

100. Sur la composition de l'arôme de tomate

par **R. Viani, J. Bricout, J.P. Marion, F. Müggler-Chavan,**

D. Reymond et R. H. Egli

Laboratoire de Recherche des produits NESTLÉ, Vevey

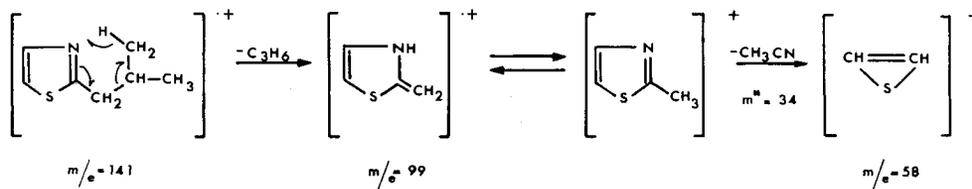
(5 III 69)

Summary. A gas-chromatographic investigation of tomato aroma has revealed 46 components of which 32 are new. The isolation and identification of 2-isobutyl-thiazole, substance for the first time found in a natural aroma, are given in detail.

Depuis 1952 plusieurs auteurs ont mis en évidence, grâce à diverses méthodes chromatographiques, un certain nombre de constituants de l'arôme de tomates fraîches et cuites [1] [2]. L'analyse par spectrographie UV. et IR. des fractions isolées a permis à SCHORMÜLLER [3] et PYNE [4] d'identifier plusieurs nouveaux composés. Récemment BUTTERY [5] a étudié la fraction la moins volatile par spectrographie de masse couplée à la chromatographie en phase vapeur.

Nous avons entrepris une étude systématique des constituants de l'arôme de tomate fraîche en utilisant les techniques de chromatographie en phase vapeur associées à l'analyse par spectrographie IR. et de masse. Nous avons ainsi pu identifier 46 substances dont 32 sont, à notre connaissance, nouvelles.

Le tableau énumère tous les composés que nous avons trouvés au cours de notre recherche; ceux qui sont nouveaux sont en italique. Parmi ceux-ci, seul l'isobutyl-2-thiazole n'a pas encore été, à notre connaissance, identifié dans un arôme naturel; nous décrivons son isolement et son identification dans la partie expérimentale. Les mécanismes de fragmentation sous impact électronique de cette substance ont été explicités après mesure exacte de la masse des ions à un pouvoir de résolution de 10000: on observe l'élimination d'un groupement méthyle (m/e 126) ainsi qu'une fragmentation en deux étapes selon le schéma suivant.



Fragmentation de l'isobutyl-2-thiazole dans le spectrographe de masse

De nombreux constituants restent encore à identifier: un chromatogramme (Figure 1) sur colonne capillaire montre en effet la présence de plus de 100 substances dans l'arôme de tomate; nous remercions M. le Professeur A. LIBERTI et M. L. ZOCOLILLO, Dr ès sc., Université de Rome, d'avoir réalisé de ce chromatogramme.

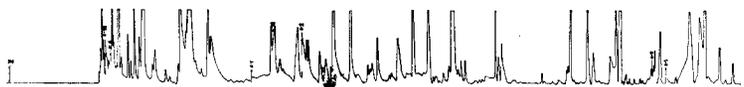


Fig. 1. Chromatogramme de l'arôme de tomate

Colonne capillaire en verre de 80 m de longueur et 0,2 mm de diamètre interne. Programmation de température: 70° à 190° à raison de 1,25°/min. Débit: 0,5 ml/min; by-pass 1 à 100; Appareil CARLO ERBA Fractovap C

