

CASE 63



326503

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por. "PROCEDIMIENTO PARA MODIFICAR LAS PROPIEDADES SAPORIFERAS DE LAS MATERIAS ALIMENTICIAS Y LAS BEBIDAS", a favor de la firma suiza FIRMENICH & CIE., domiciliada en Ginebra (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a agentes gustativos en general. Mas particularmente, el invento se refiere a compuestos quimicos o composiciones que se han hallado utiles para alterar el sabor o las caracteristicas de sabor de las sustancias, ya sean de origen natural o sintético. Todavia más particularmente, el invento se refiere a un grupo de compuestos quimicos que se han hallado utiles en el campo de la altera-

5.

**POOR  
QUALITY**



326503

- ción de las notas de sabor, ya sea por refuerzo de los sabores o las notas de sabor que son características de una sustancia, ya sea por alteración de un sabor o de una nota de sabor desde un punto menos deseable hasta un punto más deseable, ya sea
5. por el enmascaramiento completo o parcial de un sabor o una nota de sabor.

- Como generalmente reconocen los expertos en la materia, la ciencia de la tecnología del sabor es extremadamente compleja. Aunque se sabe mucho acerca del sabor y de su tecnología, queda todavía muchísimo que aprender en este terreno, y los que trabajan en él están extendiendo rápidamente el cuerpo de la literatura científica. La tecnología de la síntesis saporífera y la combinación de los diversos elementos saporíferos para lograr ciertos resultados deseables tiene gran importancia
10. comercial en la fase presente de progreso industrial. La producción comercial de géneros de consumo a partir de materias primas sintéticas resulta cada vez más corriente y deseable, dado que la población del mundo continúa aumentando sus exigencias sobre la capacidad limitada de producción de productos naturales.
15. También la industria está buscando continuamente medios para realzar los productos naturales (métodos para modificar o refrozar las cualidades de sabor de productos naturales menos deseables, de ordinario más abundantes, convirtiéndolas en
20. cualidades más deseables). Por ejemplo, un producto puede a menudo hacerse comercialmente atractivo con solo enmascarar o borrar



326503

- un componente saporífero indeseable. En otros tiempos, antes del advenimiento del químico del sabor y de su tecnología, esta unidad de producción se habría perdido, o por lo menos habría tenido que reelaborarse hasta una cualidad utilizable. Sin embargo, con el uso de agentes saporíferos especialmente designados, la nota indeseable de sabor puede eliminarse o enmascarse con otra deseable y suprimirse la etapa de reelaboración, onerosa y consumidora de tiempo, o salvarse para el uso la partida de producción. Asimismo, es corriente en algunos sectores de la industria, sobre todo en la industria de la alimentación, agregar agentes saporíferos a las unidades de producción, para reforzar o destacar una característica de sabor deseable de los productos y con ello hacer el producto más deseable desde el punto de vista de la preferencia del consumidor.
- 5.
  - 10.
  - 15.

Objeto de este invento es, por consiguiente, proporcionar al tecnólogo de los sabores recursos adicionales para usar en la modificación de los sabores de los alimentos, tanto si se trata de la modificación de un sabor o de una nota de sabor, en general, como si se trata del refuerzo o la mejora de sabores o notas de sabor en especial.

- 20.

Otro objeto del invento es suministrar un grupo de composiciones químicas que son útiles en la tecnología de la modificación de los sabores, tanto si se añaden a composiciones sólidas como a composiciones líquidas para el consumo humano,



326503

y que pueden usarse en forma sólida o líquida.

Otro objeto del invento es describir varios grupos de compuestos químicos que tienen utilidad descable como agentes saporíferos preparables por vía sintética, permitiendo así al tecnólogo de la alimentación modificar o reforzar su producto sin tener que recurrir a un producto natural como agente saporífero.

Otro objeto todavía del invento es describir un grupo de compuestos químicos pasibles de síntesis a partir de substancias orgánicas de fácil asequibilidad, que pueden usarse solos o en combinación para modificar el sabor o las notas saporíferas de composiciones para uso alimenticio, lo mismo si se usan en cantidades ínfimas, como partes por millón, que en cantidades mayores, según puedan requerir los dictados de los resultados finales.

Otros objetos resultarán evidentes a los expertos en la materia a medida que la descripción prosiga.

Así, de acuerdo con el concepto de este invento, a continuación se expone una serie de grupos de compuestos que se ha comprobado tienen utilidad como agentes saporíferos y representan materiales valiosos para el tecnólogo de la alimentación que desee modificar los componentes saporíferos de los alimentos o los productos alimenticios, ya sean alimentos líquidos o bebidas, como zumos de frutas y verduras, leche, café, té, cacao, chocolate, etc., ya sean alimentos sólidos, como cerea-

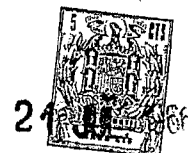
326503



les, harinas, confituras, legumbres, carnes, etc. Los agentes saporíferos pueden usarse en forma líquida o sólida y se utilizan en cantidades designadas para dar los resultados deseados, como se explicará más claramente a medida que la descripción prosiga.

Los compuestos químicos que han demostrado utilidad como agentes saporíferos pueden clasificarse, en general, a tenor de los grupos siguientes:

10. I. - Difenilos
- II. - Naftalenos substituidos
- III. - Hidrocarburos furánicos
- IV. - Hidrocarburos tiofénicos
- V. - Hidrocarburos pirrólicos
15. VI. - Hidrocarburos piridínicos
- VII. - Hidrocarburos piracínicos
- VIII.- Alcoholes alifáticos y aromáticos
- IX. - Eteres furánicos
- X. - Eteres tiofénicos
20. XI. - Alcoholes tiazólicos
- XII. - Eteres y alcoholes piridínicos
- XIII.- Eteres y alcoholes piracínicos
- XIV. - Compuestos de benzofuran-carbonilo
- XV. - Aldhidos tiofénicos



326503

5. XVI. - Aldehidos pirr6licos  
XVII. - Compuestos de piracín-carbonilo  
XVIII.- Cetonas alifáticas y aromáticas  
XIX. - Cetonas furánicas  
XX. - Cetonas tiofénicas  
XXI. - Cetonas pirr6licas  
XXII. - Compuestos de tiazol-carbonilo  
XXIII.- Compuestos de piridin-carbonilo  
XXIV. - alfa-Dicetonas  
10. XXV. - alfa-Dicetonas tiofénicas  
XXVI. - alfa-Dicetonas pirr6licas  
XXVII.- Esteres furánicos  
XXVIII.- Esteres tiofénicos  
XXIX. - Esteres piridínicos  
15. XXX. - Compuestos de azufre aromáticos  
XXXI. - Compuestos de azufre furánicos  
XXXII.- Compuestos de azufre tiofénicos  
XXXIII.- Compuestos de azufre piridínicos  
XXXIV. - Compuestos de azufre pirr6licos  
20. XXXV. - Compuestos de azufre piracínicos  
XXXVI. - Fenoles y éteres fenólicos  
XXXVII.- Oxalcoholes alifáticos  
XXXVIII.- Diversos.



1966

326503

Las agrupaciones anteriores se han establecido más por motivos de semejanza química que a causa de características de modificación del sabor, como se expondrá más detenidamente en la definición más completa que se hará de cada

5. grupo particular.

Los agentes saporíferos o composiciones modificadoras del sabor a que se refiere este invento son asequibles a los tecnólogos de la alimentación en una diversidad de formas. De ordinario es preferible usar los agentes en forma de solución, para facilidad de dilución, exactitud de medida, eficacia de distribución en el uso final, etc. Sin embargo, la naturaleza química del compuesto, su solubilidad en los disolventes aceptables, su estabilidad y otras características pueden dictar la forma en que deba usarse.

15. Las cantidades que se usan de los agentes son también objeto de amplia variación, como es lógico. Los materiales más concentrados y los de mayor grado de capacidad modificadora del sabor se usan en cantidades menores. Desde luego, se requiere cierto grado de experimentación para alcanzar los resultados deseados. Se combina una cantidad pequeña, pero modificadora del sabor, de los agentes con el material cuyo sabor total deba modificarse, pero la cantidad en sí depende del resultado final que se desee.

20. Dos tipos distintos de métodos se utilizaron para ensayar los compuestos reseñados en esta descripción en cuanto



326503

- a su utilidad como agentes saporíferos, modificadores del sabor, agentes para la alteración del sabor, reforzadores de la nota saporífera, etc. El primer tipo de método (A) sirvió para el fin de determinar el gusto intrínseco, el sabor y el aroma de cada compuesto individual. Los métodos del segundo tipo (B) y (C), se usaron para comprobar los efectos modificadores o reforzadores del sabor y el aroma que ejercen los compuestos que a continuación se reseñan sobre los productos de café, y más particularmente sobre los productos de café solubles secados por pulverización, conocidos en el comercio como "café instantáneo".
- 5.
- 10.

Método A

15. El vehículo utilizado para ensayar los compuestos saporíferos fue una solución al 65% de azúcar de caña en agua corriente. Los compuestos saporíferos se incorporaron a este jarabe de azúcar en forma de soluciones al 1% o 1 por 1000 en peso de alcohol etílico al 96%. La concentración de los compuestos saporíferos en el jarabe de azúcar varió entre 0,005 y 5 g., aproximadamente, por 100 litros de jarabe, según la intensidad variable de los compuestos saporíferos. Muestras de cada jarabe de azúcar aromatizado se sometieron a los miembros de los equipos catadores. Después de cata las muestras, cada miembro tuvo que dar una evaluación de cada compuesto
- 20.



326503

saporífero en términos de palabras descriptivas.

- En la evaluación de los materiales para la alteración o el refuerzo del sabor de café o de las notas de sabor de café es esencial que el equipo utilizado, cafeteras, copas, cucharas, equipo de medición, etc., esté absolutamente limpio antes del uso.
- 5.

Método B

10. La base de café se preparó disolviendo 1 g de un café soluble comercial, secado por pulverización, en agua hirviente. Se preparó un número de cafeteras suficiente para disponer de una cafetera por cada agente saporífero para evaluar más un control o testigo. El agente saporífero se añadió a la base de café en forma de una solución alcohólica al 1% o al 1 por 1000 en peso, a concentraciones variables entre 0,005 y 5 g de agente saporífero por 100 litros de base de café. La cantidad medida del agente saporífero se añadió a una cafetera del material de base cafcínico, se agitó bien y se vertió inmediatamente en copas para la evaluación organoléptica. Los exámenes organolépticos se efectuaron al cabo de breve tiempo (no más de 15 minutos) de prepararse la composición final que había de ensayarse.
- 15.
- 20.

La evaluación organoléptica implicó clasificar una serie de tazas que estaban cifradas, y el catador meramente



326503

- especifico las copas cifradas en relación al patrón o testigo que no contenía el agente saporífero. El patrón se situó en la primera posición de una serie de tazas. Se pidió a los catadores que determinaran si existía o no diferencias en el sabor de las muestras de ensayo, comparadas con el testigo. Se pidió además a los catadores que describieran y caracterizaran las diversas notas de sabor y determinaran los tipos.
- 5.

Método C

10. Empleando agua de manantial cristalina, hirviente, para suministrar un sabor inicial limpio, se preparó una solución al 1,35% de café soluble secado por pulverización, de gusto relativamente suave, de un tipo que se halla en el comercio. Los recipientes utilizados (de preferencia la porción inferior de una cafetera de vidrio) estaban absolutamente limpios, lo mismo que el resto del equipo, por ejemplo las tazas y las cucharas.
15. Se utilizó un número suficiente de recipientes o cafeteras para depositar cada fracción de sabor que había de estudiarse más un control o testigo. La fracción de sabor se midió cuidadosamente con una microjeringa, añadiendo de 2 a 150 microlitros de la fracción de sabor por cafetera. Se agitó la mezcla de solución de café y fracción de sabor e inmediatamente se la virtió en tazas para degustación. Se empleó un mínimo de
- 20.



326503

5 degustadores expertos. La degustación había de empezar por lo menos dentro de los 15 minutos siguientes a la preparación de la solución. De no ser así, se desechaba la solución y se preparaba solución nueva.

5. Se cifraron las tazas y no se identificaron las muestras. Se incluyó una muestra patrón en la que no se había añadido fracción de sabor. Se pidió al degustador que identificara y describiera el refuerzo del sabor o la modificación observada.
10. En la descripción específica que sigue de los compuestos de los grupos reseñados antes (I a XXXVIII) se da primeramente la fórmula estructural, seguida por una lista de miembros del grupo que se ha comprobado tienen relevante utilidad en el concepto de este invento. A sucesión inmediata del nombre
15. químico de cada miembro, se indica la fuente comercial o una referencia literaria que exponga un método para su preparación. Los productos disponibles en el comercio se identifican con la abreviación c.a., y pueden obtenerse de FLUKA, A.G., de Buchs S.G., Suiza; ALDRICH CHEM. CO., de Milwaukee, Wis.; DR. F. RASCHIG GMBH, de Ludwigshafen a. Rh., Alemania Occidental; o de
20. K & L LABORATORIES INC., Plainview, Nueva York 11803.

En los casos en que se describen nuevos compuestos, se da un método de preparación detallado a continuación de la lista de los miembros del grupo. Los compuestos nuevos se identifican con la abreviatura n.c.

POOR  
QUALITY

326503



Los resultados de las pruebas de evaluación organoléptica se exponen en el grupo de TABLAS que siguen a la descripción detallada de los grupos de los compuestos.

5. I. - Difenilos

En este primer grupo de compuestos se incluyen los de la fórmula estructural

10.



15. en la que R es hidrógeno o un grupo alquílico, por ejemplo metilo.

Compuestos típicos son:

20. (I)
- |                          |      |
|--------------------------|------|
| a. difenilo              | c.a. |
| b. 2-metil-difenilo      | c.a. |
| c. 3-metil-difenilo      | c.a. |
| d. 4-metil-difenilo      | c.a. |
| e. 4,4'-dimetil-difenilo | c.a. |

Las evaluaciones organolépticas como agentes saporíferos se exponen en la TABLA I que figura más adelante.

326503

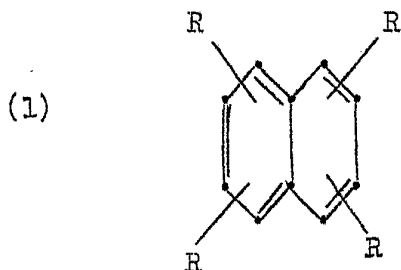


1966

II. - Naftalenos sustituidos

Los compuestos de este grupo son los que tienen la fórmula general

5.



15. en la que R es hidrógeno o un grupo alquílico (por ejemplo, metilo o etilo) y uno por lo menos de los símbolos R es un grupo alquílico.

