

30 Nov



306574

# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

..... PATENTE DE INTRODUCCION .....

por ..... DIEZ ..... años en España, por ..... "PROCEDIMIENTO .....

..... PARA EL TRATAMIENTO DE PRODUCTOS ALIMENTICIOS CON-

..... FRIENDOLES SABOR" .....

a favor de

..... UNILEVER N.V. ....

domiciliado en ..... Museumpark 1, Rotterdam, Holanda. ....



306574

El presente invento se refiere al tratamiento de productos alimenticios, particularmente el tratamiento de tales productos para conferirles un sabor mejorado.

5 Se basa este invento en la comprobación de que se puede dar un gusto sabroso a un alimento, o de que el gusto que ya posee puede hacerse más pronunciado o se puede modificar, por incorporación en el producto alimenticio de una pequeña proporción de un aldehído alifático que posea de 11 a 17 átomos de carbono y de 2 a 4 enlaces etilénicos, por ejemplo:

- 10 el undeca-2,5-dienal, por ejemplo el isómero trans-2,cis-5;  
 el dodeca-3,6-dienal, por ejemplo el isómero cis-3,cis-6;  
 el trideca-4,7-dienal, por ejemplo el isómero cis-4,cis-7;  
 el trideca-2,4,7-trienal, por ejemplo los isómeros trans-2, cis-4, cis-7 y el isómero trans-2,trans-4,cis-7;
- 15 el tetradeca-2,4,6-trienal, por ejemplo el isómero trans-2,cis-4,cis-8 y el isómero trans-2,trans-4,cis-8;  
 el tetradeca-2,5,8-trienal, por ejemplo el isómero trans-2,cis-5,cis-8;  
 el pentadeca-3,6,9-trienal, por ejemplo el isómero cis-3,cis-6, cis-9;  
 el hexadeca-4,7,10-trienal, por ejemplo el isómero cis-4,cis-7,cis-10;
- 20 el hexadeca-2,4,7,10-tetraenal, por ejemplo el isómero trans-2,cis-4, cis-7,cis-10 y el isómero trans-2,trans-4,cis-7,cis-10;  
 el heptadeca-2,5,8,11-tetraenal, por ejemplo el isómero trans-2,cis-5, cis-8,cis-11.

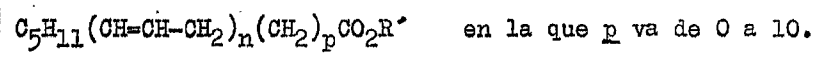
25 Se ha hallado igualmente que la aptitud para conferir un sabor mejorado se extiende a los derivados de los aldehídos precedentes, tales como los compuestos de adición con el bisulfito y de manera general a los compuestos capaces de formar aldehídos por oxidación, auto-oxidación, hidrólisis, descomposición térmica, etc... Estos compuestos se denominan "precursores" en la descripción que sigue. Son

30 ejemplos de precursores que pueden formar los aldehídos (RCHO) por oxi

306574

5 dación los alcoholes correspondientes ( $RCH_2OH$ ) y entre los ejemplos de precursores que pueden formar los aldehídos por hidrólisis se encuentran los acetales correspondientes tales como los dietilacetales  $\sqrt{RCH(OC_2H_5)_2}$ , los hemiacetales y los ésteres (tales como los acetatos y los propionatos) de los dioles hipotéticos  $\sqrt{RCH(OH)_2}$  correspondientes a los aldehídos.

10 Los precursores capaces de formar los aldehídos por auto-oxidación son los compuestos que contienen la agrupación  $C_5H_{11}(CH=CH-CH_2)_n$  en la cual  $n = 3$  ó  $4$ , de preferencia como parte de una molécula que es un ácido carboxílico o un derivado funcional de éste. Los precursores apropiados de este tipo son aquéllos que responden a la fórmula



15 El compuesto puede ser un ácido libre (en cuyo caso  $R' = H$ ) o un derivado tal como una sal de un metal alcalino o alcalino-térreo, una amida o un éster, por ejemplo un éster derivado de un monoalcohol, de un diol o de un triol, tal como el alcohol etílico, amílico, octílico, decílico, dodecílico o hexadecílico, de preferencia un alcohol de cadena no ramificada que no contenga más de 20 átomos de carbono.

20 Un precursor preferido de este tipo es el ácido araquidónico,  $\sqrt{C_5H_{11}(CH=CH-CH_2)_4CH_2CH_2CO_2H}$ . Entre los ejemplos de compuestos en los que  $n$  es igual a 3 se encuentran los ácidos octadeca-6,9,12-trienoico, nonadeca-7,10,13-trienoico y eicosa-8,11,14-trienoico. Entre estos ácidos, el ácido en  $C_{18}$  puede aislarse por procedimientos conocidos de los granos del género *Oenothera*, particularmente de las especies *lamarckiana* y *fruticosa* de este género, y los ácidos en  $C_{19}$  y  $C_{20}$  pueden provenir del ácido en  $C_{18}$  por alargamiento de la cadena siguiendo la reacción bien conocida de Arndt-Eistert. Para conferir sabor, es preferible emplear todos los ácidos citados con la configuración completamente cis.