Substances identifiées dans l'arôme de tomate fraîche

Formules brutes	Substances	Références	Présence dans fraction CPV no.	
			DEGS 1 (Fig. 2)	Apiezon (Fig. 3)
C ₂ H ₄ O	Acétaldéhyde	[2] [3] [4]	1	
C ₂ H ₄ O ₂	Acide acétique	[1]	6	
C ₃ H ₆ O ₂	Acide propionique		8	
C ₄ H ₆ O ₂	γ -butyrolactone		11	
C ₄ H ₈ O ₂	Butanol-2-one-3		7	4
C ₅ H ₁₀ O	i-valéraldéhyde	[2] [3]	3	5
C ₅ H ₁₀ O	Pentène-1-ol-3		4	6
C ₅ H ₁₀ O ₂	Acide i-valérique			12
C ₅ H ₁₀ O ₂	Acide méthyl-2-butyrique			15
C ₅ H ₁₂ O	Méthyl-2-butanol-1	[3] [4]	5	5
C ₆ H ₆ O	Phénol			12
C ₆ H ₈ O	Hexadiène-trans-2, trans-4-al			8
C ₆ H ₁₀ O	Trans-hexène-2-al	[3] [4]	8	8
C ₆ H ₁₀ O	Cis-hexène-3-al		6	7
C ₆ H ₁₀ O ₂	γ -caprolactone			14
C ₆ H ₁₂ O	Hexanal	[3] [4]	6	7
C ₆ H ₁₂ O	Cis-hexène-3-ol-1	[4]	10	8
C ₆ H ₁₄ O	Hexanol-1	[3] [4]	9	9
C ₇ H ₆ O	Benzaldéhyde	[4]	11	12
C ₇ H ₆ O ₂	Salicylaldéhyde			14
C ₇ H ₈ O	Alcool benzylique		13	14
C ₇ H ₈ O	o-Crésol			14
C ₇ H ₈ O ₂	Gaïacol		13	14
C ₇ H ₁₀ O	Heptadiène-trans-2, cis-4-al			12
C ₇ H ₁₀ O	Heptadiène-trans-2, trans-4-al			12
C ₇ H ₁₁ NS	i-Butyl-2-thiazole		11	14
C ₈ H ₇ N	Phénylacétonitrile		14	15
C ₈ H ₈ O	Phénylacétaldéhyde		10	14
C ₈ H ₈ O ₂	o-Hydroxy-acétophénone			17
C ₈ H ₈ O ₃	Salicylate de méthyle	[3] [4]		18
C ₈ H ₁₀ O	Phényl-2-éthanol		14	14
C ₈ H ₁₀ O	p-Ethylphénol			17
C ₈ H ₁₂ O	Trans-méthyl-6-heptadiène-3,5-one-2		10	15
C ₈ H ₁₄ O	Méthyl-6-heptène-5-one-2	[3] [4]	10	11
C ₈ H ₁₄ O ₂	γ -Octalactone			14
C ₈ H ₁₆ O ₂	Acide caprylique			17
C ₉ H ₁₀ O ₂	p-Vinylgaïacol			22
C ₉ H ₁₆ O ₂	γ -Nonalactone			22

Tableau: suite

$C_9H_{16}O_2$	<i>Triméthyl-2,6,6-hydroxy-2-cyclohexanone</i>		15
$C_{10}H_{12}O_2$	Eugénol	[5]	23
$C_{10}H_{16}O$	Décadiène- <i>trans-2,trans-4-al</i>	[5]	21
$C_{10}H_{18}O$	<i>Linalol</i>		11
$C_{11}H_{16}O_2$	<i>Lactone de l'acide triméthyl-2,6,6-hydroxy-2-cyclohexylidène acétique</i>		16
$C_{13}H_{20}O$	β -ionone		14
$C_{13}H_{20}O_2$	<i>Epoxy-5,6-ionone</i>		12
$C_{13}H_{22}O$	Géranylacétone	[5]	

Partie expérimentale – Les spectres IR. ont été déterminés sur un appareil PERKIN-ELMER 521, et les spectres de masse, sur un appareil GEC-AEI-MS 9. Certaines fractions ont été analysées aussi par couplage à un chromatographe VARIAN-Aerograph 204 1B de notre spectrographe de masse par l'intermédiaire d'un séparateur moléculaire selon WATSON [6].

Chromatographie en phase vapeur (CPV): La chromatographie préparative a été effectuée à l'aide des appareils VARIAN-Aerograph A 700 et A 712. Colonnes employées:

- DEGS 1: colonne de 10 m de longueur, 8 mm de diamètre contenant du Chromosorb W (40–60 mesh) chargé de 20% de succinate de diéthylèneglycol; débit d'hélium 250 ml/min.
- Apiezon: colonne de 15 m de longueur, 8 mm de diamètre, contenant du Chromosorb W silanisé (40–60 mesh) chargé de 10% d'Apiezon L; débit d'hélium 200 ml/min.
- SE-30: colonne de 6 m de longueur, 8 mm de diamètre, contenant du Chromosorb W (40–60 mesh) chargé de 20% de silicone SE-30; débit d'hélium 100 ml/min.
- DEGS 2: colonne de 3 m de longueur, 8 mm de diamètre contenant du Chromosorb W (40–60 mesh) chargé de 20% de succinate de diéthylèneglycol; débit d'hélium 100 ml/min.
- OV-17: colonne de 3 m de longueur, 8 mm de diamètre, contenant du Chromosorb W (40–60 mesh) chargé de 20% de silicone OV-17 (semi-polaire); débit d'hélium 100 ml/min.

La colonne choisie pour le couplage chromatographie-spectrographie de masse était de polarité inverse de celle de la dernière chromatographie préparative. Dans le cas décrit, la colonne utilisée était:

- DEGS 3: colonne de 4,5 m de longueur, 3 mm de diamètre, contenant du Chromosorb W (100–120 mesh) chargé de 5% de succinate de diéthylèneglycol; débit d'hélium 30 ml/min.