Los compuestos típicos incluyen:

20. (1)
- |    |                       |      |
|----|-----------------------|------|
| a. | alfa-metil-naftaleno  | c.a. |
| b. | beta-metil-naftaleno  | c.a. |
| c. | beta-etil-naftaleno   | c.a. |
| d. | 1,2-dimetil-naftaleno | c.a. |
| e. | 1,3-dimetil-naftaleno | c.a. |
| f. | 1,4-dimetil-naftaleno | c.a. |
| g. | 1,5-dimetil-naftaleno | c.a. |



326503

- |    |    |                          |      |
|----|----|--------------------------|------|
|    | h. | 1,6-dimetil-naftaleno    | c.a. |
|    | i. | 2,3-dimetil-naftaleno    | c.a. |
|    | j. | 2,6-dimetil-naftaleno    | c.a. |
|    | k. | 1,3,7-trimetil-naftaleno | c.a. |
| 5. | l. | 2,3,5-trimetil-naftaleno | c.a. |
|    | m. | 2,3,6-trimetil-naftaleno | c.a. |
|    | n. | alfa-etil-naftaleno      | c.a. |
|    | o. | 1,7-dimetil-naftaleno    | c.a. |
|    | p. | 2,7-dimetil-naftaleno    | c.a. |

10.

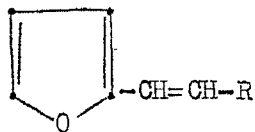
Los compuestos enumerados antes se evaluaron organolépticamente y dieron los resultados que se exponen en la TABLA II que figura más adelante.

15. III. - Hidrocarburos furánicos

Los compuestos de este grupo que tienen utilidad según el concepto del invento se toman de la clase de compuestos de la fórmula general

20.

(1)





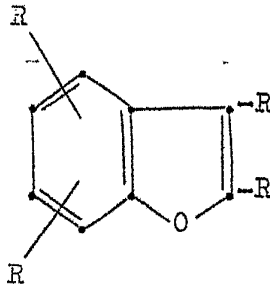
326503

en la que R es hidrógeno o un grupo alquílico que contiene de 1 a 3 átomos de carbono;

Los compuestos de la fórmula:

5.

(2)



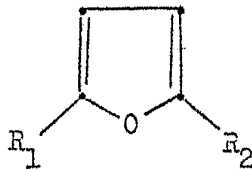
10.

en la que R es hidrógeno o un grupo alquílico o alquénico de 1 a 3 átomos de carbono, con tal que la suma de los átomos de carbono de los grupos substituyentes no exceda de 3; y

Los compuestos de la fórmula:

20.

(3)

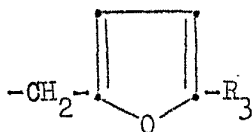




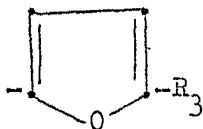
326503

en la que  $R_1$  es hidrógeno o un grupo metílico,  $R_2$  es

5.



10.



15.

y  $R_3$  es hidrógeno o un grupo metílico, de tal modo que  $R_1$  y  $R_3$  no sean ambos hidrógeno.

20.

Compuestos específicos incluidos en este grupo son:

- |     |    |                       |                   |
|-----|----|-----------------------|-------------------|
| (1) | a. | 2-vinil-furano        | Bull. 1947, 453   |
|     | b. | 2-(1)-pentenil-furano | C.A. 1961, 85905f |
| (2) | a. | benzofurano           | c.a.              |



326503

- b. 2-metil-benzofurano Soc. 1955, 3689
- c. 2-etil-benzo furano J.A.C.S. 73, 754 (1951)
- d. 2,3-dimetil-benzofurano Soc. 1955, 3689
- e. 2-vinil-benzofurano J.A.C.S. 73, 754 (1951)
- f. 2-isopropenil-benzofurano n.c.
- 5. g. 7-metil-benzo furano J.Chem.Soc. 1920, 1534
- h. 7-etil-benzo furano n.c.
- i. 2,7-dimetilbenzofurano n.c.
- (3) a. 2,2'-difurilo J.A.C.S. 73, 1271 (1951)
- b. 5-metil-2,2'-difuril-metano C.A. 1957, 6594a
- 10. c. 5,5'-dimetil-2,2'-difuril-metano Helv. 1932, 1068

Los nuevos compuestos incluidos en el grupo III pueden prepararse por los métodos que se describen a continuación.

- 15. (a) f. 2-isopropenil-benzofurano. Según el método descrito en J.A.C.S. 73, 754 (1951), se hace reaccionar 2-acetil-benzofurano con bromuro de metil-magnesio, para formar 2-(2-hidroxi-isopropil)-benzofurano, que se convierte en su acetato. La pirólisis del acetato de 2-isopropenil-benzofurano,  
20. de punto de ebullición 81-83°C/0,001 mm de Hg.



# 326503

(2) i. 2,7-dimetil-benzofurano. Se somete a una reacción de WILSMAYER 7-metil-benzofurano (véase el compuesto (a) g.), para formar 2-aldehído 7-metil-benzofuránico, que se convierte en 2,7-dimetil-benzofurano por una reacción de WOLFF-KISHNER según el método descrito en Bull. Soc. Chim. Franco 29, 1875 (1952). El producto así obtenido tiene en su espectrograma de masas los picos siguientes: 146 (100%), 145 (92%) y 131 (32%).

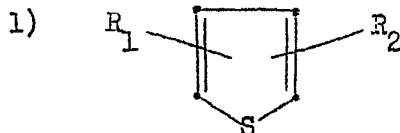
Las evaluaciones organolépticas de este grupo de compuestos se exponen en la TABLA III que figura más adelante.

10.

#### IV. Hidrocarburos tiofénicos

Los hidrocarburos tiofénicos que tienen utilidad de acuerdo con este concepto inventivo son los compuestos que se describen con la fórmula estructural siguiente:

20.



en la que  $R_1$  y  $R_2$  son hidrógeno, metilo, etilo, vinilo o propilo,

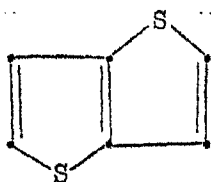


326503

el compuesto de la fórmula.

5.

(2)

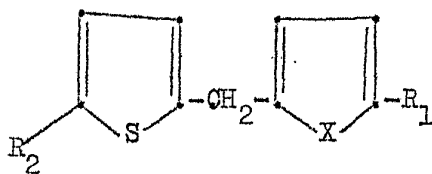


10.

los compuestos de la fórmula

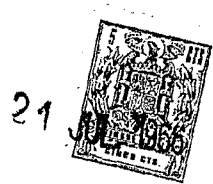
15.

(3)



20.

en la que  $R_1$  y  $R_2$  son hidrógeno o grupos metílicos, mientras X es oxígeno o azufre;

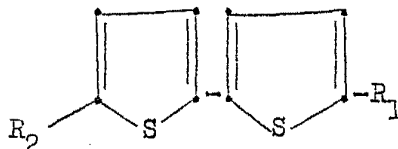


326503

los compuestos de la fórmula

5.

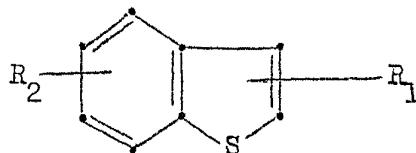
(4)



10. en la que  $R_1$  y  $R_2$  son hidrógeno o grupos metílicos, y los compuestos de la fórmula

15.

(5)



20.

en la que  $R_1$  y  $R_2$  representan hidrógeno o grupos alquílicos.

Compuestos típicos de esta clase son:

25.



326503

- (1) a. 2-metil-tiofeno c.a.  
b. 3-metil-tiofeno c.a.  
c. 2-etil-tiofeno c.a.  
d. 3-etil-tiofeno Bull. 1955, 424
5. e. 2-propil-tiofeno J.A.C.S. 70, 391, Bull. 1955, 361  
f. 2-vinil-tiofeno Bull. 1955, 424  
g. 3-vinil-tiofeno Bull. 1955, 424  
h. 2-metil-4-etil-tiofeno J.A.C.S. 75, 989 (1953)  
i. 2-metil-5-etil-tiofeno J.A.C.S. 75, 989 (1953)
10. j. 2-metil-5-propil-tiofeno J.A.C.S. 75, 989 (1953)  
k. 2,5-dimetil-tiofeno c.a.
- (2) a. 2,3,3',2'-tiofenotiofeno Soc. 1953, 1837
15. (3) a. 2,2'-ditiencil-metano J.A.C.S. 73, 1270 (1951)  
b. 5,5'-dimetil-2,2'-ditiencil-metano J.A.C.S. 73, 1270 (1951)  
c. 2-furil-2-tiencil-metano G.A. 57, 9776f (1962)  
d. (5-metil-2-tiencil)-2-furil-metano G.A. 57, 9776f (1962)
20. (4) a. 2,2'-ditiencilo J.A.C.S. 78, 1958 (1956)  
b. 5,5'-dimetil-2,2'-ditiencil-metano J.A.C.S. 78, 1958 (1956)
- (5) a. benzotiofeno c.a.  
b. 2-metil-benzotiofeno J.A.C.S. 74, 664 (1952)



# 326503

Las evaluaciones organolépticas de estos compuestos se exponen en la TABLA IV que aparece más adelante.

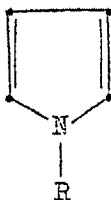
V. - Hidrocarburos pirrólicos.

5.

Los compuestos de este grupo tienen las fórmulas generales

10.

(1)

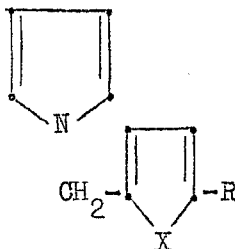


15.

en la que R es alquilo (por ejemplo, etilo, amilo, isoamilo o alfa-metil-butilo) y

20.

(2)





326503

en la que X es oxígeno o azufre y R es hidrógeno o un grupo metílico, con la salvedad de que, si X representa oxígeno, R es metilo.

Los compuestos típicos de este grupo incluyen:

- 5.
- |        |                             |                              |
|--------|-----------------------------|------------------------------|
| (1) a. | 1-etil-pirrol               | Helv. <u>10</u> , 387 (1927) |
| b.     | 1-n-amil-pirrol             | Helv. <u>10</u> , 387 (1927) |
| c.     | 1-isoamil-pirrol            | Helv. <u>10</u> , 387 (1927) |
| d.     | 1-(alfa-metil-butyl)-pirrol | Helv. <u>10</u> , 387 (1927) |
- 10.
- |        |                               |  |
|--------|-------------------------------|--|
| (2) a. | 1-(5-metil-2-furfuril)-pirrol | n.c.; punto de ebullición, 104°C/11 mm; preparado por el mismo método que (1) a. |
| b.     | 1-tienil-pirrol               | J.Org.Che. <u>28</u> ,574 (1963)   |

15.

Las evaluaciones de las pruebas organolépticas se exponen en la TABLA V que aparece más adelante.

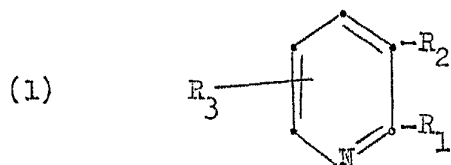
VI. - Hidrocarburos piridínicos

20.

Los compuestos de este grupo que tienen utilidad según el concepto aquí expuesto deben describirse como englobados en la fórmula general:



326503



5.

en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son hidrógeno, alquilo (por ejemplo, metilo, etilo o isobutilo); grupos alquénlicos (por ejemplo, vinilo o propenilo); grupos arílicos o grupos aralquílicos, con tal de que los símbolos  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  no sean todos hidrógeno.

Los compuestos típicos incluyen:

- |     |    |    |                         |                    |
|-----|----|----|-------------------------|--------------------|
| 15. | 1) | a. | 2-metil-piridina        | c.a.               |
|     |    | b. | 3-metil-piridina        | c.a.               |
|     |    | c. | 3-etil-piridina         | c.a.               |
|     |    | d. | 2-alil-piridina         | Bull. 420, (1955)  |
|     |    | e. | 4-isobutil-piridina     | Bull. 420, (1955)  |
| 20. |    | f. | 2-(1)-propenil-piridina | Ann. 247, 1 (1888) |
|     |    | g. | 4-(1)-propenil-piridina | Ann. 247, 1 (1888) |
|     |    | h. | 2-metil-5-etil-piridina | c.a.               |
|     |    | i. | 2,3-dimetil-piridina    | c.a.               |
|     |    | j. | 2,4-dimetil-piridina    | c.a.               |
|     |    | k. | 2,5-dimetil-piridina    | c.a.               |

326503



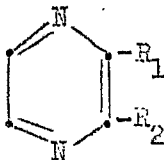
- |     |    |                          |      |
|-----|----|--------------------------|------|
|     | l. | 2,6-dimetil-piridina     | c.a. |
|     | m. | 3,4-dimetil-piridina     | c.a. |
|     | n. | 3,5-dimetil-piridina     | c.a. |
|     | o. | 2-vinil-piridina         | c.a. |
| 5.  | p. | 4-metil-piridina         | c.a. |
|     | q. | 2-metil-6-vinil-piridina | c.a. |
|     | r. | 4-fenil-piridina         | c.a. |
|     | s. | 4-bencil-piridina        | c.a. |
|     | t. | 2-bencil-piridina        | c.a. |
| 10. | u. | 2-metil-5-etil-piridina  | c.a. |

Las evaluaciones organolépticas, están expuestas en la Tabla VI que aparece más adelante.

15. VII - Hidrocarburos piracínicos.

Este importante grupo de compuestos ha demostrado tener excepcional utilidad como agentes saporíferos de acuerdo con el concepto inventivo aquí expuesto. Los compuestos del grupo tienen las fórmulas generales:

(1)

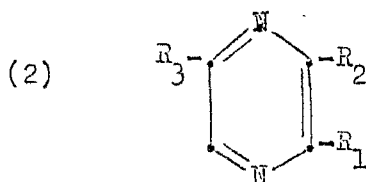




326503

en la que  $R_1$  es hidrógeno, alquilo, 1-pirrolilo o 2-tienilo;  
y  $R_2$  es alquilo o alquénilo;

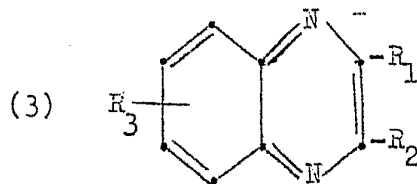
5.



10.

en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son grupos alquílicos con 1 a 5 átomos  
de carbono;

15.



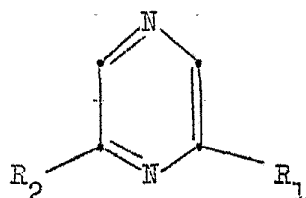
20.

en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son hidrógeno o grupos metílicos;



326503

(4)

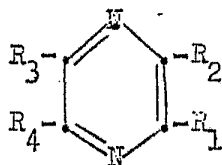


5.

en la que  $R_1$  y  $R_2$  son grupos alquílicos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono;

10.

(5)

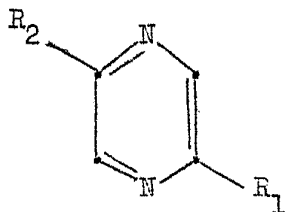


15.

en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son grupos alquílicos que contienen de 1 a 6 átomos de carbono; y

20.

(6)





326503

en la que  $R_1$  es metilo o etilo y  $R_2$  es alquilo o alquenoilo con 1 a 6 átomos de carbono.

