

157. Sur la composition de l'arôme de thé noir II

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

(8 VI 67)

Poursuivant notre étude de l'arôme de thé noir [1], nous y avons identifié encore 32 substances dont la plupart ont été décrites récemment par BONDAROVICF *et al.* [2], mais dont sept sont nouvelles. Cinq d'entre celles-ci n'ont, à notre connaissance, jamais été citées: l'*éthyl-1-formyl-2-pyrrole*, le *benzoate de méthyle*, le *phénylacétonitrile*, le *phényl-2-butène-2-al*, la *lactone de l'acide triméthyl-2,6,6-hydroxy-2-cyclohexyli-*

Tableau I. Substances identifiées dans l'arôme de thé noir^{a)}

(Les noms des composés nouveaux sont en italique)

| Formule brute | Composé | Référence |
|--|---|--------------------|
| CH ₄ O | Méthanol | [2, 7] |
| C ₂ H ₄ O | Ethanal | [2, 6, 7] |
| C ₃ H ₆ O | Propanal | [2, 5, 7] |
| C ₃ H ₆ O | Acétone | [2, 5, 7] |
| C ₄ H ₈ O ₂ | Diacétyle | [2, 7] |
| C ₄ H ₈ O | Butanal | [2, 3, 4, 5] |
| C ₄ H ₈ O | Méthyl-2-propanal | [2, 3, 4, 5, 6, 7] |
| C ₅ H ₄ O ₂ | Furfural | [2, 6] |
| C ₅ H ₁₀ O | <i>Trans-pentène-2-ol-1</i> | |
| C ₅ H ₁₂ O | Pentanol-1 | [2, 5] |
| C ₅ H ₁₂ O | Méthyl-3-butanol-1 | [2, 3, 5] |
| C ₆ H ₈ O | Hexadiène- <i>trans-2, trans-4-al</i> | [2] |
| C ₆ H ₁₀ O ₂ | Acide <i>trans</i> -hexénoïque-2 | [2, 4, 5] |
| C ₆ H ₁₀ O ₂ | <i>γ</i> -caprolactone | [2] |
| C ₇ H ₉ ON | <i>Ethyl-1-formyl-2-pyrrole</i> | |
| C ₇ H ₁₀ O | Heptadiène- <i>trans-2, trans-4-al</i> | [2] |
| C ₇ H ₁₀ O | <i>Heptadiène-trans-2, cis-4-al</i> | |
| C ₇ H ₁₄ O | Heptanal | [2, 5] |
| C ₇ H ₁₄ O ₂ | Acétate d'isoamyle | [5] |
| C ₈ H ₇ N | <i>Phénylacétonitrile</i> | |
| C ₈ H ₈ O | Acétophénone | [3, 5] |
| C ₈ H ₈ O ₂ | <i>Benzoate de méthyle</i> | |
| C ₈ H ₁₀ O | Phényl-2-éthanol | [2, 3, 4, 5] |
| C ₈ H ₁₂ O | Octadiène-3,5-one-2 | [2] |
| C ₈ H ₁₄ O | Méthyl-6-heptène-5-one-2 | [2] |
| C ₈ H ₁₆ O | Octène-1-ol-3 | [2] |
| C ₉ H ₁₀ O ₂ | Acétate de benzyle | [5] |
| C ₁₀ H ₁₀ O | <i>Phényl-2-butène-2-al</i> | |
| C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | <i>Trans-vinyl-2-triméthyl-2,6,6-hydroxy-5-tétrahydropyranne</i> (oxyde de linalol IV) | [2, 5] |
| C ₁₁ H ₁₆ O | <i>Cis-jasmone</i> | [2, 5] |
| C ₁₁ H ₁₆ O ₂ | <i>Lactone de l'acide triméthyl-2,6,6-hydroxy-2-cyclohexylidène acétique</i> | |
| C ₁₃ H ₂₀ O | <i>α-ionone</i> | [2] |

a) Cette liste complète celle d'une précédente publication [1].

dène acétique; elles ont été identifiées par spectrométrie infra-rouge et de masse. En outre, deux stéréoisomères nouveaux de composés déjà connus ont été caractérisés par leur spectre infra-rouge: le *trans-pentène-2-ol-1* et l'*heptadiène-trans-2, cis-4-al*.