Préparation et fractionnement du complexe aromatique: 500 kg de tomates d'Italie (types «Américaine» et «Génoise» à parties égales) cueillies en juillet 1966, d'une part, et 500 kg du Valais (type «Montfavet 63-5»), cueillies en juillet 1968, de l'autre, ont été broyées séparément, et les pelures et pépins, éliminés par centrifugation. Les jus obtenus ont été distillés à la vapeur d'eau sous vide, et les distillats ont été extraits au chlorure de méthylène, concentrés et fractionnés par chromatographie en phase gazeuse préparative.

La figure 2 représente le chromatogramme préparatif de l'arôme des tomates d'Italie sur la colonne DEGS 1 (température programmée de 60 à 180° à raison de 2°/min). Les fractions obtenues ont été ensuite purifiées sur la colonne SE-30 à des températures variant entre 80 et 120°.

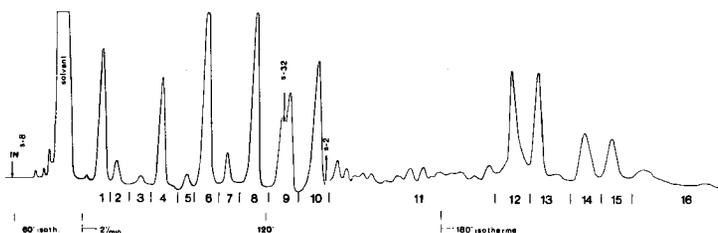


Fig. 2. Chromatogramme préparatif sur la colonne DEGS 1

La figure 3 représente le chromatogramme préparatif de l'arôme des tomates du Valais sur la colonne Apiezon (température programmée de 70 à 210° à raison de 2°/min.). Pour inverser les polarités, nous avons utilisé la colonne DEGS 2 pour purifier les fractions 1 à 18 à des températures comprises entre 80 et 190°. Pour les fractions 19 à 23, la colonne OV-17 a été choisie, parce que plus résistante à une température élevée (200–230°).

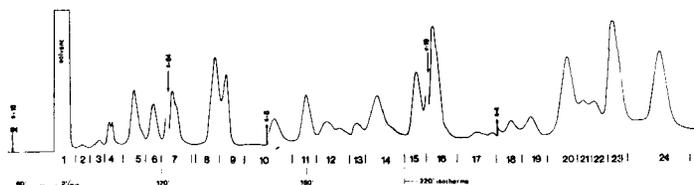


Fig. 3. Chromatogramme préparatif sur la colonne Apiezon

Les numéros des pics mentionnés sur les figures fig. 2 et 3 renvoient au Tableau et permettent de préciser l'ordre d'éluion des constituants sur les colonnes utilisées.

Identification des constituants: Ceux-ci ont été identifiés par comparaison de leurs spectres IR. et de masse avec ceux des substances de référence; celles qui n'étaient pas disponibles dans le commerce ont été synthétisées par nous. L'heptadiène-*trans*-2, *cis*-4-al, l'heptadiène-*trans*-2, *trans*-4-al, la lactone de l'acide triméthyl-2, 6, 6-hydroxy-2-cyclohexylidène-acétique, la triméthyl-2, 6, 6-hydroxy-2-cyclohexanone et l'époxy-5, 6-ionone ont été précédemment obtenues au cours d'une étude sur l'arôme de thé noir [7]. Le *cis*-hexène-3-al, déjà décrit par WINTER [8] dans l'arôme de framboise, a été identifié sous forme de *cis*-hexène-3-ol-1 après hydrogénation de la fraction des hexénals par l'hydrure d'aluminium et lithium. Sa synthèse a été effectuée selon WINTER [9].

La *trans*-méthyl-6-heptadiène-3, 5-one-2, trouvée par STADLER [10] dans l'essence de lavande, a été synthétisée d'après KUHN [11] par condensation de l'acétone sur le méthyl-3-crotonaldéhyde obtenu selon CROMBIE [12].

Isolement et identification de l'isobutyl-2-thiazole: La fraction 14 (Figure 3) a été analysée par couplage chromatographique en phase vapeur-spectrographie de masse, à l'aide de la colonne DEGS 3 avec programmation de température de 75 à 190° à raison de 4°/min. La figure 4 représente le chromatogramme obtenu par enregistrement continu du courant d'ionisation totale. Nous avons identifié le phénylacétaldéhyde (a), le salicylaldéhyde (b), la caprolactone (c), le benzylalcool et le gaïacol (d), le phényl-2-éthanol (e), l'*o*-crésol (f), la γ -octalactone (g).