Los compuestos de este grupo que tienen especial

5. interés incluyen:

- |     |    |                                      |                            |
|-----|----|--------------------------------------|----------------------------|
| (1) | a. | 2-metil-3-etil-piracina              | n.c.                       |
|     | b. | 2-metil-3-isobutil-piracina          | n.c.                       |
|     | c. | 2-metil-3-propil-piracina            | n.c.                       |
| 10. | d. | 2-metil-3-isopropil-piracina         | n.c.                       |
|     | e. | 2-metil-3-butil-piracina             | n.c.                       |
|     | f. | 2-metil-3-amil-piracina              | n.c.                       |
|     | g. | 2-metil-3-hexil-piracina             | n.c.                       |
|     | h. | 2,3-dimetil-piracina                 | Ber.40, 4855 (1907)        |
| 15. | i. | 2,3-dietil-piracina                  | n.c.                       |
|     | j. | 2-etil-3-vinil-piracina              | n.c.                       |
|     | k. | 2-metil-3(5,6)-(pirrolil-1)-piracina | n.c.                       |
|     | l. | 2-metil-3-(tienil-2)-piracina        | n.c.                       |
|     | m. | 2-etil-piracina                      | J.Org.Chem.26, 3379 (1961) |
| 20. | n. | 2-propil-piracina                    | J.Org.Chem.26, 3379 (1961) |
|     | o. | 2-isopropil-piracina                 | J.Org.Chem.26, 3379 (1961) |
|     | p. | 2-vinil-piracina                     | J.Org.Chem.26, 3379 (1961) |
|     | q. | 2-isopropenil-piracina               | n.c.                       |
|     | r. | 2-metil-3-vinil-piracina             | n.c.                       |

326503



- (2)
- 5.
- 10.
- (3)
- 15.
- 20.
- |    |                                 |                                   |
|----|---------------------------------|-----------------------------------|
| a. | trimetil-piracina               | J.A.C.S. <u>72</u> , 844 (1950)   |
| b. | 2,6-dimetil-3-etil-piracina     | n.c.                              |
| c. | 2,5-dimetil-3-etil-piracina     | n.c.                              |
| d. | 2,5-dimetil-3-propil-piracina   | n.c.                              |
| e. | 2,6-dietil-3-metil-piracina     | n.c.                              |
| f. | 2,5-dietil-3-metil-piracina     | n.c.                              |
| g. | 2,5-dimetil-3-butil-piracina    | n.c.                              |
| h. | 2,3-dimetil-6-isoamil-piracina  | n.c.                              |
| i. | 2,5-dimetil-3-isoamil-piracina  | n.c.                              |
| j. | 2,3-dietil-5-metil-piracina     | n.c.                              |
| a. | 5-metil-quinoxalina             | Ann. <u>237</u> , 336 (1887)      |
| b. | 2-metil-quinoxalina             | Org. Synth. <u>30</u> , 86 (1950) |
| c. | 6-metil-quinoxalina             | Ann. <u>237</u> , 336 (1887)      |
| d. | 2,3-dimetil-quinoxalina         | Ber. <u>40</u> , 4852 (1907)      |
| e. | 2-metil-3-etil-quinoxalina      | Ber. <u>22</u> , 526 (1889)       |
| f. | 2,3-dietil-quinoxalina          | J.A.C.S. <u>79</u> , 1712 (1957)  |
| g. | 2-metil-3-propil-quinoxalina    | J. Chem. Soc. <u>1946</u> , 54    |
| h. | 2-metil-3-isopropil-quinoxalina | J. Chem. Soc. <u>1953</u> , 2822  |
| i. | 2-metil-3-butil-quinoxalina     | n.c.                              |
| j. | 2-metil-3-isobutil-quinoxalina  | n.c.                              |
| k. | 2-metil-3-amil-quinoxalina      | J. Chem. Soc. <u>1943</u> , 322   |
| l. | 2-etil-quinoxalina              | J. Chem. Soc. <u>1953</u> , 2822  |



21

326503

- |     |    |                                       |                            |
|-----|----|---------------------------------------|----------------------------|
| (4) | a. | 2-metil-6-etil-piracina               | n.c.                       |
|     | b. | 2-metil-6-propil-piracina             | J.Org.Che. 27, 1355 (1962) |
|     | c. | 2,6-dietil-piracina                   | n.c.                       |
|     | d. | 2-metil-6-vinil-piracina              | n.c.                       |
| 5.  |    |                                       |                            |
| (5) | a. | trimetil-butil-piracina               | n.c.                       |
|     | b. | trimetil-isoamil-piracina             | n.c.                       |
|     | c. | 2,5-dimetil-3,6-di-propil-piracina    | n.c.                       |
|     | d. | 2,5-dimetil-3,6-di-isopropil-piracina | n.c.                       |
| 10. | e. | 2,5-dimetil-3,6-di-butil-piracina     | n.c.                       |
|     | f. | 2,5-dimetil-3,6-di-isobutil-piracina  | n.c.                       |
|     | g. | 2,5-dimetil-3,6-di-amil-piracina      | n.c.                       |
|     | h. | 2,5-dimetil-3,6-di-hexil-piracina     | n.c.                       |
|     | i. | 2,3,5-trimetil-6-hexil-piracina       | n.c.                       |
| 15. | j. | 2,5-dimetil-3,6-di-etil-piracina      | n.c.                       |
|     |    |                                       |                            |
| (6) | a. | 2-etil-5-metil-piracina               | n.c.                       |
|     | b. | 2-isopropil-5-metil-piracina          | n.c.                       |
|     | c. | 2,5-dietil-piracina                   | n.c.                       |
| 20. | d. | 2-metil-5-vinil-piracina              | n.c.                       |

Las evaluaciones organolépticas, están expuestas en la Tabla VII que aparece más adelante.

Los nuevos compuestos de este grupo VII pueden prepararse así:

Las piracinas 2,3-disustituidas (fórmula 1) pueden

326503



5. obtenerse por un método que consiste en deshidrogenar catalíticamente con cromito de cobre las dihidropiracinas correspondientes substituidas, las cuales, a su vez, pueden prepararse por condensación de etilendiamina con las alfa-dicetonas correspondientes. A guisa de ilustración, se describe con detalle la preparación de la 2-metil-3-etil-piracina.

10. (1) a. 2-metil-3-etil-piracina. En un matraz de 3 tubuladuras, equipado con agitador, elementos refrigeradores y embudo de goteo, se depositan 150 g de etilendiamina en 500 cc de éter. Después de enfriar hasta 0°C, se añade despacio y agitando una solución de 250 g de etil-metil-cetona en 500 cc de éter. Terminada la adición, se deja que la temperatura ascienda hasta la ambiente y se calienta la mezcla en baño maría durante unos minutos. El material se separa en dos fases, y se desecha la fase acuosa. Se seca la fase etérea con sulfato sódico, se elimina el disolvente por evaporación y se destila el residuo bajo presión reducida y en atmósfera inerte. Se obtienen 192 g de la dihidropiracina (62% de rendimiento) de punto de ebullición 61°-65°C/11 mm de Hg.

20. En un aparato semejante al descrito por Bouveault en Bull IV, 3, 119 (1908) se destila la dihidropiracina bajo



326503

presión reducida y en atmósfera de nitrógeno, por medio de una columna que contiene cromito de cobre (Girdler G-13). Se calienta el catalizador a 300°C, eléctricamente, y se pasa el efluente por una columna Widmer, para separar el material no

5. hidrogenado.

Se condensa el producto, se le seca y se le vuelve a destilar; se obtiene, con 90% de rendimiento, un producto que hierve a 57°C/10 mm de Hg.

El mismo método utilizado para el compuesto (1) a., se aplicó para la preparación de los compuestos siguientes:

10. (1) b. 2-metil-3-isobutil-piracina punto de ebullición, 74°/10 mm de Hg.
15. (1) c. 2-metil-3-propil-piracina punto de ebullición, 71°-72°/10 mm de Hg.
- (1) d. 2-metil-3-isopropil-piracina punto de ebullición 59°/10 mm de Hg.
20. (1) e. 2-metil-3-butil-piracina punto de ebullición, 83°-84°/9 mm de Hg.
- (1) f. 2-metil-3-amil-piracina punto de ebullición, 98°/10 mm de Hg.



326503

(1) g. 2-metil-3-hexil-piracina punto de ebullición,  
113<sup>a</sup>-115<sup>o</sup>/9 mm de Hg.

(1) i. 2,3-dietil-piracina punto de ebullición,  
69<sup>o</sup>-71<sup>o</sup>/12 mm de Hg.

5.

(1) j. 2-Etil-3-vinil-piracina. Puede prepararse a partir de la 2-etil-3-metil-piracina por el método descrito en J. Org. Chem. 27, 1363 (1962). Punto de ebullición, 75-80<sup>o</sup>C/10 mm de Hg.

10.

(1) k. 2-Metil-3(5,6)-(pirrolil-1)-piracina.

Puede prepararse así: se separa N-pirrolil-litio por reacción de 0,242 moles (15,4 g) de butil-litio (en forma de suspensión al 15% en hexano) con 0,22 moles (14,7 g) de pirrol, a -20<sup>o</sup>C y en presencia de 100 cc de tetrahidrofurano. Luego se añade, a la temperatura ambiente, una solución de 0,2 moles (25,6 g) de 3(5,6)-cloro-2-metil-piracina (obtenida por el método descrito en J. Org. Chem. 26, 2356 - 1961 -) en 75 cc de tetrahidrofurano. Se somete la mezcla reaccional a reflujo durante 5 días y luego a los tratamientos acostumbrados para purificar y aislar el producto de la reacción, que a continuación se describirá. Se obtiene así 2-metil-3(5,6)-N-pirrolil-piracina en forma de una fracción que destila a 120-124<sup>o</sup>C/10 Torr.

15.

20.



326503

- (1) l. 2-(Tienil-2)-3-metil-piracina. Se prepara así: Se enfría hasta 0°C una solución de 0,36 g (0,006 moles) de etilendiamina en 3 cc de éter. A esta solución se añade, despacio y en atmósfera de nitrógeno, una solución de 0,94 g (0,006 moles) de (tienil-2)-metil-dicetona (obtenida por oxidación de 2-propionil-tiofeno con dióxido de selenio) en 3 cc de éter absoluto. Se substituye el éter gradualmente por benceno y se elimina el agua en forma de una mezcla azeotrópica con este último disolvente. Se destila por fracciones el producto de la reacción y la fracción que hierve a 85-105°C/0,003 mm de Hg. se vuelve a destilar en una columna de cromito de cobre (Girdler G-13) calentada a 350°C. Se obtiene así 2-(tienil-2)-3-metil-piracina, de punto de ebullición 94°C/0,03 mm de Hg.
15. (1) q. 2-Isopropenil-piracina. Se obtiene a partir de la 2-etil-piracina por el método descrito en J. Org. Chem. 27, 1363 (1962). Tiene los siguientes picos en el espectro de masas: 119 (100%), 120 (81%) y 67 (21%).
20. (1) r. 2-Metil-3-vinil-piracina. Se prepara a partir de 2,3-dietilpiracina por el mismo método que se ha usado para el compuesto (1) q. Tiene un punto de ebullición de 66-67°C/13 mm de Hg.



326503

(2) b. 2,6-dimetil-3-etil-piracina. Se prepara por adición de un grupo etílico a la posición 3 de la 2,6-dimetil-piracina, por el método de alquil-litio descrito por Kein y colaboradores en J.A.C.S. 73, 2949 (1951). El producto resultante tiene un punto de ebullición de 64-66°C/8 mm de Hg.

(2) c. 2,5-Dimetil-3-etil-piracina. Se prepara por adición de un grupo etílico a la posición 3 de la 2,5-dimetil-piracina, por el método de alquil-litio descrito por Kein y colaboradores (loc. cit.). El producto resultante tiene un punto de ebullición de 63-68°C/8 mm de Hg.

(2) d. 2,5-Dimetil-3-propil-piracina. Se prepara por adición de un grupo n-propílico a la posición 3 de la 2,5-dimetil-piracina, por el método de alquil-litio descrito por Kein y colaboradores (loc. cit.). El producto se identifica por espectrometría de masas. Tiene un punto de ebullición de 80°C/10 mm de Hg.

20.

(2) e. 2,6-dietil-3-metil-piracina. Se prepara por introducción de un grupo metílico en la posición 3 de la 2,6-dietil-piracina, por el método de Kein y colaboradores (loc. cit.). El producto tiene un punto de ebullición de 91-92°C/13 mm de Hg.



326503

(2) f. 2,5-dietil-3-metil-piracina. Se prepara por introducción de un grupo metílico en la posición 3 de la 2,5-dietil-piracina, por el método de Kbin y colaboradores (loc. cit.). El producto se aisló por cromatografía gaseosa 5. y se identificó por espectrometría de masas.

(2) g. 2,5-dimetil-3-butil-piracina. Se prepara por introducción de un grupo butílico en la posición 3 de la 2,5-dimetil-piracina, por el método de Klein y colaboradores 10. (loc. cit.). El producto resultante tiene un punto de ebullición de 91°C/9 mm de Hg.

(2) h. 2,3-dimetil-5-isoamil-piracina. Se prepara por introducción de un grupo isoamílico en la posición 5 de la 15. 2,3-dimetil-piracina, por el método de Klein y colaboradores (loc. cit.). El producto se identifica por espectrometría de masas.

(2) i. 2,5-dimetil-3-isoamil-piracina. Se prepara 20. por introducción de un grupo isoamílico en la posición 3 de la 2,5-dimetil-piracina, por el método de Klein y colaboradores (loc. cit.). El producto tiene un punto de ebullición de 110°-120°C/13 mm de Hg.

326503



5. (2) j. 2,3-dietil-5-metil-piracina. Se preparó por el método descrito para la preparación del compuesto (1) a., del grupo VII, empleando 1,2-diamino-propano en vez de etilendiamina y dipropionilo como alfa-dicetona. El producto tiene un punto de ebullición de 79-80°C/12 mm de Hg.
10. (3) i. 2-metil-3-butil-quinoxalina. Se obtiene por el mismo método que el compuesto (3) d., del grupo VII. Tiene un punto de ebullición de 153°C/9 mm de Hg.
- (3) j. 2-metil-3-isobutil-quinoxalina. Se obtiene por el mismo método que el compuesto (3) e., del grupo VII. Tiene un punto de fusión de 94-95°C.
15. (4) a. 2-metil-6-etil-piracina. Se obtuvo por alquilación de 2,6-dimetil-piracina por el método descrito por Levine y Behun en J. Org. Chem. 26, 3379 (1961). Tiene un punto de ebullición de 54-57°C/11 mm de Hg.
20. (4) c. 2,6-dietil-piracina. Se obtuvo sometiendo el compuesto (4) a., a una segunda alquilación por el procedimiento descrito antes. Tiene un punto de ebullición de 70° a 10 mm de Hg.

POOR  
QUALITY



326503

(4) d. 2-metil-6-vinil-piracina. Se obtiene a partir de 2,6-dimetilpiracina y siguiendo el método de Levine y colaboradores que se expone en J. Org. Chem. 27, 1363 (1962). Tiene un punto de ebullición de 74-75°/22 mm de Hg.

