

209. Sur la composition de l'arôme de thé [1]

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

(17 VI 66)

Au cours d'une étude de l'arôme du thé noir (v. Tableau I), nous avons retrouvé 19 composés décrits par d'autres auteurs, en particulier par YAMANISHI *et al.* [2] à [6]. Nous avons d'autre part identifié 4 substances qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été citées: le *pentène-1-ol-3*, le *trans-hexène-2-ol-1*, l' α -*terpinéol* et la β -*ionone*. Tous les composés mentionnés dans le Tableau I ont été purifiés par chromatographie préparative en phase gazeuse, et identifiés par leurs spectres infra-rouges; la figure 1 représente un chromatogramme analytique de l'arôme de thé obtenu par

Tableau I. Substances identifiées dans l'arôme de thé noir

Substances	Indices de rétention d'après KOVATS [13]	
	DEGSa ^{b)}	Température
Méthyl-2-butanal [7]	}	Substances confondues avec le solvant
Méthyl-3-butanal [2] [3] [7] [8]		
Pentanal [2]		
Hexanal [7] [8]		
<i>Pentène-1-ol-3</i>	}	1220 60°
<i>trans</i> -Hexène-2-al [2] [3] [7] [8]		
Hexanol-1 [2] [7] [8]	}	1255 60°
<i>cis</i> -Pentène-2-ol-1 [2]		
<i>cis</i> -Hexène-3-ol-1 [2] [3] [8] [9]		1335 65°
<i>trans</i> -Hexène-3-ol-1 [3] [9]		1355 65°
<i>trans</i> -Hexène-2-ol-1		1390 75°
<i>trans</i> -Vinyl-2-méthyl-2-(hydroxy-1-méthyl-1-éthyl)-5-tétrahydro- furanne (oxyde de linalol I) [2] [3] [4] ^{a)}		1430 80°
<i>cis</i> -Vinyl-2-méthyl-2-(hydroxy-1-méthyl-1-éthyl)-5-tétrahydro- furanne (oxyde de linalol II) [2] [3] [4] ^{a)}		1470 85°
Linalol [2] [3] [8]	}	1530 85°
Benzaldéhyde [2] [3] [7]		
α - <i>Terpinéol</i>		1635 100°
Phénylacétaldéhyde [1] [2]		1685 105°
Acide pentanoïque [5] [10]		1700 110°
<i>cis</i> -Vinyl-2-triméthyl-2, 6, 6-hydroxy-5-tétrahydropyranne (oxyde de linalol III) [2] [3] ^{a)}		1725 110°
Salicylate de méthyle [3] [8]		1815 115°
Géranol [2] [3] [7] [8]		1825 120°
Alcool benzylique [2] [3] [7]		1830 120°
β - <i>Ionone</i>		1940 125°

a) Pour la signification des désignations *cis*- et *trans*- dans ces composés, voir [17], spécialement la note 1).

b) Cf. partie expérimentale.

entraînement à la vapeur d'eau d'une suspension de thé noir en provenance de Ceylan. Ce chromatogramme en température programmée complète les données de l'analyse isotherme déjà publiée [11].

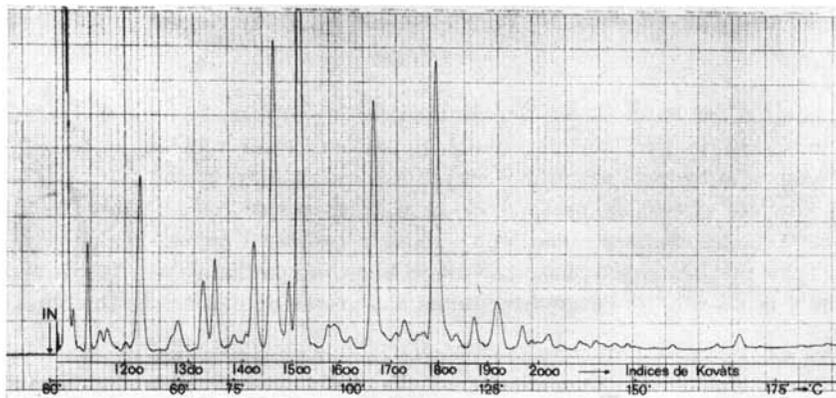


Fig. 1. Chromatogramme analytique de l'arôme de thé

Quant aux composés nouveaux, il convient de relever que le *pentène-1-ol-3* a été décelé pour la première fois dans un produit naturel, l'arôme de framboise, par SUNDT & WINTER [12]. Ces auteurs l'ont identifié par son ester dinitro-3,5-benzoïque. La technique de chromatographie en phase gazeuse nous a permis d'isoler cet alcool à l'état libre; la spectrographie de masse à haute résolution permet d'expliquer sa fragmentation de la manière suivante:



Le fragment $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$ provient d'un réarrangement avec perte d'éthylène; le fragment C_5H_8^+ est dû à la perte d'une molécule d'eau.

