

204. Recherches sur les arômes, 18^e communication [1] Sur l'arôme de viande de boeuf grillée, I. Pyrazines

par I. Flament et G. Ohloff

Firmenich & Cie, Laboratoire de recherches, Genève

Dédié à M. Roger Firmenich à l'occasion de son 65^e anniversaire

(2 IX 71)

Summary. A combined gas chromatography-mass spectrometry analysis of roasted meat flavor prepared by pyrolysis of water-soluble components of fresh beef has yielded 17 alkyipyrazines (5 already found in heated beef fat), one being a new flavor compound. The mass spectrum of this compound is given.

Bien que les pyrazines soient des composants typiques généralement présents dans les arômes de produits grillés [2], il est surprenant que seule une récente publication de *Watanabe & Sato* [3], consacrée à l'analyse des composants aromatiques d'une graisse de boeuf chauffée, mentionne la présence de pyrazines dans un aliment d'origine animale. Ce travail nous incite à exposer une partie des résultats de notre étude d'un arôme de viande de boeuf grillée.

La plupart des travaux consacrés à l'analyse de l'arôme de viande concernent la dégradation thermique des graisses ou la cuisson des viandes en milieu aqueux, ce qui explique à la fois le nombre considérable de lactones et d'aldéhydes insaturés figurant parmi les composants identifiés et la carence en produits susceptibles d'imiter ou de renforcer le caractère particulièrement appétissant des viandes grillées. *Hornstein & Crowe* [4] ont en effet démontré que les graisses confèrent aux viandes de porc, de boeuf ou de mouton une saveur caractéristique de l'espèce alors qu'un arôme fondamental unique résulte de la cuisson des diverses viandes maigres.

En ce qui concerne les pyrazines, objet de la présente recherche, on explique généralement leur formation dans les produits grillés par une réaction de *Maillard*, les produits de dégradation des sucres réagissant avec l'ammoniac libéré par les acides aminés. *Van Praag et al.* [5] p. ex. ont montré que la composition d'un mélange de pyrazines obtenues par la réaction de divers acides aminés neutres (glycine, sérine, leucine, isoleucine, valine et alanine) avec le D-fructose ne varie pas selon l'acide utilisé. Un mécanisme a également été proposé par *Dawes & Edwards* [6] pour expliquer la formation de la diméthyl-2, 5-pyrazine: l'aldéhyde pyruvique provenant de la dégradation des sucres interviendrait comme réductone dans la dégradation de *Strecker* d'un groupe acide aminé en se transformant soit en amino-2-propanal, soit en amino-1-propanone-2, dont l'autocondensation suivie d'une oxydation fournirait la diméthyl-2, 5-pyrazine. On retrouve dans la littérature de nombreux autres exemples [7] de réactions modèles et d'hypothèses concernant le mécanisme de formation de ces hétérocycles.

Nous avons identifié parmi les composants volatils basiques d'un pyrolysats d'extrait aqueux de viande bovine fraîche 17 pyrazines alkylées¹⁾ (cf. tableau). Seule la diméthyl-3, 5-propyl-2-pyrazine est identifiée pour la première fois dans un arôme; les autres composants ont déjà été révélés dans d'autres aliments dont le cacao et le café. Il est intéressant de constater qu'une quinzaine de produits naturels soit non traités, soit fermentés, hydrolysés, cuits, frits ou grillés [8] contiennent chacun

¹⁾ La structure des composants a été établie par spectrométrie de masse et confirmée par chromatographie en phase gazeuse (temps de rétention).

plusieurs des 27 pyrazines alkylées d'un poids moléculaire de 150 au maximum, alors qu'il peut exister 64 pyrazines substituées par des restes alkyle totalisant jusqu'à cinq atomes de carbone. Seul le cacao contient en outre dix pyrazines alkylées dont les substituants totalisent 6 à 8 atomes de carbone (poids moléculaires compris entre 164 et 192) [9] [10] [11].