5.

(5) a. 2,3,5-trimetil-6-butil-piracina. Se preparó introduciendo un grupo butílico en la posición 6 de la 2,3,5-trimetil-piracina por el método de Klein y colaboradores (loc. cit.). El producto se aisló por cromatografía gaseosa y se identificó por espectrometría de masas.

10.

(5) b. 2,3,5-trimetil-6-isoamil-piracina. Se preparó por introducción de un grupo isoamílico en la posición 6 de la 2,3,5-trimetil-piracina, por el método de Klein y colaboradores (loc. cit.). El producto tiene un punto de ebullición de 80°C/10 mm de Hg.

15.

(5) c. 2,5-dimetil-3,6-dipropil-piracina. Se preparó formando primeramente 3-oximino-2-hexanona por reacción de 2-hexanona con cloruro de nitrosilo, según el método de Bouveault, Bull. /3/ 31, 1163 (1904). La autocondensación de dos moléculas de la imino-cetona en presencia de cinc y ácido acético (según el método descrito en *Chimia* 11, 310, -1957) dió 2,5-dimetil-3,6-dipropil-piracina, que tenía un

20.



326503

punto de ebullición de 109-110°C/10 mm de Hg.

(5) d. 2,5-dimetil-3,6-disisopropil-piracina. Se preparó formando primeramente 4-metil-3-oximino-2-pentanona por reacción de 4-metil-2-pentanona con cloruro de nitrosilo, según el método de Bouveault, Bull. /3/ 31, 1163 (1904). La autocondensación de dos moles de la imino-cetona en presencia de cinc y ácido acético (según el método descrito en Quimia 11, 310, -1957) dió 2,5-dimetil-3,6-disisopropil-piracina, que tenía un punto de ebullición de 91°C/8 mm de Hg.

(5) e. 2,5-dimetil-3,6-dibutil-piracina. Se preparó formando primeramente 3-oximino-2-heptanona, por reacción de 2-heptanona con cloruro de nitrosilo según el método de Bouveault, Bull. /3/ 31, 1163 (1904). La autocondensación de dos moles de la imino-cetona en presencia de cinc y ácido acético (según el método descrito en Quimia 11, 310 -1957-) dió 2,5-dimetil-3,6-dibutil-piracina, que tenía un punto de ebullición de 18°C/0,002 mm de Hg.

20.

(5) f. 2,5-dimetil-3,6-diisobutil-piracina. Se preparó formando primeramente 5-metil-3-oximino-2-hexanona, por reacción de 5-metil-2-hexanona con cloruro de nitrosilo según el método de Bouveault (loc. cit.). La autocondensación de



326503

dos moles de la imino-cetona en presencia de cinc y ácido acético (según el método descrito en Quimia, 11, 310 -1957-) dió 2,5-dimetil-3,6-diisobutil-piracina, que tenía un punto de ebullición de 69-70°C/0,01 mm de Hg.

5.

(5) g. 2,5-dimetil-3,6-diamil-piracina. Se preparó formando primeramente 3-oximino-2-octanona por reacción de 2-octanona con cloruro de nitrosilo según el método de Bouveault (loc. cit). La autocondensación de dos moles de la imino-cetona en presencia de cinc y ácido acético (según el método descrito en Quimia 11, 310 -1957-) dió 2,5-dimetil-3,6-diamil-piracina, que tenía un punto de ebullición de 78°C/0,03 mm de Hg.

10.

15.

(5) h. 2,5-dimetil-3,6-dihexil-piracina. Se preparó formando primeramente 3-oximino-2-nononona por reacción de 2-nononona con cloruro de nitrosilo según el método de Bouveault (loc. cit.). La autocondensación de dos moles de la imino-cetona en presencia de cinc y ácido acético (según el método descrito en Quimia 11, 310 -1957-) dió 2,5-dimetil-3,6-dihexil-piracina, que tenía un punto de ebullición de 112-120°C/0,01 mm de Hg.

20.

326503



(5) i. 2,3,5-trimetil-6-hexil-piracina. Se preparó por introducción de un grupo hexílico en la posición 6 de la 2,3,5-trimetil-piracina por el método de Klein y colaboradores (loc. cit.). El producto tenía un punto de ebullición  
5. de 89-91°C/0,2 mm de Hg.

(5) j. 2,5-dimetil-3,6-dietil-piracina. Se preparó por alquilación de 2,5-dimetil-3-otil-piracina según el método de alquil-litio descrito por Kein y colaboradores (J.A.C.S.  
10. 73, 2949 - 1951 -). Tiene un punto de ebullición de 83-85°C/8 mm de Hg.

(6) a. 2-etil-5-metil-piracina. Se preparó por alquilación de 2,5-dimetil-piracina siguiendo el procedimiento  
15. de Levine y Behun descrito en J. Org. Chem. 26, 3379 (1961). Tiene un punto de ebullición de 60°C/11 mm de Hg.

(6) b. 2-isopropil-5-metil-piracina. Se produjo en la preparación del compuesto (6) a., como producto secundario y fue separado de la mezcla reaccional mediante cromatografía gaseosa. La identificación se confirmó por espectrometría de masas.  
20.

(6) c. 2,5-dietil-piracina. Se obtuvo sometiendo

21 JUL 1962



326503

el compuesto (6) a., a una segunda alquilación, por el procedimiento expuesto antes para el compuesto (6) a. H<sub>1</sub> erve a 64°C / 12 mm de Hg.

5. (6) d. 2-metil-5-vinil-piracina. Se preparó por el método de Levine y colaboradores descrito en J. Org. Chem. 27, 1363 (1962), partiendo de la 2,5-dimetil-piracina. Tiene un punto de ebullición de 65°-66°C/12 mm de Hg.

10. VIII. - Alcoholes alifáticos y aromáticos

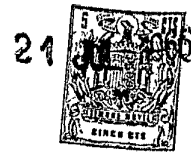
Este grupo comprende los compuestos de la fórmula general:



en la que

20. (1) R<sub>1</sub> es hidrógeno o un grupo alquílico (por ejemplo, metilo, etilo o propilo); y R<sub>2</sub> es un grupo alquílico con 4 átomos de carbono por lo menos (por ejemplo, con 4 a 9 átomos de carbono); o bien





326503

- |    |    |                         |      |
|----|----|-------------------------|------|
|    | e. | bencil-metil-carbinol   | c.e. |
|    | f. | bencil-ctil-carbinol    | c.a. |
|    | g. | bencil-butyl-carbinol   | n.c. |
|    | h. | bencil-amil-carbinol    | n.c. |
| 5. | i. | bencil-isoamil-carbinol | n.c. |
|    | j. | bencil-hexil-carbinol   | n.c. |

Los nuevos compuestos de este grupo VIII pueden prepararse así:

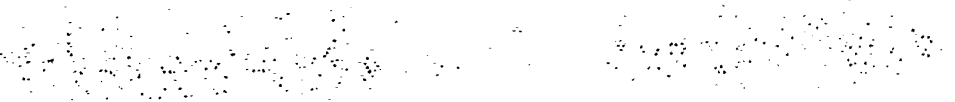
10.

(2) g. Bencil-butyl-carbinol. A una solución de 1,05 moles de bromuro de butyl-magnesio en 400 cc de éter se añade una solución de 1 mol (120 g) de aldehyde fenilacético en 300 cc de éter, a temperatura de -8° a -12°C y en el curso de 3 a 4 horas. Se calienta la mezcla reaccional hasta unos 20°C y se la acaba de elaborar por los métodos convencionales. La destilación del producto bruto de la reacción da 99 g de bencil-butyl-carbinol, de punto de ebullición 88-91°C/0,06 Torr;  $d_4^{20} = 0,9485$ ;  $n_D^{20} = 1,5059$ .

15.

El mismo método se utiliza para preparar:

(2) h. Bencil-amil-carbinol, de punto de ebullición 81°C/0,01 Torr.



326503



(2) i. Bencil-isocamil-carbinol, de punto de ebullición 142-143°C/13 Torr;  $d_4^{20} = 0,9377$ ;  $n_D^{20} = 1,5009$ .

5. (2) j. Bencil-hexil-carbinol, de punto de ebullición 95°C/0,01 Torr;  $d_4^{20} = 0,9339$ ;  $n_D^{20} = 1,4997$ .

Los datos de evaluación organoléptica figuran en la Tabla VIII que aparece más adelante.

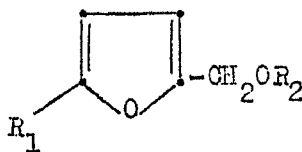
10.

IX. - Eteres furánicos

Los compuestos de este grupo tienen la fórmula general:

15.


(1)



20.

en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son hidrógeno o grupos de alquilo (por ejemplo, metilo o octilo), arilo (por ejemplo, fenilo o alquilfenilo), furfurilo o alquilfurfurilo.

21 JUL 1966



326503

Los compuestos representativos de este grupo incluyen los siguientes:

- |     |    |                                   |                                  |
|-----|----|-----------------------------------|----------------------------------|
| (1) | a. | éter furfuril-metilico            | Ber. <u>56</u> , 1004 (1923)     |
| 5.  | b. | éter furfuril-etílico             | Ber. <u>56</u> , 1004 (1923)     |
|     | c. | éter furfuril-fenílico            | Bull. <u>1938</u> , 1151         |
|     | d. | éter 5-metil-furfuril-furfurílico | n.c.                             |
|     | e. | éter difurfurílico                | Am. Soc. <u>49</u> , 1066 (1927) |

10. (1) d. Eter 5-metil-furfuril-furfurílico. Se preparó por el procedimiento descrito por J.E. Zanetti en J. Am. Chem. Soc. 49, 1066 (1927) para el éter difurfurílico, partiendo de bromuro de 5-metil-furfurilo (compt. Rend. 222, 1441 -1946-) en lugar del bromuro de furfurilo de Zanetti. El producto se aisló mediante extracción etérea de la mezcla bruta, después de haberla diluido con agua. Para la purificación, se destiló dos veces el extracto etéreo; punto de ebullición, 68-70°C en vacío de 0,01 mm de Hg. El producto resultó un líquido incoloro y viscoso, que se oscurece rápidamente al contacto con el aire.
- 15.
- 20.

Las evaluaciones organolépticas están resumidas en la Tabla IX.



326503

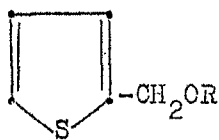
X - Eteres tiofénicos

Este grupo de compuestos se describe con la fórmula estructural:

5.

10.

(1)



15. en la que R es un grupo alquílico; fenílico, alquilfenílico, furfurílico, alquilfurfurílico o tenílico, e incluye, por ejemplo:

- 20.
- |        |                        |                                  |
|--------|------------------------|----------------------------------|
| (1) a. | éter tenil-netílico    | J.A.C.S. <u>49</u> , 1056 (1927) |
|        |                        | J.A.C.S. <u>50</u> , 1960 (1928) |
| b.     | éter ditenílico        | n.c.                             |
| c.     | éter furfuril-tenílico | n.c.                             |



326503

Los nuevos compuestos de este grupo se prepararon así:

- (1) b. Eter ditenílico. A una suspensión de
5. 1,32 g (0,01 mol) de clorometiltiofeno (obtenido por el método F.F. Blicke, J.A.C.S. 64, 477 -1942-) y 1,2 g (0,02 moles) de hidróxido potásico en polvo en 10 cc de éter, se añadió una solución de 3,5 g (0,03 moles) de alcohol tenílico en 10 cc de éter. Se agitó la mezcla reaccional durante 1 hora a la
10. temperatura ambiente, se la sometió luego a reflujo durante 30 minutos y por último se la dejó reposar durante la noche. Después de filtración, se concentró la solución etérea y se destiló fraccionadamente el residuo. Se obtuvieron 0,22 g (10%) de éter ditenílico, de punto de ebullición 99°C/0,01 mm
15. de Hg. y punto de fusión de 36,5°.

- (1) c. Eter furfuril-tenílico. Se obtiene por el mismo método utilizado para preparar el compuesto (1) b., pero empleando alcohol furfurílico en lugar de alcohol tenílico.
20. El producto así obtenido tiene un punto de ebullición de 50°C/0,01 mm de Hg.

Los datos de evaluación organoléptica de representantes de este grupo de compuestos se exponen en la Tabla X que aparece más adelante.



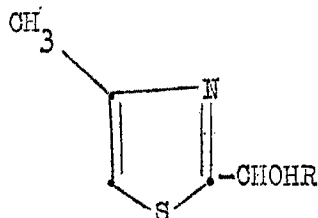
1966

326503

XI - Alcoholes tiazólicos

Los compuestos de este grupo tienen la fórmula estructural siguiente:

5.



10.

(1)

en la que R es un grupo alquílico (por ejemplo, con 1 a 4 átomos de carbono) o un grupo alquenílico (por ejemplo, de vinilo).

15.

Los compuestos representativos incluyen los siguientes:

20.

- (1) a. metil-(4-metil-tiazol-2)-carbinol n.c.
- b. etil-(4-metil-tiazolil-2)-carbinol n.c.
- c. vinil-(4-metil-tiazolil-2)-carbinol n.c.
- d. isobutil-(4-metil-tiazolil-2)-carbinol n.c.

Los nuevos compuestos de este grupo LX pueden prepararse así:



326503

5. (1) a. Metil-(4-metil-tiazolil-2)-carbinol. Se prepara partiendo de 4-metil-tiazol y substituyendo el átomo de hidrógeno en la posición 2 por litio mediante reacción con butil-litio. El compuesto organometálico resultante se hace reaccionar con aldehído acético (véase J.A.C.S. 74, 6260 -1952). El producto resultante tiene un punto de ebullición de 102-103°C/9 mm de Hg.

10. (1) b. Etil-(4-metil-tiazolil-2)-carbinol. Se prepara partiendo de 4-metil-tiazol y substituyendo el átomo de hidrógeno en la posición 2 por litio mediante reacción con butil-litio. El compuesto organometálico resultante se hace reaccionar con aldehído propiónico (véase J.A.C.S. 74, 6260 -1952-). El producto resultante tiene un punto de ebullición de 110-115°C/9 mm de Hg. y un punto de fusión de 67-72°C.

20. (1) c. Vinil-(4-metil-tiazolil-2)-carbinol. Se prepara partiendo de 4-metil-tiazol y substituyendo el átomo de hidrógeno en la posición 2 por litio, mediante reacción con butil-litio. El compuesto organometálico resultante se hace reaccionar con acroleína (véase J.A.C.S. 74, 6260 - 1952-). El producto resultante tiene un punto de ebullición de 66°C/0,005 mm de Hg.



1966

326503

(1) d. Isobutil-(4-metil-2-tiazolil)-carbinol. Se prepara partiendo de 4-metil-tiazol y substituyendo el átomo de hidrógeno en la posición 2 por litio, mediante reacción con butil-litio. El compuesto organometálico resultante se hace reaccionar con aldehído isovalérico (véase J.A.C.S. 74, 6260 -1952-). El producto resultante tiene un punto de ebullición de 94°C/0,1 mm de Hg.