Ce spectre de masse a été déterminé au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble grâce à l'extrême obligeance de M. A. CORNU, que nous tenons à remercier ici.

Partie expérimentale

Le spectre de masse a été déterminé sur un appareil ASSOCIATED ELECTRICAL INDUSTRIES MS-9. Les spectres IR. ont été déterminés sur un appareil PERKIN-ELMER 521; les échantillons ont été préparés en films liquides sur des microplaques de NaCl de 2 à 6 mm de diamètre.

1. *Chromatographie en phase gazeuse.* Nous avons utilisé des colonnes analytiques avec détecteur à ionisation de flamme, sur un appareil AEROGRAPH MODULINE 1520 équipé d'une programmation de température. Les colonnes préparatives ont été utilisées pour des séparations isothermes avec détecteur à conductibilité thermique (appareil AEROGRAPH A-700). Colonnes et phases stationnaires mises en œuvre:

SE: colonne préparative de 6 m contenant du Chromosorb W (60-80 mesh) chargé de 20% de silicone SE-30, utilisée sous un débit d'hélium de 150 ml/min.

DEGSa: colonne analytique de 1,5 m (diamètre 1/8 pouce) contenant du Chromosorb W (100-120 mesh) chargé de 5% de succinate de diéthylèneglycol, utilisée sous un débit d'azote de 30 ml/min.

DEGS: colonne préparative de 3 m contenant du Chromosorb W (60-80 mesh) chargé de 20% de succinate de diéthylèneglycol, utilisée sous un débit d'hélium de 100 ml/min.

Pour caractériser les fractions chromatographiques nous utiliserons le système proposé par KOVATS [13]; dans les schémas de séparation la fraction *DEGS 1210* désignera donc les substances collectées à la sortie d'une colonne préparative DEGS et présentant à la température d'utilisation un indice de rétention de 1210. On remarquera la différence systématique entre indices DEGSa et DEGS pour les substances décrites; ces écarts sont certainement dus aux différences de charge en phase stationnaire (5% et 20%) et aux granulométries différentes des Chromosorb W garnissant les deux colonnes resp. analytique et préparative.

2. *Isolement et fractionnement préliminaire du complexe aromatique.* 200 kg de thé noir en provenance de Ceylan sont soumis à un entraînement à la vapeur d'eau; les 400 kg d'arôme aqueux obtenus sont ensuite rectifiés à 40 kg. Cet arôme concentré est extrait par 10 kg de dichlorométhane; la solution organique, séchée sur sulfate de sodium, est ensuite rectifiée sur une colonne d'anneaux de RASCHIG. On interrompt la distillation lorsque la température des vapeurs atteint 40°. On obtient ainsi un résidu de distillation de 30 ml contenant encore environ 18 ml de solvant. Le rendement en «huile essentielle» de thé est donc de 0,05%/₁₀₀. Cette préparation aromatique a été fractionnée directement par injection de prises aliquotes de 0,4 ml sur la colonne préparative DEGS à 170°. La figure 2 montre le fractionnement obtenu; les substances nouvelles sont contenues dans les fractions 1, 4, 5 et 13.

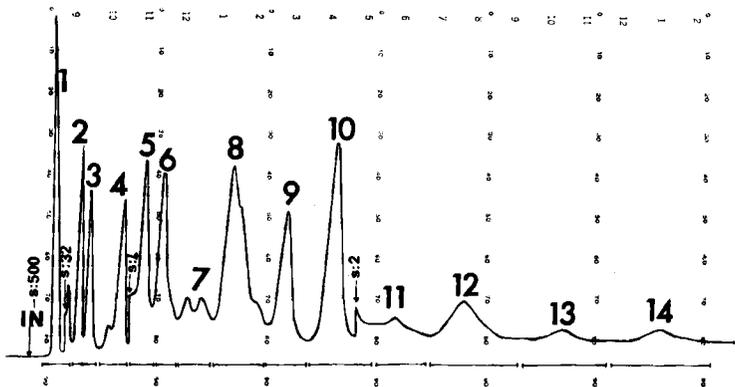
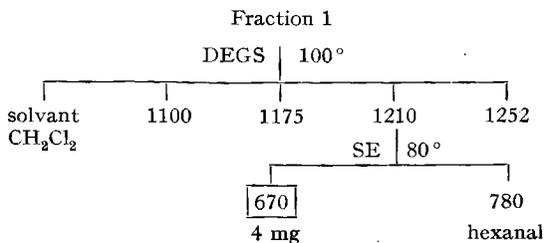


Fig. 2. Fractionnement du complexe aromatique sur colonne préparative DEGS à 170°

3. *Identification des substances nouvelles.* – A. *Pentène-1-ol-3.* Le schéma d'isolement est le suivant:



Le spectre IR. du constituant SE 670 montre la présence d'un groupement alcoolique (à environ 3360 et à 1060 cm⁻¹); les bandes à 3076, 3007, 991 et 920 cm⁻¹ montrent la présence d'un groupement vinyle (voir fig. 3). Ce spectre est identique à celui du pentène-1-ol-3 synthétisé d'après WIEMAN & GARDAN [14]. – L'hydrogénation catalytique de 2 mg dissous dans 0,2 ml d'eau en présence de platine a fourni un alcool secondaire saturé dont l'indice de Kovats sur DEGS et le spectre IR. correspondent à ceux du pentanol-3 fourni par FLUKA. – La substance SE 670 a été enfin examinée par spectrométrie de masse à haute résolution. Le schéma de fragmentation mentionné dans la partie théorique fait état des résultats du tableau II. La petite quantité de substance à disposition ne permet pas de déterminer le pouvoir rotatoire du constituant SE 670.

Le spectre IR. du constituant SE 1200 est identique à celui de l' α -terpinéol que nous avons obtenu par chromatographie préparative à partir du mélange des isomères fourni par FLUKA.

D. β -*Ionone*. La fraction 13 se trouvait en trop petite quantité pour être purifiée tout d'abord sur colonne DEGS. La chromatographie sur SE à 180° a fourni 0,5 mg de la substance SE 1455. Le spectre IR. de ce composé était identique à celui de la β -ionone que nous avons obtenue par chromatographie préparative du produit fourni par FLUKA. La dinitro-2,4-phénylhydrazone de SE 1455 et celle de la β -ionone de référence ont été chromatographiées sur couche mince de silice additionnée d'amidon MACHERY & NAGEL dans le solvant benzène/éther de pétrole (60-80°): 3/1 (en volume); les deux dérivés ont donné chacun une tache principale, $R_f = 0,82$ (isomère *trans* ?), et une tache plus faible, $R_f = 0,74$. Le maximum d'absorption dans l'UV. à 386 nm (solution chloroformique, $\epsilon = 29300$) de la dinitro-2,4-phénylhydrazone de SE 1455 concorde avec les données de NAVES & ARDIZIO [16] pour la β -ionone.

Nous remercions M. A. GIDDEY, Dr ès sc., de la préparation de l'arôme.

SUMMARY

A gas-chromatographic investigation of black tea aroma has revealed, besides 19 known components, the presence of 4 new substances: 1-penten-3-ol, *trans*-2-hexen-1-ol, α -terpineol and β -ionone. The fragmentation pattern of 1-penten-3-ol has been determined by means of high resolution mass spectrography.

Laboratoire de recherche des produits NESTLÉ, Vevey

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. VIANI, F. MÜGGLER-CHAVAN, L. VUATAZ, D. REYMOND & R. H. EGLI, *Chimia* 20, 28 (1966).
- [2] T. YAMANISHI, A. KOBAYASHI, H. SATO, A. OHMURA & H. NAKAMURA, *Agr. biol. Chemistry Japan* 29, 1016 (1965).
- [3] T. YAMANISHI, T. KIRIBUCHI, Y. MIKUMO, H. SATO, A. OHMURA, A. MINE & T. KURATA, *Agr. biol. Chem. Japan* 29, 300 (1965).
- [4] T. YAMANISHI, H. SATO & A. OHMURA, *Agr. biol. Chem. Japan* 28, 653 (1964).
- [5] T. YAMANISHI, M. SAKAI, N. FUJITA, Y. IKEDA & K. SASA, *Agr. biol. Chem. Japan* 27, 193 (1963).
- [6] T. YAMANISHI, J. TAKAGAKI & T. TSUJIMURA, *Bull. agri. chem. Soc. Japan* 20, 127 (1956).
- [7] S. TAKEI, Y. SAKATO & M. ONO, *Bull. Inst. physic. chem. Res. (Japan)* 17, 871 (1938).
- [8] R. YAMAMOTO, K. ITO & H. TIN, *Bull. agric. chem. Soc. Japan* 16, 132 (1940).
- [9] P. VAN ROMBURGH, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* 22, 758 (1920).
- [10] H. BRANDENBERGER & S. MUELLER, *J. Chromatogr.* 7, 137 (1962).
- [11] D. REYMOND, F. MÜGGLER-CHAVAN, R. VIANI, L. VUATAZ & R. H. EGLI, *J. Gas Chromatogr.* 1966, 28.
- [12] E. SUNDT & M. WINTER, *Helv.* 45, 2212 (1962).
- [13] E. KOVATS, *Helv.* 47, 1915 (1958).
- [14] J. WIEMAN & J. GARDAN, *Bull. Soc. chim. France* 1958, 433.
- [15] S. W. CHAIKIN & W. G. BROWN, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 122 (1949).
- [16] Y. R. NAVES & P. ARDIZIO, *Helv.* 37, 1927 (1948).
- [17] DOROTHEE FELIX, A. MELERA, J. SEIBL & E. SZ. KOVÁTS, *Helv.* 46, 1513 (1963).