L'isolement et l'identification de ces 7 nouveaux constituants sont décrits ici. Le tableau I fait état des substances que nous avons trouvées dans l'arôme de thé noir au cours de la présente étude. Elles ont été isolées et purifiées par chromatographie en phase vapeurs préparative. Nous tenons à remercier ici M. PESSON¹⁾ pour nous avoir aimablement communiqué le spectre infra-rouge de l'éthyl-1-formyl-2-pyrrole. Nous donnons, dans le tableau II (v. partie exp.), le spectre de masse à haute résolution de cette substance.

Partie expérimentale

Les spectres de masse ont été déterminés sur un appareil à double focalisation A.E.I. type MS 9 avec une énergie d'ionisation de 70 eV, et une pression de source de $0,5 \text{ à } 1 \cdot 10^{-6}$ Torr. Les échantillons ont été volatilisés dans le système d'introduction en verre chauffé à 200°. Les masses exactes ont été mesurées avec un pouvoir de résolution de 10 000, ce qui a permis la détermination de la formule brute des principaux ions sans ambiguïté.

Les spectres IR. ont été déterminés sur un appareil PERKIN-ELMER 521, les échantillons ont été préparés en films liquides sur des plaques de NaCl de 2 à 6 mm de diamètre.

1) *Isolement et fractionnement préliminaire du complexe aromatique.* Le mode opératoire a été décrit dans [1] au § 2 de la partie expérimentale; dernier stade: séparation sur colonne DEGS à 170° (colonne de 3 m de longueur et 0,8 cm de diamètre chargé de Chromosorb W [60–80 mesh] avec 20% de succinate de diéthylène-glycol; débit d'hélium 100 ml/min). Les substances nouvelles décrites ici se trouvent dans les fractions 2, 4, 5, 10, 13 (voir [1] figure 2).

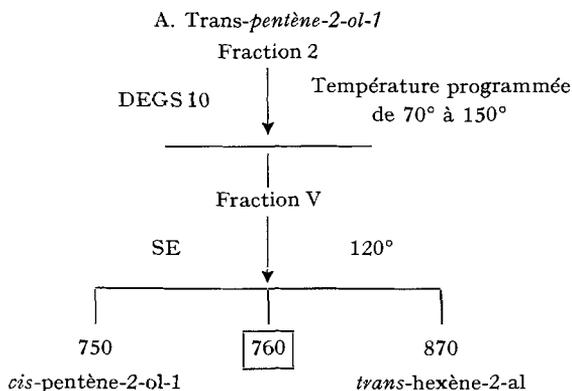
2) *Isolement des substances nouvelles.* Chacune de ces fractions est purifiée par 2 chromatographies successives sur phase DEGS, puis SE.

DEGS 3, colonne de 3 m ayant servi au fractionnement préliminaire.

DEGS 10, colonne de 10 m de longueur et 0,8 cm de diamètre, chargée de Chromosorb W (40–60 mesh) avec 30% de succinate de diéthylène-glycol; débit d'azote de 250 ml/min.

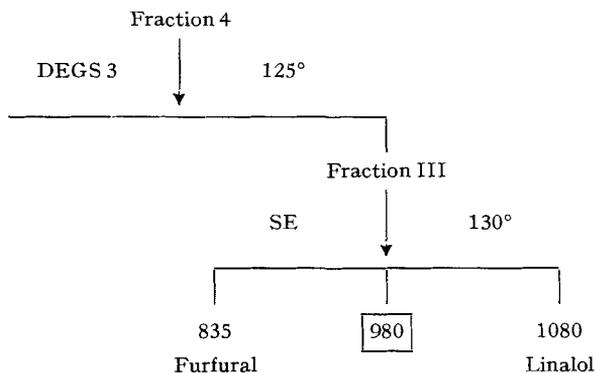
SE 30, colonne de 6 m de longueur et 0,8 cm de diamètre, chargée de Chromosorb W (60–80 mesh) avec 20% de silicone SE 30; débit d'hélium de 150 ml/min.

Les températures sont indiquées dans les schémas d'isolement des substances nouvelles. Les nombres figurant dans les schémas sont les indices selon Kováts [8], sur colonne SE.



La fraction SE 760 contient 2 substances. Les spectres IR. et de masse de SE 750 et SE 760 présentent les mêmes caractéristiques d'un alcène-2-ol-1, $C_6H_{10}O$. SE 760 présente en plus une bande IR. à 970 cm^{-1} qui doit être attribuée à la présence d'au moins 20% d'isomère *trans*.