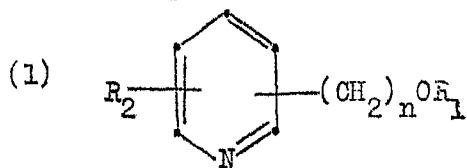
Las evaluaciones organolépticas se exponen en la Tabla XI que figura más adelante.

10.

XII - Eteres y alcoholes piridínicos

Los compuestos de este grupo demuestran tener la fórmula general siguiente:

15.



20.

en la que  $R_1$  es hidrógeno o un grupo alcoxílico,  $R_2$  es hidrógeno o un grupo alquílico y  $n$  es 0, 1 o 2. Los ejemplos de este grupo incluyen:



326503

- |     |    |                                 |      |
|-----|----|---------------------------------|------|
| (1) | a. | 2-metoxi-piridina               | c.a. |
|     | b. | 2-butoxi-piridina               | n.c. |
|     | c. | 2-metoximetil-piridina          | c.a. |
|     | d. | 2-metoximetil-6-metil-piridina  | c.a. |
| 5.  | e. | 2-hidroximetil-piridina         | c.a. |
|     | f. | 3-hidroximetil-piridina         | c.a. |
|     | g. | 4-hidroximetil-piridina         | c.a. |
|     | h. | 2-hidroximetil-6-metil-piridina | c.a. |
|     | i. | 2-(2-hidroxietil)-piridina      | c.a. |
| 10. | j. | 2-(2-etoxietil)-piridina        | c.a. |

(1) b. 2-butoxi-piridina. Se preparó según el método descrito en J.A.C.S. 69, 1803 (1947), por condensación de 0,17 moles de 2-bromo-piridina con 0,195 moles de butóxido sódico. Por destilación del producto de la reacción se obtuvieron 15 g de 2-butoxi-piridina, que destila a 78°C/10 mm de Hg.;  $n_D^{23} = 1,4880$ ;  $d_4^{23,4} = 0,9723$ .

Las evaluaciones organolépticas se exponen en la Tabla XII que figura más adelante.



1966

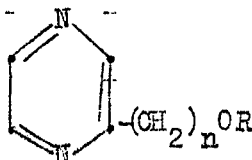
326503

XIII - Eteres y alcoholes piracínicos

Los compuestos de este grupo están representados por la fórmula general:

5.

(1)



10.

15. en la que R representa hidrógeno o un grupo alquílico y n es 0, 1 o 2.

Ejemplos de los compuestos abarcados por esta fórmula son:

20.

- |     |    |                         |                                      |
|-----|----|-------------------------|--------------------------------------|
| (1) | a. | 2-hidroximetil-piracina | J.Org.Chem., <u>28</u> , 1398 (1963) |
|     | b. | 2-metoximetil-piracina  | n.c.                                 |
|     | c. | 2-etoximetil-piracina   | n.c.                                 |



326503

Los compuestos (1) b., y (1) c., se prepararon haciendo reaccionar 2-clorometil-piracina con el correspondiente alcóxido sódico, por el mismo método que se usa para la preparación de sulfuros (véase Houben-Weyl, 4ª edición, vol. 9, 97-1955-). Los productos así obtenidos tenían los puntos de ebullición siguientes:

compuesto (1) b.: 51°C/8 mm de Hg.;

compuesto (1) c.: 75°C/8 mm de Hg.

10.

Las evaluaciones organolépticas se exponen en la Tabla XIII que figura más adelante.

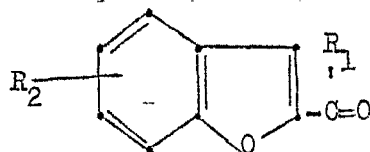
XIV - Compuestos benzofuran-carbónicos

15.

Este grupo de compuestos tiene la fórmula general siguiente:

20.

(1)



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden ser hidrógeno o alquilo.



326503

Ejemplos de los compuestos incluidos en esta definición son:

- 5. (1) a. 2-aldehído benzofuránico Bull. 1962, 1875
- b. 2-acetil-benzofurano J.A.C.S. 73, 754 (1951)
- c. 2-aldehído-7-metil-benzofuránico n.c.

10. (1) c. 2-aldehído-7-metil-benzofuránico. Se preparó formilando 7-metil-benzofurano por el mismo método que se usa para la preparación de 2-aldehído benzofuránico. El producto así obtenido tiene las siguientes picos iónicos en su espectro de masas: 160 (100%), 159 (62%) y 131 (33%).

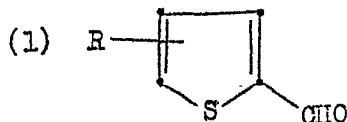
Las evaluaciones organolépticas se exponen en la Tabla XIV que figura más adelante.

15.

XV - Aldehídos tiofénicos

Los compuestos de este grupo tienen las fórmulas generales:

20.

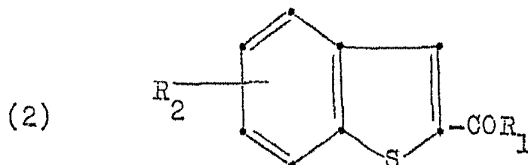




# 326503

en la que R es hidrógeno o un grupo alquílico o tenílico; y

5.



10.

en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan hidrógeno o alquilo.

Los compuestos de este grupo incluyen, por ejemplo:

15.

- |        |                                  |   |
|--------|----------------------------------|---|
| (1) a. | 2-aldehído tiofénico             | c.a. . .  |
| b.     | 2-aldehído-5-metil-tiofénico     | Org.Syn.36, 74 (1956)                               |
| c.     | 2-aldehído 3-metil-tiofénico     | + punto de ebullición<br>88-89°C/10 mm de<br>Hg.    |
| 20.    | d. 2-aldehído 5-propil-tiofénico | + punto de ebullición<br>64-65°C/0,002 mm<br>de Hg. |
| e.     | 2-aldehído 5-tenil-tiofénico     | + punto de fusión,<br>31-32°C.                      |



326503

<sup>+</sup>preparado por el mismo método que se usó para el compuesto

(1) b.

- (2) a. 2-aldehído benzotiofénico J.A.C.S. 74, 2935 (1952)  
5. b. 2-acetil-benzotiofeno Compt. Rend. 234, 736 (1952)

Las evaluaciones organolépticas se exponen en la Tabla XV que figura más adelante.

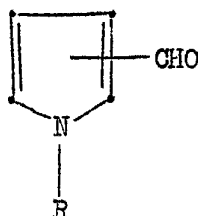
10.

XVI - Aldehídos pirrólicos

Los compuestos de este grupo tienen la fórmula estructural

15.

(1)



20.

en la que R es un grupo alquílico, furfurílico o tenílico.

Los compuestos representativos incluyen, por ejemplo:



326503

- |     |    |  |                             |
|-----|----|--|-----------------------------|
| (1) | a. | 2-aldehído 1-etil-pirrónico            | n.c.                        |
|     | b. | 2-aldehído 1-butil-pirrónico           | Helv. <u>13</u> ,349 (1930) |
|     | c. | 3-aldehído 1-butil-pirrónico           | n.c.                        |
|     | d. | 2-aldehído 1-amil-pirrónico            | n.c.                        |
| 5.  | e. | 3-aldehído 1-amil-pirrónico            | n.c.                        |
|     | f. | 2-aldehído 1-alfa-metilbutil-pirrónico | n.c.                        |
|     | g. | 3-aldehído 1-alfa-metilbutil-pirrónico | n.c.                        |
|     | h. | 2-aldehído 1-furfuril-pirrónico        | Helv. <u>13</u> ,349 (1930) |
|     | i. | 3-aldehído 1-furfuril-pirrónico        | n.c.                        |
| 10. | j. | 2-aldehído 1-tenil-pirrónico           | n.c.                        |
|     | k. | 2-aldehído 1-isoamil-pirrónico         | Helv. <u>13</u> ,349 (1930) |

Los nuevos compuestos de este grupo XVI pueden prepararse así:

15.

(1) a 2-aldehído 1-etil-pirrónico. Se prepara a partir de 1-etil-pirrol (obtenido por el método descrito en Helv. 10,387 -1927-) por introducción de un grupo de formaldehído siguiendo la técnica descrita en Org. Synth. 36, 74 -1956-). El producto hierve a 73-75°C/7 mm de Hg.

20.

(1) c. 3-aldehído 1-butil-pirrónico. Se prepara por el mismo método utilizado para el compuesto (1) a. Tiene un punto de ebullición de 148-150°C/11 mm de Hg.



326503

- (1) d. 2-aldehído 1-amil-pirr6lico. Se prepara por el mismo m6todo utilizado para el compuesto (1) a. Tiene un punto de ebullici6n de 111-112°C/11 mm de Hg.
5. (1) e. 3-aldehído 1-amil-pirr6lico. Se prepara por el mismo m6todo utilizado para el compuesto (1) a. Tiene un punto de ebullici6n de 155-160°C/11 mm de Hg.
- (1) f. 2-aldehído 1-alfa-metilbutil-pirr6lico. Se prepara por el mismo m6todo utilizado para el compuesto (1) a. Tiene un punto de ebullici6n de 103-105°C/11 mm de Hg.
- 10.
- (1) g. 3-aldehído 1-alfa-metilbutil-pirr6lico. Se prepara por el mismo m6todo utilizado para el compuesto (1) a. Tiene un punto de ebullici6n de 150°C/11 mm de Hg.
- 15.
- (1) h. 2-aldehído 1-furfuril-pirr6lico. Se prepara a partir de 1-furfuril-pirrol, descrito por Reichstein en Helv. 15, 1450 (1932), asi como por Gianturco y colaboradores en Tetrahedron 20, 1763 (1964). El grupo aldehídico se introduce por reacci6n de Vilsmeier (por ejemplo, por el m6todo descrito en Bull. 1962, 1989). Una pequeña cantidad del correspondiente 3-aldehído se obtiene en forma de producto secundario y puede separarse por destilaci6n fraccionada. El 2-aldehído
- 20.



326503

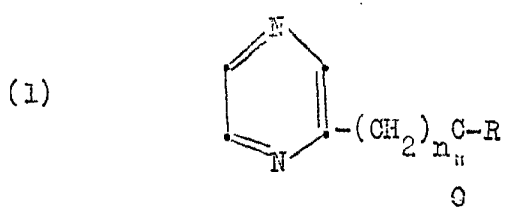
hierve a 139-140°C/12 mm de Hg. y es un aceite incoloro y viscoso. El 3-aldehido tiene un punto de ebullición de 190°C/12 mm de Hg.

- 5. (1) j. 2-aldehido 1-tenil-pirrónico. Se prepara por el mismo método utilizado para el compuesto (1) h. Tiene un punto de ebullición de 98°C/0,005 mm de Hg.

Las evaluaciones organolépticas están expuestas en la Tabla XVI que figura más adelante.

XVII - Compuestos piracin-carbonílicos

- 15. Los compuestos de este grupo tienen la fórmula general:



en la que R es hidrógeno o un grupo alquílico y n es 0 o 1. Los ejemplos de este grupo incluyen:



326503

- (1) a. 2-formil-piracina            C.A. 58, 10180b (1963)  
b. 2-acetil-piracina            J.A.C.S. 74, 3621 (1952)  
c. 2-acetonil-piracina        J.Org.Chem. 23, 406 (1958)

5.            Las evaluaciones organolépticas están resumidas en la Tabla XVII que figura más adelante.

XVIII - Cetonas alifáticas y aromáticas

10.           Los compuestos de este grupo se definen por medio de la fórmula general siguiente:

15.           (1)         $R_1-CO-R_2$

20.           en la que  $R_1$  es un grupo alquílico con 1 a 3 átomos de carbono y  $R_2$  es un grupo alquílico con 3 a 11 átomos de carbono o bien un grupo fenílico o bencílico.

Ejemplos de los compuestos correspondientes a esta definición son los siguientes:



326503

- |     |    |                         |                          |
|-----|----|-------------------------|--------------------------|
| (1) | a. | metil-amil-cetona       | c.a.                     |
|     | b. | metil-hexil-cetona      | c.a.                     |
|     | c. | metil-heptil-cetona     | c.a.                     |
|     | d. | metil-octil-cetona      | c.a.                     |
| 5.  | e. | metil-nonil-cetona      | c.a.                     |
|     | f. | metil-décil-cetona      | c.a.                     |
|     | g. | metil-undecil-cetona    | c.a.                     |
|     | h. | etil-butil-cetona       | c.a.                     |
|     | i. | etil-amil-cetona        | c.a.                     |
| 10. | j. | dipropil-cetona         | c.a.                     |
|     | k. | propil-isopropil-cetona | J.A.C.S. 63, 3163 (1941) |
|     | l. | di-isopropil-cetona     | J.A.C.S. 59, 1826 (1937) |
|     | m. | acetofenona             | c.a.                     |
|     | n. | propiofenona            | c.a.                     |
| 15. | o. | isopropil-fenil-cetona  | c.a.                     |
|     | p. | metil-bencil-cetona     | c.a.                     |
|     | q. | etil-bencil-cetona      | c.a.                     |

Las evaluaciones organolépticas están resumidas en 20. la Tabla XVIII que figura más adelante.

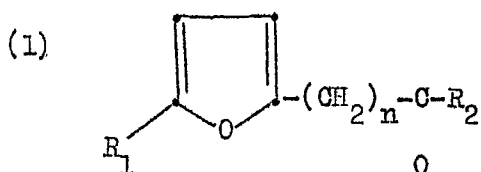
XIX - Cetonas furánicas

Esta familia de compuestos tiene la fórmula general siguiente:

POOR  
QUALITY



326503



5.

en la que  $n$  es 0, 1 o 2, mientras que  $R_1$  es hidrógeno o metilo y  $R_2$  es alquilo.

Los ejemplos representativos de compuestos de este grupo incluyen:

- |     |     |    |                                |                                   |
|-----|-----|----|--------------------------------|-----------------------------------|
|     | (1) | a. | 2-acetil-furano                | c.a.                              |
|     |     | b. | 2-propionil-furano             | J.A.C.S. <u>72</u> , 3695 (1950)  |
|     |     | c. | 2-butilil-furano               | J.A.C.S. <u>72</u> , 3695 (1950)  |
| 15. |     | d. | 2-valeril-furano               | J.A.C.S. <u>72</u> , 3695 (1950)  |
|     |     | e. | 5-metil-2-acetil-furano        | J.A.C.S. <u>72</u> , 3695 (1950)  |
|     |     | f. | 5-metil-2-propionil-furano     | J.A.C.S. <u>72</u> , 3695 (1950)  |
|     |     | g. | furfuril-metil-cetona          | Bcr. <u>76</u> , 192 (1943)       |
|     |     | h. | furfuril-etil-cetona           | J.Org. Chem. <u>15</u> , 8 (1950) |
| 20. |     | i. | (5-metil-furfuril)-etil-cetona | n.c.                              |
|     |     | j. | (5-metil-furfuril)-etil-cetona | n.c.                              |
|     |     | k. | 4-furil-2-butanona             | J.A.C.S. <u>72</u> , 3695 (1950)  |
|     |     | l. | 4-(5-metilfuril)-2-butanona    | Bcr. <u>76</u> , 192 (1943)       |
|     |     | m. | 1-(5-metilfuril)-3-pentanona   | n.c.                              |



326503

Los nuevos compuestos de este grupo pueden prepararse así:

- (1) i. (5-metil-furfuril)-metil-cetona. Se prepara según el procedimiento descrito por Hagg y colaboradores en J. Org. Chem. 15, 8 (1950), por condensación de aldehído 5-metil-furfurílico con nitroetano. El producto tiene un punto de ebullición de 75°C/10 mm de Hg.
10. (1) j. (5-metil-furfuril)-etil-cetona. Se prepara por el mismo método utilizado para el compuesto (1) i., salvo que se usa 1-nitro-propano en lugar de nitroetano. El producto tiene un punto de ebullición de 97-100°C/15 mm de Hg.
15. (1) m. 1-(5-metil-furil)-3-pentanona. Se prepara por el método descrito en Ber. 76, 192 (1943). Tiene un punto de ebullición de 101-102°C/11 mm de Hg.