25

30

306574

130 NOV.



Puede incorporarse el propio precursor al producto alimenticio, o bien puede tratarse el mismo para dar el compuesto aromatizante real que, después de purificación, o después de otro tratamiento eventualmente deseado, puede añadirse al producto alimenticio.

5 El término "incorporado" utilizado aquí comprende la distribución del compuesto aromatizante o su precursor en la superficie del producto alimenticio, por ejemplo por inmersión, aspersion o pulverización.

10 Se describen a continuación ejemplos de procedimientos que pueden emplearse en la preparación del compuesto aromatizante activo a partir del precursor, pero un medio preferido para obtener el compuesto activo a partir de un precursor implica la oxidación de este último en presencia de un catalizador apropiado y de oxígeno molecular. Un catalizador particularmente precioso a este fin es la clorofila, con cuya utilización se reduce normalmente la duración necesaria para la oxidación de un precursor en un factor 10 o incluso mayor en comparación con la duración necesaria para la oxidación en ausencia de tal catalizador.

15 Un procedimiento particularmente preferido para obtener el compuesto aromatizante a partir del precursor comprende la auto-oxidación o la oxidación de un precursor, seguida del tratamiento con el bisulfito de un metal alcalino, por ejemplo, el bisulfito de sodio. En general, el precursor oxidado se agita con sacudidas con una solución del bisulfito, después de lo cual se separa el compuesto aromatizante por destilación o por extracción mediante un solvente. Es conveniente someter el precursor a la oxidación en presencia de clorofila, añadiendo a continuación una solución de bisulfito de sodio al producto de oxidación y destilando la mezcla, de preferencia por destilación al vapor de agua. A título de variante, en lugar de añadir una solución del bisulfito de un metal alcalino, se hace pasar una cantidad -

20

25

30

130  
306574-5-



apropiada de anhídrido sulfuroso gaseoso a través de la solución del precursor, ya sea al tiempo de su oxidación, ya sea después.

5 En lugar de preparar el compuesto aromatizante por un procedimiento de acortamiento de cadena, como se produce normalmente en el caso de la hidrólisis o de la oxidación del precursor, según se ha descrito más arriba, puede obtenerse el compuesto aromatizante por -  
síntesis a partir de una sustancia más simple. Se ha hallado que una operación de síntesis de particular éxito, comprende la formación como producto intermedio, de 2,5-hexadiinal, o de un metal o de un hemiacetal de éste. Más adelante se darán detalles de la preparación y de  
10 la utilización del dietilacetal del 2,5-hexadiinal en la producción de los aldehídos del invento.

15 El 2,5-hexadiinal es un compuesto nuevo, lo mismo que sus acetales y sus hemiacetales, y su uso no se limita a la preparación de los únicos aldehídos mencionados; en efecto, según sean los reactivos y las condiciones de reacción apropiados, estos compuestos pueden emplearse en la síntesis de una gran variedad de compuestos de carbono insaturados de cadena larga, además de los que más arriba se han indicado.

20 Como ya se ha dicho, los aldehídos son compuestos nuevos; como igualmente lo son muchos de sus precursores, particularmente los que son capaces de formar aldehídos por oxidación o hidrólisis. La invención se refiere por consiguiente a los aldehídos y a aquéllos de -  
los precursores que son compuestos nuevos, a los procedimientos de preparación de estos compuestos tal como se describen más lejos y a los -  
25 nuevos compuestos cuya síntesis se efectúa en el curso de la operación. Se extiende igualmente el invento al empleo de los aldehídos y de sus precursores en general para dar sabor a productos alimenticios, y a -  
los productos alimenticios así aromatizados.

30 La cantidad de aldehído utilizado para dar sabor a un pro-

306574 - 6 -



ducto alimenticio es generalmente de 1 parte en  $10^3$  a  $10^{12}$  partes del producto alimenticio y, de preferencia, de 1 parte en  $10^4$  a  $10^{10}$  partes, pero pueden emplearse en ciertas circunstancias proporciones fuera de esta gama. Cuando se añade un precursor al producto alimenticio se utiliza el mismo, de preferencia, en una cantidad suficiente para dar una cantidad del aldehído comprendida en la gama especificada.

Dado que habitualmente es necesaria tan solo una proporción muy pequeña del compuesto aromatizante o del precursor de este compuesto, conviene con frecuencia utilizarlo conjuntamente con un diluyente apropiado, por ejemplo un solvente inerte, tal como un cuerpo graso dulce o un aceite, ciertos hidrocarburos, el agua y los ésteres de los ácidos grasos superiores tales como los que se utilizan como solventes en la industria farmacéutica.