¹⁾ M. PESSON, Laboratoire Roger Bellon, 159, Avenue du Roule, F-75 Neuilly.

B. *Heptadiène-trans-2, cis-4-al*

Le spectre de masse du composé SE 980 est très proche de celui de l'*heptadiène-trans-2, trans-4-al* (synthétisé par réaction entre propionaldéhyde et crotonaldéhyde, par analogie avec le procédé décrit par KUHN & HOFFER [11]). La seule différence réside dans l'intensité du pic moléculaire: 22% du pic de base à m/e 81 au lieu de 26%. Il s'agit donc d'un isomère dont la stéréochimie a été établie à partir du spectre IR. (voir figure 1). Le triplet à 957, 985 et 1010 cm^{-1} caractérise selon HOFFMANN [12] un *alcadiène-trans-2, cis-4-al*.

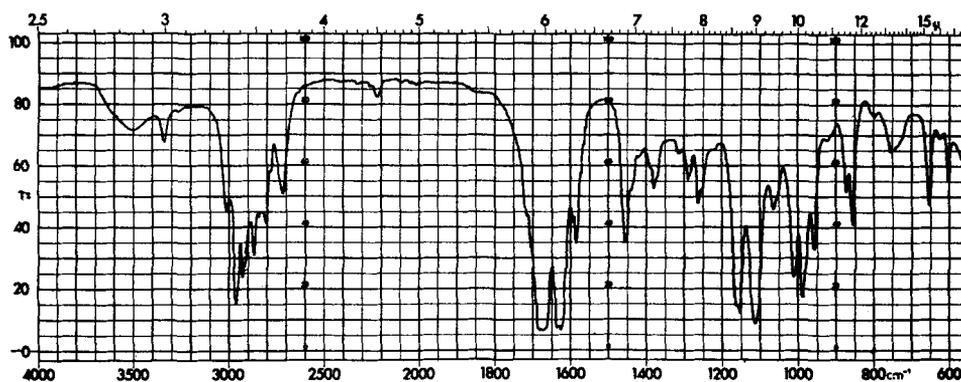
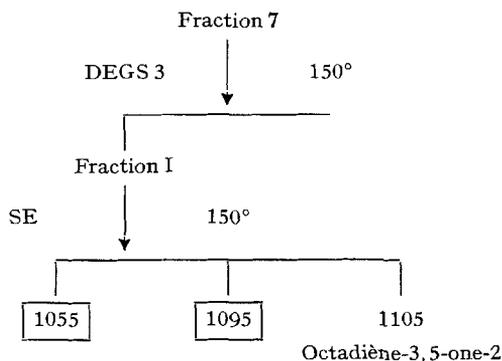


Fig. 1. Spectre infra-rouge de l'*heptadiène-trans-2, cis-4-al* isolé du thé (SE 980)

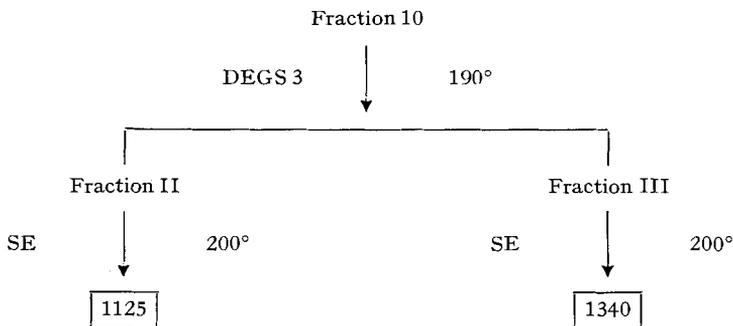
C. *Éthyl-1-formyl-2-pyrrole et benzoate de méthyle*

a) Le spectre IR. du composé SE 1055 est identique à celui de l'éthyl-1-formyl-2-pyrrole. Cette identification a été confirmée par spectrométrie de masse (tableau II). Le composé de référence a été obtenu par alcoylation du formyl-2-pyrrole avec le sulfate d'éthyle selon PESSON & JOANNIC [9] en suivant le mode opératoire décrit par FISCHER [10] dans le cas du méthyl-1-formyl-2-pyrrole.