Los datos de evaluación organoléptica se exponen en la Tabla XIX que figura más adelante.

XX - Cetonas tiofénicas

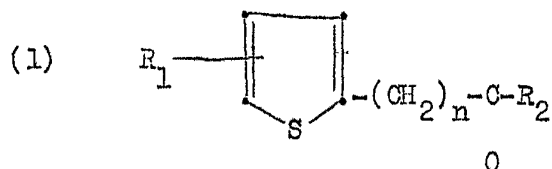
Los compuestos de este grupo que se han demostrado



# 326503

útiles en el concepto del invento aqui expuesto tienen las fórmulas generales siguientes:

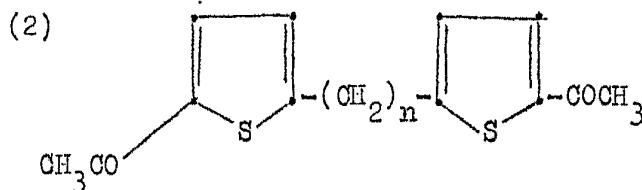
5.



10.

en la que n es 0 o 1,  $\text{R}_1$  es hidrógeno o alquilo y  $\text{R}_2$  es alquilo, y

15.



20.

en la que n es 0 o 1.



326503

Los compuestos representativos incluyen:

- |     |    |                                    |                                  |
|-----|----|------------------------------------|----------------------------------|
| (1) | a. | 2-acetil-tiofeno                   | J.A.C.S. <u>72</u> , 4695 (1950) |
|     | b. | 3-metil-2-acetil-tiofeno           | J.A.C.S. <u>72</u> , 3695 (1950) |
| 5.  | c. | 4-metil-2-acetil-tiofeno           | J.A.C.S. <u>72</u> , 3695 (1950) |
|     | d. | 3-metil-2-propionil-tiofeno        | J.A.C.S. <u>72</u> , 3695 (1950) |
|     | e. | 5-metil-2-propionil-tiofeno        | J.A.C.S. <u>72</u> , 3695 (1950) |
|     | f. | 2-butilil-tiofeno                  | J.A.C.S. <u>72</u> , 3695 (1950) |
|     | g. | 5-metil-2-acetil-tiofeno           | J.A.C.S. <u>72</u> , 3695 (1950) |
| 10. | h. | 2-propionil-tiofeno                | J.A.C.S. <u>72</u> , 3695 (1950) |
|     | i. | 2-acetilmetil-tiofeno              | C.A. <u>51</u> , 10509c (1950)   |
|     |    |                                    |                                  |
| (2) | a. | 5,5'-diacetil-ditienil-2,2'-metano | J.A.C.S. <u>73</u> , 1270 (1951) |
|     | b. | 5,5'-diacetil-ditienilo-2,2'       | J.A.C.S. <u>78</u> , 1270 (1956) |

15.

Los datos de evaluación organoléptica se exponen en la Tabla XX que figura más adelante.

XXI - Cetonas pirrónicas

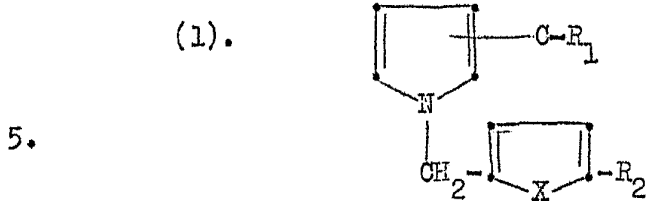
20.

Los compuestos de este grupo tienen las fórmulas generales:

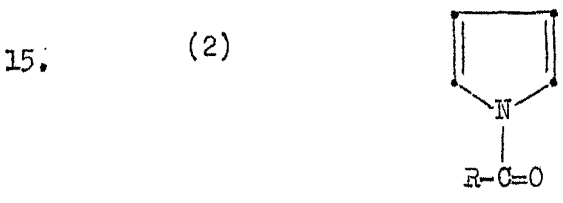


326503

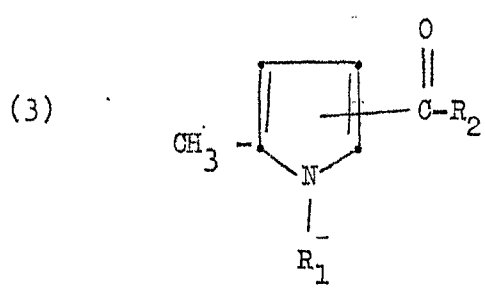
0



en la que X es oxígeno o azufre,  $R_1$  es un grupo alquílico y  
10.  $R_2$  es hidrógeno o un grupo alquílico;



20. en la que R es un grupo alquílico;

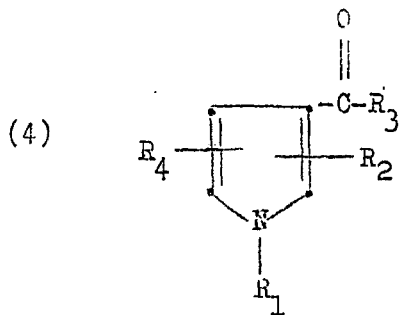




326503

en la que R<sub>1</sub> es hidrógeno o un grupo alquílico y R<sub>2</sub> es un grupo alquílico;

5.



10.

en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>4</sub> representan hidrógeno o grupos alquílicos y R<sub>3</sub> es un grupo alquílico.

Los compuestos representativos de este grupo cindeyen:

15.

- (1) a. 1-furfuril-2-acetil-pirrol n.c.
- b. 1-tenil-2-acetil-pirrol J.A.C.S. 85, 2859 (1963)
- c. 1-tenil-3-acetil-pirrol J.A.C.S. 85, 2859 (1963)

20.

- (2) a. 1-acetil-pirrol Chem. & Ind. 1965, 1426
- b. 1-propionil-pirrol Ber. 89, 1938 (1956)
- (3) a. 2-metil-5-acetil-pirrol n.c.a.
- b. 1,2-dimetil-5-acetil-pirrol n.c.
- (4) a. 2,5-dimetil-3-acetil-pirrol Beilstein XXI 277 (1935)
- b. 1-metil-3-acetil-pirrol n.c.



1966

326503

Los nuevos compuestos incluidos en este grupo pueden prepararse así:

(1) a. 1-Furfuril-2-acetil-pirrol. Se prepara a partir de 1-furfuril-pirrol, descrito por Reichstein en Helv. 15, 1450 (1932), así como por Gianturco y colaboradores en Tetrahedron 20, 1763 (1964). La acetilación por reacción del intermediario de Grignard con cloruro de acetilo (véase Chem. Ber. 47, 1416 -1914-) conduce a la cetona deseada. (Se obtiene también una pequeña cantidad del 3-isómero, separable por destilación fraccionada). El producto hierve a 100-102°C/0,03 mm de Hg., y cristaliza con el reposo. La recristalización en una mezcla de dicloruro de metileno y éter de petróleo da un producto cristalino blanco, con punto de fusión 42-43°C.

15.

(3) b. 1,2-dimetil-5-acetil-pirrol. Se obtiene por acetilación de 1,2-dimetilpirrol según el método descrito en Ber. 47, 1416 (1914) (véase también J.A.C.S. 85, 2859 -1963). El producto tiene un punto de ebullición de 102-106°C/10 mm de Hg.

20.

(4) b. 1-metil-3-acetil-pirrol. Se obtiene como producto secundario en la síntesis del 1-metil-2-acetil-pirrol según el método descrito en Ber. 47, 1416 (1914). El producto



326503

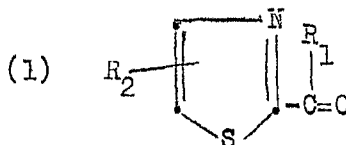
tiene un punto de ebullición de 130-132°C/12 mm de Hg.

Los datos de evaluación se exponen en la Tabla XXI que figura más adelante.

5. XXII - Compuestos tiazol-carbonílicos

Los compuestos de este grupo tienen la fórmula general siguiente:

10.



15.

en la que  $R_1$  y  $R_2$  son hidrógeno o grupo alquílicos.

Compuestos representativos de este grupo son:

20.

- |        |                            |                              |
|--------|----------------------------|------------------------------|
| (1) a. | 4-metil-2-acetil-tiazol    | Bull. <u>20</u> , 702 (1953) |
| b.     | 4-metil-2-propionil-tiazol | n.c.                         |
| c.     | 5-metil-2-acetil-tiazol    | Bull. <u>20</u> , 702 (1953) |
| d.     | 4-metil-2-butilil-tiazol   | n.c.                         |
| e.     | 4-metil-2-formil-tiazol    | n.c.                         |



326503

Los nuevos compuestos incluidos en este grupo pueden prepararse así:

- (1) b. 4-metil-2-propionil-tiazol. Se prepara según el método descrito en Bull. 20, 702 (1953) por reacción de 4-metil-tiazol con bromuro de etil-magnesio y acilando con cloruro de propionilo el intermediario de Grignard obtenido. El compuesto tiene un punto de ebullición de 83-88°C/9 mm de Hg.
- 10.
- (1) d. 4-metil-2-butilil-tiazol. Se prepara por el mismo método que el compuesto (1) b., pero empleando anhídrido butírico como agente acilante. El producto tiene un punto de ebullición de 110-115°C/8 mm de Hg.
- 15.
- (1) e. 4-metil-2-formil-tiazol. Se prepara oxidando 2-hidroximetil-4-metil-tiazol con ácido crómico en un medio de ácido sulfúrico, según el método descrito en J.A.C.S. 53, 1470 (1931). El producto se identifica por espectrometría de masas (picos M/e e intensidad relativa): 71 (100%), 127 (97%) y 72 (48%).
- 20.

Los datos de evaluación organoléptica se exponen en la Tabla XXII que figura más adelante.



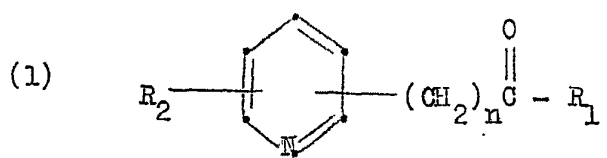
326503

XXIII - Compuestos piridin-carbonílicos

Los compuestos de este grupo tienen la fórmula general:

5.

10.



15.

en la que  $R_1$  representa hidrógeno, un grupo alquílico o un grupo fenílico,  $R_2$  representa hidrógeno, un grupo alquílico o un grupo acílico y  $n$  es 0, 1 o 2.

Los compuestos representativos incluyen:

20.

- |     |    |                           |      |
|-----|----|---------------------------|------|
| (1) | a. | 2-acetil-piridina         | c.a. |
|     | b. | 6-metil-2-acetil-piridina | c.a. |
|     | c. | 3-acetil-piridina         | c.a. |
|     | d. | 4-acetil-piridina         | c.a. |
|     | e. | 2-aldehído piridínico     | c.a. |



326503

- |    |    |                               |      |
|----|----|-------------------------------|------|
|    | f. | 3-aldehído piridínico         | c.a. |
|    | g. | 4-aldehído piridínico         | c.a. |
|    | h. | 2-aldehído-6-metil-piridínico | c.a. |
|    | i. | 2-benzoil-piridina            | c.a. |
| 5. | j. | 3-benzoil-piridina            | c.a. |
|    | k. | 4-benzoil-piridina            | c.a. |
|    | l. | 2,6-diacetil-piridina         | c.a. |
|    | m. | 4-(gamma-piridil)-butan-2-ona | n.c. |

10. El nuevo compuesto 4-(gamma-piridil)-butan-2-ona se preparó así:

Se añadieron 8 cc de una solución 2-n de NaOH a una mezcla de 10,8 g (0,1 mol) de 4-aldehído piridínico, 100 cc de agua y 10 cc de acetona, a 12-15°C. Después de un tiempo de reacción de 3 minutos, se neutralizó la mezcla reaccional con ácido acético acuoso al 10%, se la saturó con NaCl y se la extrajo con éter. Después de eliminar el éter, se destiló el residuo. Se obtuvieron 8,4 g de 4-(gamma-piridil)-3-buten-2-ona en forma de un aceite amarillo, de punto de ebullición 135-138°C/0,07 Torr. 5,24 g de este producto se disolvieron en 30 cc de etanol y se hidrogenaron en presencia de 4 g de catalizador de níquel. La destilación del producto de la reacción dió 4-(gamma-piridil)-butan-2-ona, de punto de ebullición



326503

83-85°C/0,05 Torr;  $n_4^{27} = 1,047$ ;  $n_D^{27} = 1,516$ .

Los datos de evaluación organoléptica están expresados en la Tabla XXIII que figura más adelante.

5.

XXIV - Alfa-dicetonas

Los compuestos de este grupo que han resultado útiles en el concepto de este invento tienen las fórmulas:

10.

- (1)  $CH_3COCOR$
- (2)  $C_2H_5COCOR$

en las que R es un grupo alquílico o un grupo fenílico.

15.

Los compuestos representativos de este grupo incluyen:

- |     |     |                       |  |
|-----|-----|-----------------------|--|
| 20. | (1) | a. acetilbutirilo     | J. Chem. Soc. <u>1946</u> , 56         |
|     |     | b. acetiliso butirilo | Ber. <u>22</u> , 2121 (1889)           |
|     |     | c. acetilisovaleriano | Ber. <u>22</u> , 2122 (1889)           |
|     |     | d. acetilcaproilo     | J. pr. Ch. [ <u>2</u> ] 58, 402 (1898) |
- $n_D^{20} = 1.4214$ ;  $d_4^{20} = 0.9183$



326503

5. e. acetilbenzoilo c.a. (British Drug House)  
f. 5-metil-heptandiona-2,3 n.c.  
g. 5-metil-octandiona-2,3 n.c.  
h. acetilvalerianilo n.c.  
i. acetilheptanoilo n.c.
- (2) a. dipropionilo Bull. [37, 31, 629, 650 (1906)  
b. heptan-3,4-diona Bull. [37, 31, 1174 (1904)  
c. 5-metil-heptan-3,4-diona n.c.; preparado por  
el método expuesto en  
10. Bull. [37, 31, 1145  
(1904); punto de ebu-  
llición, 55°C/12 mm  
de Hg.