Puede igualmente utilizarse el compuesto aromatizante o su precursor conjuntamente con las sustancias aromatizantes empleadas normalmente, de modo que la invención afecta igualmente a las composiciones aromatizantes que contienen el compuesto aromatizante del invento, o un precursor de este compuesto, y otra sustancia que confiere sabor.

Quando se emplea un precursor, no puede desarrollarse un gusto de sabor mejorado tan pronto como se incorpora el compuesto al producto alimenticio; sin embargo, se desarrolla habitualmente al cabo de algunos minutos de calentamiento del producto, o después de algunas horas de exposición del producto al aire a la temperatura ambiente.

Se aplica el invento particularmente a la preparación de productos alimenticios que presenten un gusto a pollo mejorado. Puede, por ejemplo, emplearse para mejorar el gusto natural de la carne de pollo.

Se ilustra el invento con los ejemplos que siguen, los cuales se dan a título no limitativo.

300574

- 7 -

130 No.

Ejemplo 1Preparación del undeca-trans-2,cis-5-dienal

Se tomó heptino-1 (p.e. entre 99 y 102°C,  $n_D^{20} = 1,4082$ ) preparado con un rendimiento de 50 % a partir de acetiluro de sodio y de bromuro de alilo, y se trató, bajo la forma de su derivado de Grignard, con bromuro de propargilo en presencia de cloruro cuproso como catalizador. El producto, decadiina-1,4, p.e. entre 66 y 70°C bajo 8 mm ( $n_D^{20} = 1,4551$ ) se obtuvo con un rendimiento de 30 %.

La decadiina-1,4, bajo la forma de su derivado de Grignard, reacciona con el éster ortofórmico para dar la 1,1-dietoxiundeca-2,5-diina que tiene un punto de ebullición entre 99,5 y 100°C bajo 0,2 mm ( $n_D^{20} = 1,4586$ ) con un rendimiento de 36 %.

Se hidrogenó la 1,1-dietoxiundeca-2,5-diina mediante el paso sobre un catalizador de Lindlar (paladio envenenado con plomo) y el producto que contenía 1,1-dietoxiundeca-2,5-dieno, se hidrolizó con ácido tártrico a 100°C.

El producto contenía 55% de undeca-trans-2,cis-5-dienal  $\sqrt{\text{dinitrofenilhidrazona}}$ , p.f. 113-114°C; absorción de la luz en el cloroformo, máximo a 3780  $\text{\AA}$ .

Ejemplo 2Preparación de la 1,1-dietoxihexa-2,5-diina

La bromuración de la acroleína en el sulfuro de carbono a -30°C dio, con un rendimiento de 57 %, el 2,3-dibromopropanal, que fue transformado por el éster ortofórmico en 1,1-dietoxi-2,3-dibromopropano,  $\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , con un rendimiento de 75 %. A partir de este compuesto, se preparó el 1,1-dietoxipropino-2 (acetal dietílico del aldehído propargílico) por deshidrobromuración con el amiduro de sodio en el amoníaco líquido con un rendimiento de 70 % aproximadamente (punto de ebullición bajo 11 mm = 40 a 43°C,  $n_D^{20} = 1,4118$ ).

Se hizo reaccionar el 1,1-dietoxipropino-2 como reactivo -

300574 - 8 -

30



de Grignard con el bromuro de propargilo en el tetrahidrofurano con -  
 cloruro cuproso como catalizador, para dar la 1,1-dietoxihexadiena-  
 2,5 con un rendimiento de 65 %, bajo la forma de un líquido incoloro  
 que hierve entre los 57 y los 57,5°C bajo 0,05 mm ( $n_D^{20} = 1,4524$ ), que  
 se cristalizó completamente a -15°C y fundió entre -2 y +1°C.

Análisis sobre la base de  $C_{10}H_{14}O_2$ :

	C %	H %	$OC_2H_5$ %
teoría	72,27	8,49	54,23
hallado	72,40	8,56	54,86

### Ejemplo 3

#### Preparación del tetradeca-trans-2,cis-8-trienal

Se hizo reaccionar 1,1-dietoxihexa-2,5-diina (obtenida se  
 gún se ha descrito en el ejemplo 2) como reactivo de Grignard, con bro-  
 muro de octino-2 en tetrahidrofurano, con cloruro cuproso como catali-  
 zador, para dar 1,1-dietoxitetradeca-2,5,8-triina con un rendimiento  
 de 37 %, bajo la forma de un líquido amarillo pálido, de p.e. situado  
 entre 160 y 165°C bajo 0,05 mm ( $n_D^{20} = 1,4775$ ), que se mostró puro por  
 cromatografía en fase gaseosa.