Pyrazines alkylées de l'arôme de viande grillée

Substituants, références: SM.

méthyl	[12]	tétraméthyl	[12]
diméthyl-2,6	[12]	éthyl-5-diméthyl-2,3	[5]
diméthyl-2,5*)	[12]	éthyl-3-diméthyl-2,5*)	[12]
diméthyl-2,6	[12]	éthyl-2-diméthyl-3,5	[12]
éthyl*)	[12]	diéthyl-2,5-méthyl-3	[13]
éthyl-2-méthyl-3	[12]	diéthyl-3,5-méthyl-2	[14]
éthyl-2-méthyl-5*)	[12]	diméthyl-3,5-propyl-2	
éthyl-2-méthyl-6	[12]	éthyl-triméthyl	[11]
triméthyl*)	[12]		

*) Identifiés par *Watanabe & Sato* [3] dans la graisse de boeuf chauffée.

Partie expérimentale. - A. *Préparation de l'extrait basique.* La préparation et la pyrolyse d'un extrait sec de substances hydrosolubles de viande fraîche sont réalisées selon *Hornstein & Crowe* [4]. Les composants basiques sont extraits du pyrolysate par de l'acide chlorhydrique 5%, libérés par addition de soude caustique diluée, extraits à l'éther puis distillés sous 0,2 Torr jusqu'à 150°.

B. *Fractionnement de l'extrait basique par chromatographie en phase gazeuse (CG).*: sur chromatographe *Carlo-Erba*, modèle GT-205, avec colonne de 3 m de longueur et de 0,4 cm de diamètre intérieur, contenant du chromosorb G (*Johns-Manville*) chargé de 10% d'apiézon L (*Shell*).

C. *Identification des composants par CG.-spectrométrie de masse (SM.) couplées.* Les sous-fractions de la CG. sous B ont été chromatographiées sur un appareil *Carlo-Erba*, modèle GI-450, avec colonne capillaire en verre (manufacturée selon *Grob* [15]) de 50 m de longueur et de 0,03 cm de diamètre intérieur contenant un film de XF-1105 (méthylsilicone contenant 5% de cyanoéthylsilicone), à des températures de 60 à 140°, le chromatographe étant directement couplé à un spectromètre de masse *Atlas-CH-4-B*.

D. *Synthèse et spectre de masse de la diméthyl-3,5-propyl-2-pyrazine.* La synthèse a été réalisée par alkylation de la diméthyl-2,6-pyrazine avec le propyllithium selon *Klein & Spoerri* [16]. - SM.: *m/e* (intensité des pics supérieurs à 5%): 27 (7,9), 39 (17,9), 40 (5,5), 41 (7,5), 42 (14,5), 53 (8,2), 70 (5,3), 80 (5,2), 121 (8,5), 122 (100), 123 (8,4), 135 (22,7), 149 (7,6), 150 (13,5).

Nous remercions la direction de la maison *Firmenich & Cie* qui a permis la publication de ce travail, ainsi que MM. *B. Willhalm* et *J. J. Hofmann* qui ont mis au point la technique de couplage CG.-SM. Nous exprimons également nos remerciements à Mlle *M. Kohler* et à M. *R. Aschiero* pour leur aide technique particulièrement expérimentée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] 17e communication, *Helv.* 54, 1891 (1971).
- [2] *J. P. Walradt, R. C. Lindsay & L. M. Libbey*, *J. agric. Food Chemistry* 18, 926 (1970).
- [3] *K. Watanabe & Y. Sato*, *Agric. biol. Chemistry* 35, 756 (1971).
- [4] *I. Hornstein & P. F. Crowe*, *J. agric. Food Chemistry* 8, 494 (1960); 11, 147 (1963).
- [5] *M. van Praag, H. S. Stein & M. S. Tibbets*, *J. agric. Food Chemistry* 16, 1005 (1968).
- [6] *I. W. Dawes & R. A. Edwards*, *Chemistry & Ind.* 1966, 2203.