Tableau II. *Spectre de masse de l'éthyl-1-formyl-2-pyrrole*

| <i>m/e</i> | Abondance en % | Masse mesurée à haute résolution | Formule de l'ion |
|------------|----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 123 | 100 | 123,0683 | C ₇ H ₉ ON |
| 122 | 41 | | |
| 108 | 32 | 108,0451 | C ₆ H ₈ ON |
| 106 | 17 | 106,0655 | C ₇ H ₈ N |
| 94 | 45 | 94,0287 | C ₅ H ₄ ON |
| | 11 | 94,0659 | C ₆ H ₈ N |
| 80 | 15 | 80,0495 | C ₅ H ₆ N |
| 78 | 5 | 78,0337 | C ₅ H ₄ N |
| 66 | 13 | 66,0348 | C ₄ H ₄ N |
| 53 | 12 | 53,0386 | C ₄ H ₅ |

b) La masse moléculaire de SE 1095, déterminée par spectrographie de masse, est de 136,0518 (calculé pour C₈H₈O₂ 136,0524). Les spectres infra-rouge et de masse sont identiques à ceux du benzoate de méthyle fourni par FLUKA²⁾.

D. *Phénylacétonitrile et phényl-2-butène-2-al*

a) Le composé SE 1125 présente en spectrographie de masse un pic moléculaire de masse 117,0575 (calculé pour C₈H₇N: 117,0578). Les spectres infra-rouge et de masse sont identiques à ceux du phénylacétonitrile fourni par FLUKA²⁾.

b) Les spectres infra-rouge (figure 2) et de masse du composé SE 1340 sont identiques à ceux du phényl-2-butène-2-al (synthétisé par action de l'acétaldéhyde sur le phénylacétaldéhyde selon KUHN *et al.* [13], mais en présence de sulfite de sodium et à température ambiante). Spectre de masse: 146 (100%); 145 (9%); 131 (4%); 128 (4%); 118 (18,5%); 117 (59,5%); 116 (16,6%); 115 (20%); 91 (13%); 78 (7%).

Le produit de synthèse a été transformé par oxydation, hydrogénation et estérification en un produit identifié comme phényl-2-butyrate de méthyle, ce qui prouve la position du reste phényle sur le carbone 2 de la chaîne aliphatique.

²⁾ FLUKA A.G., Buchs (Suisse).

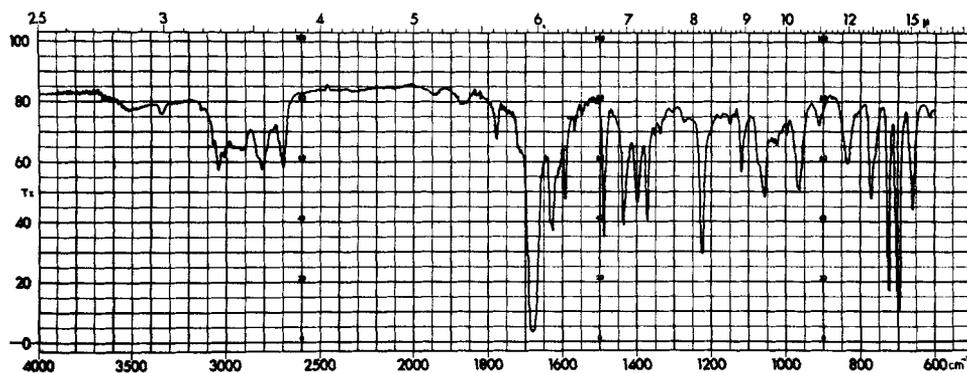


Fig. 2. Spectre infra-rouge du phényl-2-butène-2-ol isolé du thé (SE 1340)

E. Lactone de l'acide triméthyl-2,6,6-hydroxy-2-cyclohexylidène-acétique

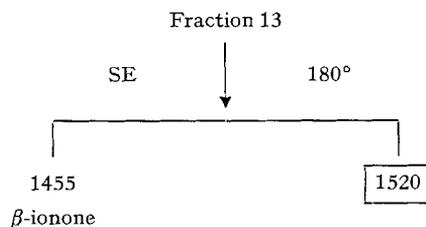


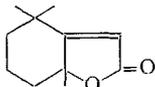
Tableau III. Spectre de masse de la lactone de l'acide triméthyl-2,6,6-hydroxy-2-cyclohexylidène-acétique