Análisis, sobre la base de  $C_{18}H_{26}O_2$ :

	C %	H %	$OC_2H_5$ %
teoría	78,80	9,55	32,84
hallado	78,27	9,54	32,46

La 1,1-dietoxitetradeca-2,5,8-triina fué hidrogenada por -  
 el paso por un catalizador de Lindlar con absorción del 104 % de la -  
 cantidad (3 moles) de hidrógeno teóricamente necesario para la forma-  
 ción del trieno correspondiente.

El producto, obtenido con un rendimiento de 91 %, era un -  
 líquido amarillo pálido con un p.e. entre 108 y 109°C bajo 0,03 mm .  
 ( $n_D^{20} = 1,4614$ ).

Análisis, sobre la base de  $C_{18}H_{32}O$ :

300574 - 9 -



	C %	H %	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> %
teoría	77,10	11,50	32,15
hallado	76,61	11,28	30,99
	76,59	11,39	29,83

índice de yodo teórico = 271,5

índice de yodo hallado = 264,4 ; 263,3.

Se tomó 1,1-dietoxitetradeca-2,5,8-trieno y se hidrolizó con una solución hirviente de ácido oxálico al 1 % para dar un aceite amarillo móvil que hervía entre 85 y 91°C bajo 0,05 mm, el cual - contenía el aldehído triénico asociado.

Absorción de la luz en el éter de petróleo: máximo a 2230 Å,  $\epsilon = 12540$ .

La dinitrofenilhidrazona (agujas amarillo-anaranjado) tenía un punto de fusión de 93,5 a 94°C.

Absorción de la luz: máximo a 3750 Å;  $\epsilon = 28470$  (en el cloroformo);

máximo a 3540 Å;  $\epsilon = 29870$  (en el éter de petróleo).

#### Ejemplo 4

#### Preparación del heptadeca-trans-2, cis-5, cis-8, cis-11-tetraenal.

Se tomó 1,1-dietoxihexa-2,5-diina, preparada como se ha - descrito en el ejemplo 2, y se trató con bromuro de magnesio para formar el derivado de Grignard. A continuación se hizo reaccionar este - último en presencia de cloruro cuproso con la 1-bromoundeca-2,5-diina en el tetrahidrofurano para formar la 1,1-dietoxiheptadeca-2,5,8,11-tetraína. El aislamiento de este compuesto se complicó por el hecho - de que era bastante explosivo; no obstante, fué aislado rodeándose de precauciones por destilación entre 180 y 200°C bajo 0,05 mm bajo la - forma de un aceite incoloro. El producto se hidrogenó inmediatamente mediante el paso sobre un catalizador de Lindlar hasta que cesó la - absorción de hidrógeno. El producto, después de eliminación del solvente y destilación entre 150 y 160°C bajo 0,05 mm, era casi incoloro y consistía principalmente en 1,1-dietoxiheptadeca-2,5,8,11-tetraeno.

300574 - 10 -

30



El análisis dio los resultados siguientes:

espectro infrarrojo: una gran banda alrededor de  $720\text{ cm}^{-1}$  (doble enlace cis favorecido por  $-(\text{CH}_2)_4-$ );  $1056$  y  $1121\text{ cm}^{-1}$  (agrupación acetal);  $1660\text{ cm}^{-1}$  (doble enlace cis). Hubo igualmente absorciones a  $1700\text{ cm}^{-1}$  (aldehído de conjugación  $\alpha, \beta$ ) y a  $3010$  y  $970\text{ cm}^{-1}$  (doble enlace trans), lo que deja suponer que la hidrólisis da lugar a la formación de cierta cantidad de aldehído libre.

El 1,1-dietoxiheptadeca-2,5,8,11-tetraeno fué hidrolizado con una solución hirviente de ácido oxálico al 1 % para dar un producto que contenía el aldehído de tetraeno asociado.

La dinitrofenilhidrazona de este aldehído se obtuvo directamente a partir del acetal y se separó bajo la forma de cristales color naranja, que fundían entre  $74$  y  $78^\circ\text{C}$ .

Análisis, sobre la base de $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_4$ :		C %	H %	N %
15	teoría	64,8	7,1	13,1
	hallado	64,0	7,4	13,6

espectro ultravioleta: máximo a  $375\text{ m}\mu$ ,  $\xi = 28030$  en el cloroformo; espectro infrarrojo: absorciones alrededor de  $985$ ,  $1644$  y  $3010 - 3040$  que indican la presencia de un doble enlace trans ( $\alpha, \beta$ ).

20

#### Ejemplo 5

##### Preparación del dodeca-cis-3, cis-6-dienal

Se hizo reaccionar decadiina-1,4 (preparada según se ha descrito en el ejemplo 1) bajo la forma de su derivado de Grignard, con 1-bromo-3-metilbuteno-2- en presencia de cianuro cuproso. El producto fué el 2-metiltetradeca-5,8-diina-2-eno, obtenido con un rendimiento de 42 %.