15. Los nuevos compuestos incluidos en este grupo pueden  
obtenerse así:

20. (1) f. 5-metil-heptan-2,3-diona. En un matraz  
equipado con una columna Raschig (de 25 cm de longitud) se  
calientan 0,33 moles de acetol, 0,33 moles de alfa-metilbutanal  
y 2,5 cc de ácido clorhídrico concentrado y se destilan los  
productos volátiles a medida que la reacción prosigue. Se  
recogen 15 cc de destilado, que se desechan. Se refrigera el  
matraz y se añaden al residuo de la destilación 15 cc de agua.  
Luego se prosigue la destilación con una temperatura del baño



326503

de 150-180°C. Cuando se han recogido 15 cc de destilado constituido por el producto de la reacción y agua, se vuelve a refrigerar el matraz y se repite varias veces la adición de agua seguida por destilación hasta que el producto de la reacción ha destilado por completo. Se extraen con éter los destilados combinados y, después de lavar el extracto con carbonato sódico acuoso y con agua y de evaporar el disolvente, se destila el residuo. Se obtienen 3,9 g de 5-metil-heptan-2,3-diona pura, que destila a 45-47°C/8 Torr;  $n_D^{23,5} = 1,4200$ ;  $d_4^{23,5} = 0,9099$ .

(1) g. 5-metil-octan-2,3-diona. Se prepara por el mismo método que la 5-metil-heptan-2,3-diona, salvo que se usan para la reacción 0,5 moles de acetol, 0,55 moles de alfa-metil-pentenal y 4,5 cc de ácido clorhídrico concentrado. Se obtienen 16 g de 5-metil-octan-2,3-diona pura, que destila a 65-66°C/11 Torr;  $n_D^{22,5} = 1,4258$ ;  $d_4^{22,5} = 0,9107$ .

(1) h. Acetilvalerianilo. Se prepara por el mismo método que el compuesto (1) f. Tiene un punto de ebullición de 71-72°C/44 mm de Hg.

(1) i. Acetilheptanoilo. Se prepara hidrolizando 3-oximino-nonan-2-ona según el método de Vouveault y colabo-



326503

radores, descrito en Bull. Soc. Chim. France [37] 31, 1145 (1904). La 3-oximino-nonan-2-ona se obtiene por nitrozación de nonan-2-ona con nitrito de etilo, según el método descrito en Org. React. VII, Capítulo 6 (1953). El acetilheptan\_oilo

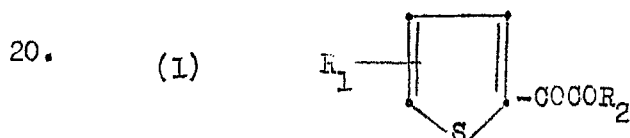
5. tiene un punto de ebullición de 74°C/9 mm de Hg.

(2) c. 5-metil-heptan-3,4-diona. Se prepara por el método descrito en Bull. [37], 31, 1145 (1904). Tiene un punto de ebullición de 55°C/12 mm de Hg.

10. Las evaluaciones organolépticas están expuestas en la Tabla XXIV que figura más adelante.

XXV - Alfa-dicetonas tiofénicas

15. Los compuestos de este grupo tienen la fórmula general siguiente:



en la que R<sub>1</sub> es hidrógeno o un grupo metílico y R<sub>2</sub> es un grupo alquílico.



326503

Los compuestos representativos incluyen:

- |     |    |                                       |      |
|-----|----|---------------------------------------|------|
| (1) | a. | 1-(tienil-2)-propan-1,2-diona         | n.c. |
|     | b. | 1-(3-metil-tienil-2)-propan-1,2-diona | n.c. |
| 5.  | c. | 1-(5-metil-tienil-2)-propan-1,2-diona | n.c. |
|     | d. | 1-(tienil-2)-butan-1,2-diona          | n.c. |

Los nuevos compuestos incluidos en este grupo pueden obtenerse así:

10.

(1) a. 1-(tienil-2)-propan-1,2-diona. Se prepara acilando tiofeno según el método descrito en J.A.C.S. 72, 3695 (1950), sometiendo el 2-propionil-tiofeno resultante a la acción de cloruro de nitrosilo e hidrolizando el producto de la reacción, en solución de ácido fórmico, con ácido nitrosil-sulfúrico, como se describe en Bull. [3] 31, 1163 (1904). El producto forma cristales de color amarillo brillante y funde a 48-50°C.

20.

(1) b. 1-(3-metil-tienil-2)-propan-1,2-diona. Se prepara acilando tiofeno según el método descrito en J.A.C.S. 72, 3695 (1950), sometiendo el 3-metil-2-propionil-tiofeno resultante a la acción de cloruro de nitrosilo e hidrolizando



326503

el producto de la reacción, en solución de ácido fórmico, con ácido nitrosil-sulfúrico, tal como se describe en Bull. [3] 31, 1163 (1904). El producto tiene un punto de ebullición de 93°C/11 mm de Hg.

5.

(1) c. 1-(5-metil-tienil-2)-propan-1,2-diona. Se prepara por el mismo método que el compuesto (1) a. Tiene un punto de ebullición de 150-160°C (temperatura del baño) / 11 mm de Hg.

10.

(1) d. 1-(tienil-2)-butan-1,2-diona. Se prepara a partir de 2-butilil-tiofeno pasando por la oxima, según el método utilizado en la serie furánica y descrito en Tetrahedron 20, 2959 (1964). El producto tiene un punto de ebullición de 120-123°C (temperatura del baño)/11 mm de Hg.

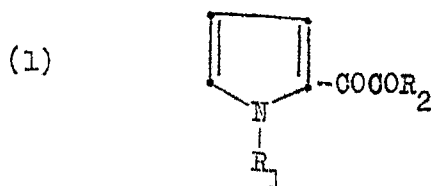
15.

Las evaluaciones organolépticas dieron los resultados que se exponen en la Tabla XXV que figura más adelante.

XXVI - Alfa-dicetonas pirrólicas

20.

Este grupo de compuestos tienen la fórmula general:





326503

en la que  $R_1$  es hidrógeno o alquilo y  $R_2$  es alquilo.

Los compuestos representativos de este grupo incluyen, por ejemplo:

5.

- (1) a. (pirrolil-2)-propan-1,2-diona n.c.
- b. (pirrolil-2)-butan-1,2-diona n.c.

10.

Los nuevos compuestos incluidos en este grupo pueden obtenerse así:

15.

(1) a. (Pirrolil-2)-propan-1,2-diona. Se prepara por el mismo método utilizado para el compuesto (1) d. del grupo XXV. Tiene un punto de fusión de 50-51°C.

20.

(1) b. (Pirrolil-2)-butan-1,2-diona. Se prepara por el mismo método utilizado para el compuesto (1) d. del grupo XXV. Tiene un punto de fusión de 37-38°C.

Los datos de evaluación organoléptica se exponen en la Tabla XXVI que aparece más adelante.

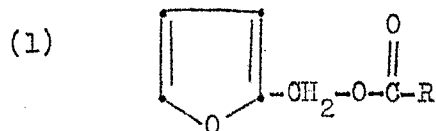


326503

XXVII - Esteres furánicos

Los compuestos de este grupo tienen las fórmulas generales:

5.

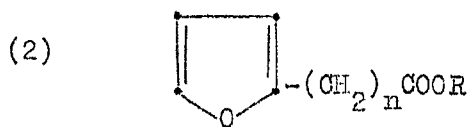


10.

en la que R es un grupo alquílico que comprende por lo menos 2 átomos de carbono;

15.

y



20.

en la que R es un grupo alquílico o alquenílico.

Los compuestos representativos de este grupo incluyen:

326503



- (1) a. propionato de furfurilo + "The Furans", pag.226  
b. butirato de furfurilo + "The Furans", pág.226  
c. isobutirato de furfurilo + "The Furans", pág.226  
d. isovalerato de furfurilo n.c.  
5. e. crotonato de furfurilo n.c.  
f. tigolato de furfurilo + "The Furans", pág.36  
g. alfa-metilbutirato de furfurilo n.c.  
h. beta,beta'-dimetilaacrilato de furfurilo n.c.  
i. valerato de furfurilo n.c.
10. (2) a. furoato de etilo + "The Furans",pág.513  
b. furoato de propilo + "The Furans", pág.513  
c. furoato de isopropilo + "The Furans", pág.513  
d. furoato de butilo + "The Furans", pág.513  
15. e. furoato de isobutilo + "The Furans", pág.513  
f. furoato de isoamilo + "The Furans", pág.513  
g. 3-(alfa-furil)-propionato de metilo C.A.32,53977 (1938)  
h. 3-(alfa-furil)-propionato de etilo c.a.
20. + "The Furans", Reinhold Publishing Company, Nueva York (1953).

Los nuevos compuestos incluidos en este grupo pueden obtenerse haciendo reaccionar los correspondientes cloruros de ácido con alcohol furfurílico, por ejemplo según el método descrito en Houben-Weyl, 4ª edición, Vol. 3, 543 (1952). Se obtie-



326503

nen así:

5. (1) d. Isovalerato de furfurilo, de punto de ebullición 97-98°C/11 mm de Hg.
- (1) e. Crotonato de furfurilo, de punto de ebullición 96-98°C/11 mm de Hg.
10. (1) g. Alfa-metilbutirato de furfurilo, de punto de ebullición 96°C/11 mm de Hg.
- (1) h. Beta,beta'-dimetilacrilato de furfurilo, de punto de ebullición 113-115°C/11 mm de Hg.
15. (1) i. Valerato de furfurilo, de punto de ebullición 100-104°C/11 mm de Hg.

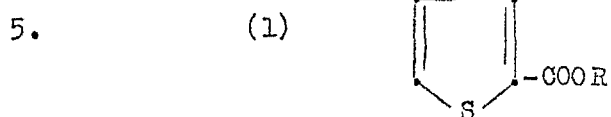
20. En las pruebas de evaluación organoléptica, estos compuestos dieron los resultados que se exponen en la Tabla XXVII que figura más adelante.

XXVIII - Esteres tiofénicos

Los compuestos de este grupo tienen las fórmulas

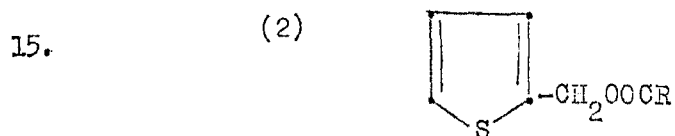
326503

generales siguientes:



10. en la que R es alquilo o furfurilo;

y



en la que R es hidrógeno o alquilo.

20.

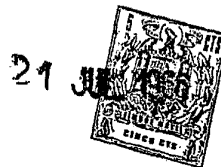
Los compuestos representativos de este grupo incluyen:

(1) a. 2-carboxilato de metil-tiofeno J.A.C.S. 77,6709 (1955)



326503

- |    |     |                                   |                          |      |
|----|-----|-----------------------------------|--------------------------|------|
|    | b.  | 2-carboxilato de etil-tiofeno     | J.A.C.S. 77, 6709 (1955) |      |
|    | c.  | 2-carboxilato de propil-tiofeno   | id.                      |      |
|    | d.  | 2-carboxilato de butil-tiofeno    | id.                      |      |
|    | e.  | 2-carboxilato de isoamil-tiofeno  | n.c.                     |      |
| 5. | f.  | 2-carboxilato de furfuril-tiofeno | n.c.                     |      |
|    | (2) | a.                                | formiato de tenilo       | n.c. |
|    |     | b.                                | acetato de tenilo        | n.c. |
10. Los nuevos compuestos incluidos en la sub-clase (1) de este grupo pueden obtenerse haciendo reaccionar cloruro de tionilo con los alcóxidos correspondientes, según el método descrito en J.A.C.S. 77, 6709 (1955). Se obtienen así:
15. (1) e. 2-Carboxilato de isoamil-tiofeno, de punto de ebullición 79-80°C/0,3 mm de Hg.
- (1) f. 2-carboxilato de furfuril-tiofeno, de punto de ebullición 109°C/0,07 mm de Hg.
20. Los nuevos compuestos incluidos en la sub-clase (2) de este grupo pueden obtenerse mediante acilación de alcohol



326503

2-tenílico, el cual se prepara reduciendo 2-aldehído tiofénico por el método descrito en J. Org. Chem. 15, 790 (1950). La acilación con el anhídrido mixto de los ácidos fórmico y acético según el método descrito en J.A.C.S. 64, 1583 (1942) da:

5.

(2) a. Formiato de tenilo, de punto de ebullición 87-88°C/15 mm de Hg.

La acilación con anhídrido acético da:

10.

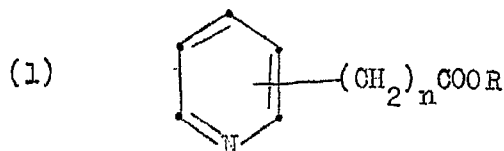
(2) b. Acetato de tenilo, de punto de ebullición 41°C/12 mm de Hg.

15. En la prueba de evaluación organoléptica, estos compuestos dieron los resultados que se exponen en la Tabla XXVIII que figura más adelante.

XXIX - Esteres piridínicos

20.

Los compuestos de este grupo tienen la fórmula general:





326503

en la que R representa alquilo inferior y n es 0 o 1.

Los compuestos representativos de este grupo incluyen:

- 5.
- |     |    |                               |      |
|-----|----|-------------------------------|------|
| (1) | a. | (piridil-2)-acetato de metilo | c.a. |
|     | b. | (piridil-3)-acetato de metilo | c.a. |
|     | c. | (piridil-4)-acetato de metilo | c.a. |
|     | d. | (piridil-2)-acetato de etilo  | c.a. |
| 10. | e. | (piridil-3)-acetato de etilo  | c.a. |
|     | f. | (piridil-4)-acetato de etilo  | c.a. |

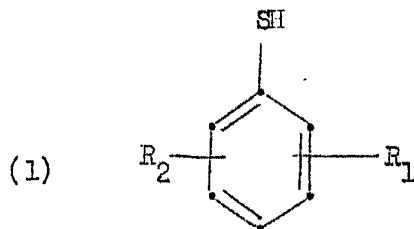
Los datos de evaluación organoléptica se exponen en la Tabla XXIX que aparece más adelante.

15.

XXX - Compuestos de azufre aromáticos

Los compuestos de este grupo tienen las fórmulas generales:

20.



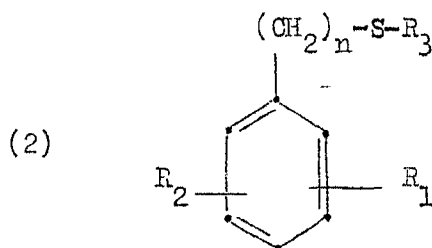
21



326503

en la que  $R_1$  representa hidrógeno, hidroxilo, alcoxilo o alquilo y  $R_2$  representa hidrógeno o alquilo;

5.

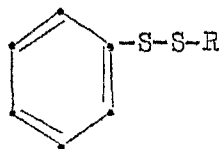


10.

en la que  $R_1$  representa hidrógeno, hidroxilo, alquilo o alcoxilo;  $R_2$  puede ser hidrógeno o alquilo;  $R_3$  representa alquilo o bencilo; y  $n$  es 0, 1 o 2; y

15.