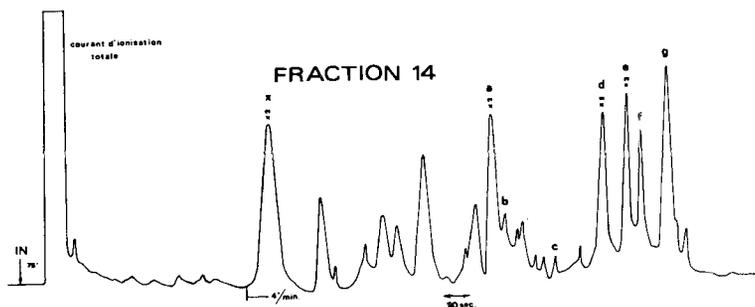


Fig. 4. Chromatogramme d'une fraction analysée par couplage avec le spectrographe de masse

Le spectre de masse de la fraction «x» (v. figure 5) nous a conduit à l'hypothèse qu'il s'agissait de l'isobutyl-2-thiazole, corps que nous avons synthétisé en faisant réagir l'aldéhyde chloracétique (7,89 g) sur l'isovalérothioamide obtenu par action du pentasulfure de phosphore (6 g) sur l'isovaléramide (11,7 g) (rdt. 4,4 g, pureté 99%). Les conditions expérimentales sont analogues à celles

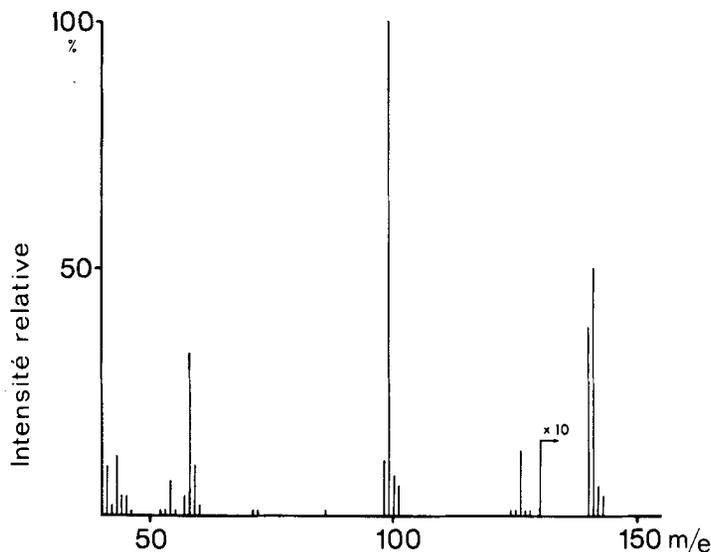


Fig. 5. *Spectre de masse de α (isobutyl-2-thiazole)*

décrites par KURKJY [13] pour l'obtention du méthyl-2-thiazole. Notre isobutyl-2-thiazole de synthèse donne un spectre de masse identique à celui de la substance isolée des tomates, et son spectre IR. est identique à celui publié par COTTET [14]. Il est doué d'une odeur verte puissante rappelant celle de la feuille de tomate.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. A. BULEN, J. E. VARNER & R. C. BURRELL, *Analyt. Chemistry* **24**, 187 (1952).
- [2] M. S. SPENCER & W. L. STANLEY, *J. agric. Food Chemistry* **2**, 1113 (1954).
- [3] J. SCHORMÜLLER & W. GROSCH, *Z. Lebensmittel-Unters. Forsch.* **118**, 26 (1962); **126**, 38 (1965); **126**, 188 (1965).
- [4] A. W. PYNE & E. L. WICK, *J. Food. Sci.* **30**, 192 (1965).
- [5] R. G. BUTTERY & R. M. SEIFFERT, *J. agric. Food Chemistry* **16**, 1053 (1968).
- [6] J. T. WATSON & K. BIEMANN, *Analyt. Chemistry* **37**, 844 (1965).
- [7] J. BRICOUT, R. VIANI, F. MÜGGLER-CHAVAN, J. P. MARION, D. REYMOND & R. H. EGLI, *Helv.* **50**, 1517 (1967); F. MÜGGLER-CHAVAN, R. VIANI, J. BRICOUT, J. P. MARION, H. MECHTLER, D. REYMOND & R. H. EGLI, *Helv.* **52**, 549 (1969).
- [8] M. WINTER & E. SUNDT, *Helv.* **45**, 2195 (1962).
- [9] M. WINTER, USP. 3222187, publié le 7. 12. 1965 [Chem. Abstr. **64**, P 8856 e (1966)].
- [10] P. A. STADLER, *Helv.* **43**, 1601 (1960).
- [11] R. KUHN & M. HOFFER, *Chem. Ber.* **65**, 651 (1952).
- [12] L. CROMBIE & S. H. HARPER, *J. chem. Soc.* **1957**, 2743.
- [13] R. P. KURKJY & E. V. BROWN, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5778 (1952).
- [14] R. COTTET, R. GALLO & J. METZGER, *Bull. Soc. chim. France* **1967**, 4499.