25

El 2-metiltetradeca-5,8-diina-2-eno fué tratado después con el ácido perbenzoico (obtenido a partir del cloruro de benzoilo y del peróxido de sodio) durante 1 hora, se descompuso a continuación el compuesto epoxi así formado y se procedió a la extracción del diol

30



306574

obtenido con éter, secando después sobre sulfato de magnesio. La purificación ulterior del diol se efectuó por cromatografía sobre una columna de alúmina (desactivada con 8 % de agua), eluyendo con éter a 100 %.

5 El diol así obtenido se hidrogenó a continuación mediante paso por un catalizador de Lindlar para dar el metiltetradeca<sub>5,8</sub>-dieno-2,3-diol ( $n_D^{20} = 1,4788$ ) y éste se trató después con yodato de sodio en una solución de agua y de tetrahidrofurano.

10 Se extrajo el aldehído con éter, se secó por sulfato de magnesio y el éter se evaporó.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la preparación de un agente aromatizante conforme a la invención empleando el ácido araquidónico como precursor.

15 Se añadió 1 g. de ácido araquidónico a una solución de 3,5 g. de bisulfito de sodio en 10 ml. de agua y se agitó la mezcla durante 16 horas a la temperatura ambiente. Se extrajo la materia orgánica a continuación con cloroformo, se filtró la solución sobre un tampón de Celite y se hizo pasar el cloroformo a presión reducida a un evaporador rotativo. Se añadió petróleo ligero (40 a 60°C) al residuo y se depositó un precipitado blanco. Este precipitado se eliminó por centrifugación, se disolvió en cloroformo y se reprecipitó en el cloroformo con petróleo ligero.

20 Se trataron 30 mg. del producto en polvo blanco así obtenido con una solución de hidróxido de sodio diluída, y se acidificaron después con ácido clorhídrico diluído para hacer un volumen total de 1 ml. Se mezcló a continuación este volumen con 425 ml de sopa de pastas normal con pollo para realzar muy notablemente el gusto de pollo de la sopa.

30

Ejemplo 7

Se renovó el ejemplo 6 utilizando ácido linoleico en lugar del ácido araquidónico. El producto obtenido tenía un gusto muy semejante al obtenido a partir del ácido araquidónico.

Ejemplo 8

5 Se añadió 1 g. de ácido araquidónico a una solución muy -  
diluída de ácido sulfúrico (3 gotas de ácido 2N en 70 ml. de agua). -  
Se calentó esta mezcla hasta ebullición y se hizo pasar oxígeno a tra-  
vés de la misma al tiempo que se vertía gota a gota una solución al  
25% de bisulfito de sodio en agua. Se reguló la velocidad de adición  
10 para mantener constante el volumen de la mezcla. Se recogió el desti-  
lado y, después de haber eliminado la mayor parte del anhídrido sulfu-  
roso en un evaporador rotativo, se añadió el producto a una sopa de -  
pollo en una cantidad que representaba 0,1 ml por 500 ml. de sopa. Se  
mejoró muy notablemente el gusto a pollo de la sopa.

Ejemplo 9

15 Se renovó el procedimiento descrito en el ejemplo 8, con  
la diferencia de que en lugar de añadir una solución de bisulfito de  
sodio a la mezcla reaccional, se hizo pasar a través de esta última -  
una corriente de anhídrido sulfuroso al mismo tiempo que la corriente  
20 de oxígeno. Nuevamente, el destilado obtenido confirió un gusto a po-  
llo muy sabroso a la sopa.

Ejemplo 10

25 Se hizo pasar una mezcla de vapor de agua, de anhídrido -  
sulfuroso y de oxígeno a través de un tubo de vidrio inclinado de ma-  
nera que los gases lleguen al extremo superior y, después de haber -  
abandonado el tubo, pasen inmediatamente a un condensador. Se calentó  
el tubo y se hizo caer gota a gota en su contenido araquidonato de -  
etilo. Se arrastraron a través del tubo los productos de la reacción  
entre el anhídrido sulfuroso, el oxígeno y el éster, y se condensaron  
30 para dar un condensado que tenía un gusto sabroso apreciable (semejan-



te al gusto del pollo).

306574

Ejemplo 11

5 Este ejemplo ilustra el hecho de que la oxidación del ácido araquidónico constituye una operación esencial en la formación, a partir de este ácido, del agente aromatizante del invento.

Se repitió el procedimiento del ejemplo 8, con la diferencia de que se hizo hervir cuidadosamente el agua para eliminar de ella el oxígeno disuelto y, en lugar de oxígeno, se hizo pasar una corriente de nitrógeno a través de la mezcla reaccional. El destilado recogido tenía solo un gusto a pollo muy ligero que probablemente había sido producido por la auto-oxidación del ácido araquidónico antes del tratamiento descrito más arriba.

