970.
Polyphenols in Montmorency cherries.
J. Food Sci., 35, 762-765.
- SINGLETON (V.L.) et ESAU (P.). 1969.
Phenolic substances in grapes and wines and their significance.
Adv. Food Research, suppl. 1, Academic Press, Londres.
- SLOUD (F.B.) et LUH (B.S.). 1966.
Polyphenolic compounds in pear puree.
Food Technol., 20, 4, 534-538.
- SONDHEIMER (E.). 1958.
On the distribution of caffeic acid and chlorogenic acid isomers in plants.
Arch. Biochem. Biophys., 74, 131-133.
- STOCKIGT (J.) et ZENK (M.H.). 1974.
Enzymatic synthesis of chlorogenic acid from caffeoyl coenzyme A and quinic acid.
F.E.B.S. Letters, 42, 2, 131-134.
- STOHR (H.) et HERRMANN (K.). 1975a.
The phenolics of fruit. V.- The phenolics of strawberries and their changes during development and ripeness of the fruits (en allemand).
Z. Lebensm. Unters.-Forsch., 159, 341-348.
- STOHR (H.) et HERRMANN (K.). 1975b.
The phenolics of fruits. VI.- The phenolics of currants, gooseberries and blackberries. Changes in phenolic acids and catechins during development of black currants (en allemand).
Z. Lebensm. Unters.-Forsch., 159, 31-37.

- STOHR (H.) et HERRMANN (K.). 1975c.
On the occurrence of derivatives of hydroxycinnamic acids, hydroxybenzoic acids, and hydroxycoumarins in Citrus fruits (en allemand).
Z. Lebensm. Unters.-Forsch., 159, 305-306.
- STOHR (H.), MOSEL (H.D.) et HERRMANN (K.). 1975d.
The phenolics of fruits. VII. The phenolics of cherries and plums and the changes in catechins and hydroxycinnamic acid derivatives during the development of fruits.
Z. Lebensm. Unters.-Forsch., 159, 85-91.
- TANGUY (J.). 1970.
Quelques aspects du métabolisme des composés phénoliques chez les *Nicotiana* hypersensibles au virus de la mosaïque du tabac.
Thèse Doct. Etat, Univ. Paris, 136 p.
- TANGUY (J.) et MARTIN (C.). 1972.
Sur quelques constituants phénoliques des feuilles cotylédonaire de plantules de *Phaseolus vulgaris* var. *Pinto*.
C.R. Acad. Sci., Paris 274, 25, 3402-3404.
- TOWERS (G.H.N.). 1964.
Metabolism of phenolics in higher plants and microorganisms.
In Biochemistry of phenolic compounds, HARBORNE J.B. ed. Academic Press, Londres, 249-294.
- VAN BUREN (J.). 1970.
Fruit phenolics.
In The Biochemistry of fruits and their products, vol. I, HULME A.C. ed., Academic Press, Londres, 269-304.
- WALKER (J.R.L.). 1962.
Phenolic acids in «cloud» and normal tomato fruit wall tissue.
J. Sci. Food Agr., 13, 7, 363-367.
- WALKER (J.R.L.). 1969.
Inhibition of the apple phenolase system through infection by *Penicillium expansum*.
Phytochem., 8, 3, 561-566.
- WARDALE (D.A.). 1973.
Effect of phenolic compounds in *Lycopersicum esculentum* on the synthesis of ethylen.
Phytochem., 12, 7, 1523-1530.
- WHEATON (T.A.) et STEWART (I.). 1965.
Feruloylputrescine : Isolation and identification from Citrus leaves and fruit.
Nature, 206, 4984, 620-621.
- WHITING (G.C.) et COGGINS (R.A.). 1975.
4-p-coumarylquinic acid in apple fruits.
Phytochem., 14, 2, 593.
- WILLIAMS (A.H.). 1955.
Paper chromatography of cinnamic acid derivatives.
Chem. and Ind., 29, 120-121.
- WILLIAMS (A.H.). 1958.
p-coumarylquinic acid from apple fruit.
Chem. and Ind., 13 septembre, 1200.