- [7] *I. Jezo*, Chem. Zvesti 17, 126 (1963) [Chem. Abstr. 60, 4139c (1964)]; *I. Jezo & I. Luzak*, Chem. Zvesti 20, 586 (1966) [Chem. Abstr. 65, 18669b [1966]]; *K. Heyns & H. Koch*, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forschg. 145, 76 (1971); *J. A. Newell, M. E. Mason & R. S. Matlock*, J. agric. Food Chemistry 15, 767 (1967); *P. E. Koehler, M. E. Mason & J. A. Newell*, *ibid.* 17, 393 (1969); *A. Ferretti & V. P. Flanagan*, *ibid.* 19, 245 (1971).
- [8] *I. Flament*, J. agric. Food Chemistry, en préparation.
- [9] *B. van der Wal, G. Sipma, D. K. Kettenes & A. T. J. Semper*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 87, 238 (1968).
- [10] *B. van der Wal, D. K. Kettenes, J. Stoffelsma, G. Sipma & A. T. J. Semper*, J. agric. Food Chemistry 19, 276 (1971).
- [11] *I. Flament, B. Willhalm & M. Stoll*, Helv. 50, 2233 (1967).
- [12] *I. M. Goldman, J. Seibl, I. Flament, F. Gautschi, M. Winter, B. Willhalm & M. Stoll*, Helv. 50, 694 (1967).
- [13] *P. Friedel, V. Krampl, T. Radford, J. A. Renner, F. W. Shephard & M. A. Gianturco*, J. agric. Food Chemistry 19, 530 (1971).
- [14] *H. A. Bondarovich, P. Friedel, V. Krampl, J. A. Renner, F. W. Shephard & M. A. Gianturco*, J. agric. Food Chemistry 15, 1093 (1967).
- [15] *K. Gröb*, Helv. 51, 718 (1968).
- [16] *B. Klein & P. Spoerri*, J. Amer. chem. Soc. 72, 1844 (1950); 73, 2949 (1951).

205. Farbstoffsensibilisierte Photo-Oxygenierung von 6,6-Dimethylfulven*)

Eine neue 1,2-Dioxolan-Umlagerung

von **W. Skorianetz, K. H. Schulte-Elte** und **G. Ohloff**

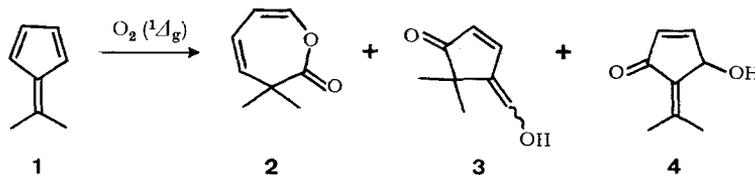
Firmenich & Cie., Forschungslaboratorium, Genf

Herrn Dr. *Roger Firmenich* zum 65. Geburtstag gewidmet

(6. IX. 71)

Summary. The dye sensitized photo-oxygenation of 6,6-dimethylfulvene (**1**) in solution at 15° gives enol lactone **2**, along with ketoles **3** and **4**. The following mechanism is proposed: initially formed endoperoxide **11** undergoes a 1,2-dioxolan rearrangement to give allen epoxide **12**, which then isomerizes to cyclopropanone **13**. **13** can then cyclise to give **2** and **3**.

Photochemisch erzeugter Singulett-Sauerstoff, $O_2(^1\Delta_g)$, reagiert mit 6,6-Dimethylfulven (**1**)¹⁾ in Lösung bei 15–20° zu den Verbindungen **2**, **3** und **4**, die durch Kombi-



*) vorgetragen auf dem SCB-Symposium in Leuven (Belgien), 14. 9. 71.

1) Die ersten Untersuchungen zur sensibilisierten Photo-Oxygenierung von 6,6-Dimethylfulven sind von *Hasselmann* ausgeführt worden [1]. Dabei scheint der Ketoalkohol **4** erhalten worden zu sein [2]. Aktivierungsenergie und -entropie sowie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante dieser Photo-Oxygenierungs-Reaktion wurden bestimmt [2].