Ejemplo 12

15 Se renovó el procedimiento descrito en el ejemplo 8 utilizando el éster etílico del ácido  $\gamma$ -linoleico en lugar del ácido araquidónico. El destilado obtenido tenía un gusto a pollo muy pronunciado.

Ejemplo 13

20 Se renovó el procedimiento descrito en el ejemplo 8 utilizando el éster de etilo del ácido nonadeca-7,10,13-trienoico en lugar del ácido araquidónico. De nuevo, se obtuvo un destilado que tenía un gusto a pollo muy pronunciado.

Ejemplo 14

25 Este ejemplo ilustra la oxidación acelerada del  $\gamma$ -linolenato de metilo en presencia de clorofila.

El aparato utilizado consistía en un tubo de vidrio de 30 cm. de longitud y de 2,5 cm. de diámetro, estando un extremo del tubo de vidrio estrechado para adaptar un tubo de caucho. Se dispuso un disco de vidrio fritado transversal en el interior del tubo de vidrio inmediatamente junto al estrechamiento y herméticamente acoplado a los -



306574

lados del tubo de vidrio. Se encamisó todo el largo del tubo de vidrio de modo que pudiera pasar el agua en torno al mismo para mantener su interior a una temperatura deseada.

5

Durante la experiencia, el tubo se coloró verticalmente encontrándose hacia abajo el disco fritado y la zona estrechada.

10

Se dispusieron 15 g. de  $\gamma$ -linolenato de metilo en el tubo por encima del disco de vidrio fritado y se hizo pasar una corriente de oxígeno lentamente a través del tubo de caucho, a través del tubo fritado y subiendo a través del éster. Fué suficiente la presión del oxígeno para impedir toda pérdida de éster al descender a través del disco. Se dispuso una probeta por encima del tubo de vidrio a fin de poder añadir una solución al 0,3 % de clorofila en el hexano en el momento deseado. Se hizo circular agua a 20°C en torno al tubo de vidrio.

15

Se irradió el tubo con dos lámparas infrarrojas de 250 W y se añadió la solución de clorofila en el hexano al éster a la velocidad de 0,01 ml. cada 5 minutos. Se dejó proseguir la reacción durante 3 horas, después de lo cual se vació el tubo y se absorbió su contenido en el tetracloruro de carbono. A continuación, se agitó la solución en el tetracloruro de carbono por medio de sacudidas durante 24 horas con una solución de sulfato ferroso amoniacal, separada, extrayéndose después la materia orgánica que quedaba en el sulfato ferroso amoniacal, en tetracloruro de carbono fresco. La destilación a alto vacío de las soluciones en el tetracloruro de carbono combinadas dió una fracción (de un p.e. de entre 90 y 110°C bajo  $3,10^{-3}$  mm) que ofrecía un gusto a pollo neto y muy pronunciado.

25

#### Ejemplo 15

30

Se hizo pasar una solución de araquidonato de etilo (puro a 83 %) en hexano a través de una columna de cromatografía provista de alúmina desactivada para eliminar la mayor parte del anti-oxígeno añ-



300574

dido (galato de propilo) y se trató a continuación el éster según -  
descrito en el ejemplo precedente.

Después de la extracción y de la destilación, se obtuvo -  
una sola fracción que tenía un gusto a pollo muy pronunciado.

5

Ejemplo 16

1 ml. de araquidonato de etilo, que se había oxidado se--  
gún descrito en el ejemplo 14 en el punto en que el éster fué retira-  
do del tubo después de irradiación, se destiló al vapor de agua con 75  
ml. de una solución acuosa al 50% de bisulfito de sodio y se recogió  
el destilado.

10

El destilado tenía un gusto a pollo sabroso.

Ejemplo 17

Se renovó el procedimiento del ejemplo 16 con la diferen-  
cia de que se añadieron 2 ml. de ácido sulfúrico 2N al éster oxidado  
antes de que hubiese comenzado la destilación. El destilado obtenido  
tenía un gusto a pollo muy sabroso.

15

Ejemplo 18

Se repitieron los procedimientos descritos en los ejemplos  
16 y 17 utilizando el ácido araquidónico oxidado en lugar del araqui-  
donato de etilo. El destilado tenía, en cada caso, sensiblemente el -  
mismo gusto que cuando se trató el éster.

20

Ejemplo 19

Se calentó 1 g. de ácido  $\gamma$ -linolénico oxidado según se  
ha descrito en el ejemplo 14, en un frasco con 75 ml. de agua destila-  
da. Durante el calentamiento, se hizo pasar una corriente continua de  
anhídrido sulfuroso a través de la mezcla contenida en el frasco. Se -  
recogió el destilado y se halló que tenía un gusto a pollo pronunciado  
muy semejante al obtenido por los procedimientos descritos en los ejem-  
plos 14 a 18.