| m/e | Abondance en % | | Masse mesurée à haute résolution | Formule de l'ion |
|-----|----------------|-------------|--|--|
| | isolée du thé | synthétique | | |
| 180 | 23 | 25 | 180,1150 | C ₁₁ H ₁₈ O ₂ |
| 165 | 4 | 5 | | |
| 152 | 11 | 9 | 152,1191 | C ₁₀ H ₁₆ O |
| 137 | 28 | 28 | 137,0961 | C ₉ H ₁₃ O |
| 124 | 10 | 10 | a) 124,0885 b) 124,0525 ^{a)} | C ₈ H ₁₂ O C ₇ H ₈ O ₂ |
| 111 | 100 | 100 | 111,0446 | C ₈ H ₇ O ₂ |
| 109 | 36 | 25 | a) 109,1000 ^{a)} b) 109,0630 | C ₈ H ₁₃ C ₇ H ₉ O |
| 93 | 25 | 9 | | |
| 91 | 20 | 10 | | |
| 81 | 21 | 11 | | |
| 79 | 13 | 12 | | |
| 77 | 12 | 12 | | |
| 69 | 70 | 18 | 69,0704 | C ₅ H ₉ |
| 67 | 24 | 21 | | |
| 55 | 25 | 14 | | |
| 43 | 65 | 64 | | |

a) Fragment le plus important dans le doublet.

Le spectre IR. de SE 1520 est caractéristique d'une γ -lactone éthylnique (bandes à 1750, 1625, 1255 cm^{-1}). Le spectre de masse (tableau III) conduit à la formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ et on note l'élimination de CO à partir de l'ion moléculaire. Mais ce spectre a été obtenu en présence d'une impureté, donnant en particulier un pic intense à m/e 69, qui n'a pas été identifiée.

Ces résultats nous ont conduit à répéter les expériences de photooxydation sensibilisée de la β -ionone décrites par MOUSSERON-CANET *et al.* [14]. On isole ainsi, par chromatographie sur colonne puis sur couche mince, préparative, la lactone,



dont les spectres IR. et de masse sont identiques à ceux de la substance SE 1520.

SUMMARY

Trans-2-penten-1-ol, 1-ethyl-2-formyl-pyrrole, 2-*trans*, 4-*cis*-heptadienal, phenylacetonitrile, methyl benzoate, 2-phenyl-but-2-enal and the lactone of 2,6,6-trimethyl-2-hydroxy-cyclohexylidene acetic acid have been separated from black tea aroma by gas-liquid chromatography, and identified by infra-red and mass spectrometry.

Laboratoire de Recherche
des produits NESTLÉ, Vevey

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. MÜGGLER-CHAVAN, R. VIANI, J. BRICOUT, D. REYMOND & R. H. EGLI, *Helv.* **49**, 1763 (1966).
- [2] H. A. BONDAROVICH, A. S. GIAMMARINO, J. A. RENNER, F. W. SHEPHERD, A. J. SHINGLER & M. A. GIANTURCO, *J. agricult. Food Chemistry* **15**, 36 (1967).
- [3] S. TAKEI, Y. SAKATO & M. ONO, *Bull. Inst. physic. chem. Res. (Japan)* **17**, 871 (1938), et précédents articles.
- [4] R. YAMAMOTO, K. ITO & H. TIN, *Bull. agric. chem. Soc. Japan* **16**, 132 (1940), et articles précédents.
- [5] A. KOBAYASHI, H. SATO, H. NAKUMARA, K. OHSAWA & T. YAMANISHI, *Agr. biol. Chemistry (Tokyo)* **30**, 779 (1966), et articles précédents.
- [6] M. A. BOKUTSCHAVA & N. I. SKOBELEVA, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR.* **112**, 896 (1957).
- [7] R. L. WICKREMASINGHE & T. SWAIN, *J. Sci. Food Agric.* **16**, 57 (1965).
- [8] E. KOVÁTS, *Helv.* **41**, 1915 (1958).
- [9] M. PESSON & M. JOANNIC, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **259**, 4716 (1964).
- [10] E. FISCHER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46**, 2509 (1913).
- [11] R. KUHN & M. HOFFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **63**, 2168 (1930).
- [12] G. HOFFMANN, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **38**, 31 (1961).
- [13] R. KUHN & J. MICHEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **71**, 1119 (1938).
- [14] M. MOUSSERON-CANET, J. C. MANI & J. P. DALLE, *Bull. Soc. chim. France* **1967**, 608.