25

Ejemplo 20

30

300574



Este ejemplo ilustra de qué manera, con arreglo al invento, se puede hacer que una sopa que presente tan solo un débil gusto a pollo resultante de la presencia en la misma de carne y de grasa de pollo, puede adquirir un gusto a pollo más pronunciado por incorporación de ácido araquidónico.

5

Se preparó una mezcla clásica de sopa en polvo mezclando los ingredientes siguientes:

	<u>Gramos</u>
Grasa de pollo desmenuzada	3,0
Carne de pollo desmenuzada	4,0
Sal	8,0
Glutamato monosódico	6,0
Dextrosa	3,0
Polvo de cebollas	0,7
Levadura enzimática hidrolizada	0,5
Cúrcuma	0,118
Perejil	0,04
Salvia	0,01
Pastas	32,0

10

15

Se agitó en 800 ml. de agua durante 7 minutos y se obtuvo una sopa que presentaba un débil gusto a pollo.

20

Se preparó a continuación una segunda mezcla en polvo para sopa idéntica a la precedente, con la diferencia de que se mezcló la grasa de pollo en primer lugar con 0,18 ml. de etanol que contenía 10 % en peso de ácido araquidónico (puro a aproximadamente 90 %) disponible en el comercio. Se agitó a continuación la mezcla en 800 ml. de agua durante 7 minutos, y se obtuvo una sopa que poseía un excelente gusto a pollo. Contenía aproximadamente 1 parte de ácido araquidónico por 50.000 partes de sopa.

25

, Ejemplo 21

30

Se tomó acetal dietílico de tetradeca-2,5,8-trienal, obtenido como se ha descrito en el ejemplo 3, y se añadió a una solución de ácido oxálico al 1 % en agua y fué destilado al vapor de agua bajo una atmósfera de nitrógeno a fin de liberar el aldehído libre. - Se extrajo el destilado al vapor de agua así obtenido, con pentano, y

- 17 -  
308574



este solvente fué eliminado por evaporación al vacío. El residuo, que comprendía al aldehído, fué incorporado a una sopa neutra con una concentración de 1 parte en  $10^{10}$ , dando un gusto sabroso a pollo.

Ejemplo 22

5 El tetradeca-2,5,8-trienal obtenido según descrito en el ejemplo 3, fué diluído 10 veces con el etanol (a 95 %) y se añadió a continuación 0,025 ml. de esta solución diluída a 850 ml. de sopa neutra. Apareció entonces en la sopa un gusto muy claro a champiñón.

Ejemplo 23

10 Preparación del tetradeca-trans-2,cis-4,cis-8-trienal

Se agitaron 22,2 g. de undeca-1,5-diina y 2,0 g. de cloruro cuproso en 220 ml. de metilamina acuosa, enérgicamente, al tiempo que se añadían gota a gota 78,0 g. de 1,1-dietoxi-3-bromopropino-2- en 30 minutos. Se mantuvo el color de la solución mediante adición de pequeñas cantidades de clorhidrato de hidroxilamina, según se deseaba. Se enfrió la mezcla y se extrajo con éter, lavándose el extracto de éter con una solución de cloruro de amonio, y después con agua. Después se secó el extracto de éter sobre sulfato de magnesio y se le liberó del solvente bajo vacío.

20 Se destiló el residuo para dar un producto amarillo muy pálido (1,1-dietoxitetradeca-2,4,8-triina), de un p.e. situado entre 124 y 126°C bajo 0,5 mm. ( $n_D^{24} = 1,459$ ), con un rendimiento de 36,0 g.; la pureza (cromatografía gas/líquido) fué de aproximadamente 95 %. Espectro ultravioleta: 203 m $\mu$  ( $\xi = 1082$ ), 217 m $\mu$  ( $\xi = 678$ ), 226 m $\mu$  ( $\xi = 761$ ), 234 m $\mu$ , infl. ( $\xi = 614$ ), 255 m $\mu$  ( $\xi = 232$ ) en el etanol.

25 La triina así obtenida se hidrogenó en trieno mediante paso por un catalizador de Lindlar.

Se halló un punto de ebullición de 120°C bajo 0,4 mm. y un índice  $n_D^{21} = 1,425$ .

30

Ejemplo 24



300574

Se repitió el ejemplo 20 con excepción de que se incorporaron a la sopa, en lugar del ácido araquidónico, aldehidos preparados según descrito en los ejemplos 1,3,4,5 y 23.

Ejemplo 25

5

Preparación del tetradeca-trans-2,trans-4,cis-8-trienal

Se convirtió la dinitrofenilhidrazona del producto obtenido en el ejemplo 23, en compuesto trans-2,trans-4,cis-8 por acidificación con ácido clorhídrico 2N.

10

En resumen, la Patente de Introducción que se solicita, - recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15

1. Procedimiento para el tratamiento de productos alimenticios confiriéndoles sabor, caracterizado por el hecho de que se incorpora al producto una pequeña proporción de un aldehido alifático - que posee de 11 a 17 átomos de carbono y de 2 a 4 dobles enlaces en - su molécula y/o de un precursor de este aldehido capaz de descomponerse en el producto alimenticio para dar el citado aldehido.

20

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el aldehido es el undeca-2,5-dienal, particularmente el isómero trans-2,cis-5.

25

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el aldehido es el dodeca-3,6-dienal, en particular el isómero cis-3,cis-6.

30

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el aldehido es el trideca-4,7-dienal, en particular el isómero cis-4,cis-7.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el aldehido es el trideca-2,4,7-trienal, en particular el isómero trans-2,cis-4,cis-7 o el isómero trans-2,trans-4,cis-7.

300574

30



6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el aldehído es el tetradeca-2,5,8-trienal, en particular el isómero trans-2,cis-5,cis-8.

5

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el aldehído es el tetradeca-2,4,8-trienal, en particular el isómero trans-2,cis-4,cis-8 o el isómero trans-2, trans-4, cis-8.

10

8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el aldehído es el pentadeca-3,6,9-trienal, en particular el isómero enteramente cis.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el aldehído es el hexadeca-4,7,10-trienal, en particular el isómero enteramente cis.

15

10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el aldehído es el hexadeca-2,4,7,10-tetraenal, en particular el isómero trans-2,cis-4,cis-7,cis-10 o el isómero trans-2, trans-4,cis-7,cis-10.

20

11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el aldehído es el heptadeca-2,5,8,11-tetraenal, en particular el isómero trans-2,cis-5,cis-8, cis-11.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el precursor contiene - la agrupación  $C_5H_{11}(CH=CH-CH_2)_nC-$  en el que  $n$  es igual a 3 ó 4.

25

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que el precursor es un compuesto que responde a la fórmula

$C_5H_{11}(CH=CH-CH_2)_n \cdot (CH_2)_p \cdot COOH$  o un éster, una sal de metal alcalino o - alcalino-térreo o una amida de este ácido, estando  $p$  comprendido entre 0 y 10.

30

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado

306574

30



por el hecho de que el precursor es el ácido octadeca-6,9,12-trienoico, el ácido nonadeca-7,10,13-trienoico, el ácido araquidónico, el ácido eicosa-8,11,14-trienico o un éster, una sal de metal alcalino o de metal alcalino-térreo o una amida de este ácido.

5                   15. Procedimiento según las reivindicaciones 13 ó 14, caracterizado por el hecho de que el precursor es un ácido carboxílico esterificado con un alcohol que no contiene más de 20 átomos de carbono.

10                   16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por el hecho de que el precursor es un acetal o un hemiacetal del aldehído, en particular el acetal de dimetilo o de dietilo.

15                   17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por el hecho de que el precursor es el compuesto de adición con el bisulfito del aldehído.

18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por el hecho de que el precursor es un alcohol o es un éster del diol hipotético  $\text{[R.CH(OH)}_2\text{]}$  correspondiente al aldehído  $\text{[R.CHO]}$ .

20                   19. Procedimiento según la reivindicación 13, 14 ó 15, caracterizado por el hecho de que el precursor posee una configuración enteramente cis.

25                   20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la cantidad de aldehído o de su precursor incorporada al producto alimenticio es suficiente para aportar aproximadamente 1 parte del aldehído en  $10^3$  a  $10^{12}$  partes del producto alimenticio.

30                   21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el aldehído o su precursor se incorpora al producto alimenticio al mismo tiempo que un

303574

- 21 -

- 4 1964



303574

diluyente.

22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el aldehído o su precursor se incorpora al producto alimenticio en una mezcla de sustancias que contiene otro u otros varios agentes aromatizantes.

5

23. Procedimiento para el tratamiento de productos alimenticios confiriéndoles sabor, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual se incorpora el aldehído al producto alimenticio - al mismo tiempo que un precursor del aldehído según cualquiera de las reivindicaciones mencionadas.

10

24. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que un precursor que bajo la oxidación produce el aldehído de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 es sometido a oxidación, siendo tratado el producto de oxidación así obtenido con bisulfito de un metal alcalino o con anhídrido sulfuroso, incorporándose el producto de reacción así obtenido al producto alimenticio.

15

25. Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque el precursor es acidificado durante o antes de la oxidación.

26. Procedimiento según la reivindicación 24 ó 25, caracterizado porque la oxidación del precursor se lleva a cabo en presencia de un catalizador, p.e. clorofila, en la presencia de luz.

20

27. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE PRODUCTOS ALIMENTICIOS CONFIRIENDOLES SABOR".

25

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintiuna páginas mecanografiadas.

Madrid, 30 Noviembre 1.964

ALFONSO UNGRIA  
P.p.

30