(3)



20.

en la que R representa alquilo o fenilo.

Los compuestos representativos incluyen:



196F

326503

- (1) a. 2-metoxibencentiol Ber. 39, 1348 (1905)  
b. bencentiol c.a.  
c. 2-hidroxi-tiofenol Bilstein 6, 793  
d. 2-metil-bencentiol c.a.  
5. e. 3-metil-bencentiol c.a.  
f. 4-metil-bencentiol c.a.  
g. 2,4-dimetil-bencentiol Ber. 32, 1147  
h. 3,4-dimetil-bencentiol J.Org.Chem. 26, 4047 (1961)  
i. 2-etil-bencentiol Ber. 59, 349  
10. j. 2-etoxi-bencentiol J.pr.Ch. 114, 231, 235  
k. 4-metoxi-bencentiol c.a.
- (2) a. sulfuro de metil-fenilo c.a.  
b. sulfuro de dibencilo J.Chem.Soc. 1922, 1404  
15.
- (3) a. disulfuro de fenil-metilo J.A.C.S. 85, 1618 (1963)  
b. disulfuro de difenilo Ber. 56, 1929 (1923)

20. Los datos de la prueba de evaluación se exponen en la Tabla XXX que aparece más adelante.

XXXI - Compuestos de azufre furánicos

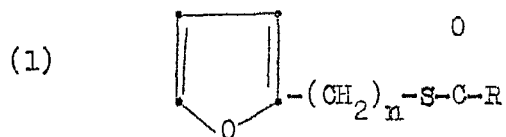
25. Los compuestos de este grupo están incluidos en las



326503

fórmulas:

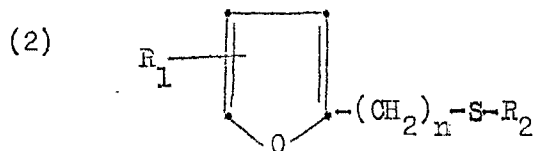
5.



10.

en la que R puede ser hidrógeno, alquilo o alquenilo y n representa 1 o 2;

15.



20.

en la que  $R_1$  representa hidrógeno o alquilo;  $R_2$  representa hidrógeno, alquilo, furfurilo o fenilo alquil-substituido; y

21

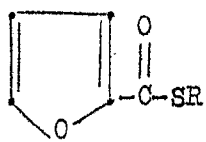


326503

$\underline{n}$  representa 0, 1 o 2, con la salvedad de que, si  $R_1$  es hidrógeno y  $\underline{n}$  es 1,  $R_2$  no es metilo ni furfurilo;

5.

(3)

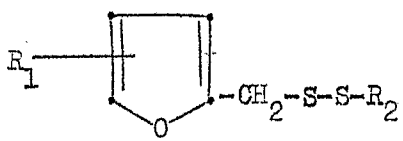


10.

en la que R es alquilo o furfurilo;

15.

(4)



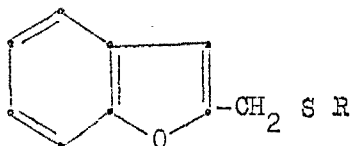
20.

en la que  $R_1$  representa hidrógeno o alquilo y  $R_2$  representa alquilo o furfurilo; y



326503

(5)



5.

en la que R representa un grupo alquílico o un grupo acílico.

Los compuestos representativos de este grupo in-

10. cluyen:

- |     |     |    |   |      |
|-----|-----|----|---|------|
|     | (1) | a. | acetato de furfuriltiol                   | n.c. |
|     |     | b. | propionato de furfuriltiol                | n.c. |
|     |     | c. | butirato de furfuriltiol                  | n.c. |
| 15. |     | d. | furoato de furfuriltiol                   | n.c. |
|     |     | e. | beta,beta-dimetilacrilato de furfuriltiol | n.c. |
|     |     | f. | tiglato de furfuriltiol                   | n.c. |
|     |     | g. | formiato de furfuriltiol                  | n.c. |
| 20. |     | h. | acetato de 2-(furyl-2)-etandiol           | n.c. |
|     | (2) | a. | sulfuro de 5-metilfurfuril-metilo         | n.c. |
|     |     | b. | sulfuro de furfuril-propilo               | n.c. |
|     |     | c. | sulfuro de furfuril-isopropilo            | n.c. |
|     |     | d. | sulfuro de furfuril-5-metilfurilo         | n.c. |



326503

- e. sulfuro de 5-metilfural-metilo n.c.
- f. 2-(fural-2)-etandiol n.c.
- (3) a. furato de metiltiol n.c.
- 5. (4) a. disulfuro de difurfural J.A.C.S. 52, 2141 (1930)
- (5) a. sulfuro de (benzofural-2)-metil-metilo n.c.
- b. acetato de (benzofural-2)-metiltiol n.c.

10.

Los nuevos compuestos incluidos en este grupo XXXI pueden obtenerse así:

- (1) a. Acetato de furfuriltiol. Se prepara haciendo reaccionar cloruro o anhídrido acético con furfurilmercaptano, por el método descrito en Houben-Weyl, 4ª edición, vol. 9, 753 (1955). El producto tiene un punto de ebullición de 90-92°C/12 mm de Hg.

- 20. Por el mismo método, pero partiendo del cloruro o anhídrido de ácido correspondiente, pueden obtenerse los siguientes productos:

- (1) b. Propionato de furfuriltiol, de punto de ebullición 95-97°C/10 mm de Hg.



326503

(1) c. Butirato de furfuriltiol, de punto de ebullición 105,5-106,5°/10 mm de Hg.

5. (1) d. Furoato de furfuriltiol, de punto de ebullición 110°C/0,01 mm de Hg.

(1) e. Beta,beta-dimetilacrilato de furfuriltiol, de punto de ebullición 85°C/0,015 mm de Hg.

10. (1) f. Tigolato de furfuriltiol, de punto de ebullición 84,5-87,5°C/0,03 mm de Hg.

15. (1) g. Formiato de furfuriltiol. Se prepara por el método utilizado para la síntesis del formiato de furfurilo y descrito en J.A.C.S. 64, 1583 (1942). El producto tiene un punto de ebullición de 77-78°C/8 mm de Hg.

20. (1) h. Acetato de 2-(fural-2)-etantiol. Se prepara por reacción de ácido tioacético con 2-vinil-furano, bajo la acción de luz ultravioleta y en presencia de peróxido de benzoilo, según el método descrito en J. Org. Chem. 27, 2853 (1962). El tioéster, después de aislado por destilación, tiene un punto de ebullición de 100-103°C/0,05 mm de Hg.



326503

5. (2) a. Sulfuro de 5-metilfurfuril-metilo. Se prepara por reacción de 5-metilfurfuril-mercaptano con sulfato de dimetilo, en solución alcalina, según métodos conocidos. El 5-metilfurfuril-mercaptano se obtiene a partir del alcohol correspondiente por el método descrito en Org. Syn. 35, 67 (1955). El producto es un líquido incoloro, que hierve a 71-72°C/11 mm de Hg.
10. (2) b. Sulfuro de furfuril-propilo. Se prepara por reacción de furfurilmercapturo sódico con bromuro de n-propilo, según el método descrito en Houben-Weyl, 4ª edición, vol, 9, 97 (1955). El producto tiene un punto de ebullición de 91°C/15 mm de Hg.
15. (2) c. Sulfuro de furfuril-isopropilo. Se prepara por el mismo método utilizado para el compuesto (2) b., salvo que se usa bromuro de isopropilo en vez del bromuro de n-propilo. El producto tiene un punto de ebullición de 84°C/16 mm de Hg.
20. (2) d. Sulfuro de furfuril-5-metilfurilo. Se prepara por el método utilizado para la síntesis de alquiltiofuranos y descrito en C.A. 59, 8681d (1963). El 2-metilfurano se hace reaccionar con butil-litio y luego con azufre. El



326503

tiol resultante se hace reaccionar ulteriormente (sin aislamiento previo) con cloruro de furfurilo. El producto es un aceite ligeramente amarillento, que tiene un punto de ebullición de 67°C/0,04-0,05 mm de Hg.

5.

(2) e. Sulfuro de metil-5-metilfurfurilo. Se prepara por el mismo método utilizado para el compuesto (2) d. El producto es un líquido de color amarillo claro, con un punto de ebullición de 80°C/45-50 mm de Hg.

10.

(2) f. 2-(furfuril-2)-etantiol. Se prepara por saponificación de 24 g de acetato de 2-furiletantiol con álcali en medio acuosoalcohólico. Después de 90 minutos de reflujo, se neutraliza la mezcla reaccional con ácido acético y a continuación se la extrae con éter. Después de destilar, se obtiene 14,4 g de 2-(furfuril-2)-etantiol, de punto de ebullición 61-62°C/0,03 mm de Hg.,;  $n_D^{22,3} = 1,5653$ ;  $d_4^{23,2} = 1,153$ .

(3) a. Fuorato de metiltiol. Se prepara por reacción de cloruro de furfuroilo con metilmercaptano, según el método descrito en Houben-Weyl, 4ª edición, vol. 9, 753 (1955). Tiene un punto de ebullición de 92°-93°C/11 mm de Hg.

20.



326503

(5) a. Sulfuro de benzofurfuril-2-metilo. Se prepara por reacción de (benzofurfuril-2)-mercaptano con sulfato de dimetilo, en solución alcalina. El sulfuro así obtenido tiene un punto de ebullición de 108-109°C/0,4 mm de Hg.

5.

El (benzofurfuril-2)-mercaptano de partida se obtiene a partir del alcohol correspondiente, por el método descrito en Org. Synth. 35, 67 (1955).

10.

(5) b. Acetato de (benzofurfuril-2)-tiol. Se prepara por el mismo método utilizado para el compuesto (1) a. (acetato de furfuriltiol). El producto tiene un punto de ebullición de 120-122°C/0,8 mm de Hg.

Los datos de la prueba de evaluación se exponen en la Tabla XXXI que aparece más adelante.

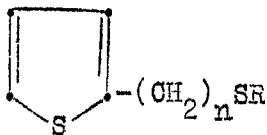
15.

XXXII - Compuestos de azufre tiofénicos

Este grupo comprende los compuestos correspondientes a las fórmulas generales siguientes:

20.

(1)

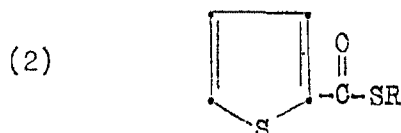




326503

en la que R representa hidrógeno, alquilo, acetilo o tenilo  
y n es 1 o 2; y

5.



10.

en la que R representa alquilo o furfurilo.

15.

Los ejemplos específicos de compuestos correspondientes a estas fórmulas incluyen:

20.

- (1) a. tenil-mercaptano Compt.rend. 229, 1343 (1949)
- b. sulfuro de tenil-metilo Compt.rend. 229, 1343 (1949)
- c. acetato de teniltiol n.c.
- d. 2-(tienil-2)-etantiol n.c.
- f. sulfuro de ditenoilo n.c.
  
- (2) a. éster S-metílico de ácido tiotenóico n.c.
- b. éster S-etílico de ácido tiotenóico n.c.
- c. éster S-furfurílico de ácido tioténico n.c.



326503

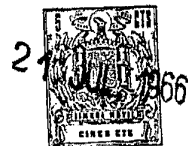
Los nuevos compuestos de este grupo pueden obtenerse así:

5. (1) c. Acetato de tieniltiol. Se prepara por el mismo método que se ha utilizado para el compuesto (1) a. (acetato de furfuriltiol), del grupo XXXI anterior. El producto es un líquido incoloro, con punto de ebullición de 113-114°C.

10. (1) d. 2-(Tienil-2)-etantiol. Se hace reaccionar 2-vinil-tiofeno (obtenido por el método descrito en Org. Synth. 38, 86 (1958)) con ácido tioacético, según el método descrito en J. Org. Chem. 27, 2853 (1962), y el producto de adición resultante se somete a hidrólisis con un ácido. El producto tiene un punto de ebullición de 55°C/0,1 mm de Hg.

15. (1) e. Acetato de 2-(tienil-2)-etantiol. Se obtuvo como producto intermedio de la reacción de 2-vinil-tiofeno con ácido tioacético en la preparación del compuesto (1)d. anterior. El producto tiene un punto de ebullición de 90°C/0,07 mm de Hg.

20. (1) f. Sulfuro de ditienilo. Se prepara por el mismo método utilizado para el compuesto (1) b. (éter ditienílico) del grupo X anterior, salvo que se usa tienilmercaptano en vez



326503

de alcohol fenílico. El producto tiene un punto de ebullición de 118°C/0,04 mm de Hg.

Los compuestos (2)a, (2)b y (2)c se prepararon:

5. haciendo reaccionar cloruro de tionilo con las sales sódicas de los mercaptanos correspondientes, en solución alcohólica, según el método descrito en J.A.C.S. 77, 6709 (1955). Después de una hora de reflujo, se filtró la mezcla reaccional y se la concentró. El residuo se purificó por cromatografía en una
10. columna de gel de sílice, empleando como eluyente una mezcla de benceno/hexano 8:2. La estructura de los productos resultantes se identificó por espectrometría de masas:

(2) a. Ester S-metilico de ácido tioténico: Picos iónicos con intensidades relativas: 111 (100%), 39 (22%) y 158 (12%).

(2) b. Ester S-etílico de ácido tioténico: Picos iónicos con intensidades relativas: 111 (100%), 39 (17%) y 20. 172 (10%).

(2) c. Ester S-furfurílico de ácido tioténico: Picos iónicos con intensidades relativas: 111 (100%), 81 (73,5%) y 39 (20%).



326503

Los datos de la evaluación organoléptica se exponen en la tabla XXXII que aparece más adelante.

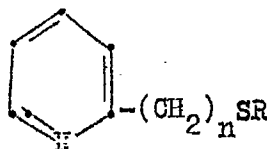
XXXIII - Compuestos de azufre piridínico

5.

Los compuestos incluidos en este grupo tienen la fórmula general:

10.

(1)



15.

en la que R representa hidrógeno, alquilo, acilo o piridilo, y n es 0 o 1.

20.

Como ejemplos pueden mencionarse:

- |        |                       |                       |
|--------|-----------------------|-----------------------|
| (1) a. | (piridil-2)-metantiol | C.A. 55, 4542b (1961) |
| b.     | 2-mercapto-piridina   | c.a.                  |
| c.     | 2-metiltio-piridina   | n.c.                  |



326503

- d. 2-etiltio-piridina n.c.
- e. acetato de (piridil-2)-tiol n.c.
- f. sulfuro de di(piridilo-2) J.Chem.Soc., 1942, 239
- g. 2-(piridil-2)-etantiol J.Org.Chem., 26, 82 (1961)
- 5. h. sulfuro de 2-(piridil-2)-etil-metilo véase más abajo
- i. sulfuro de 2-(piridil-2)-etil-tilo n.c.
- j. acetato de 2-(piridil-2)-etantiol véase más abajo
- k. sulfuro de 2-(piridil-2)-etil-furfurilo n.c.
- l. sulfuro de (piridil-2)-metil-metilo Helv., 47, 1754 (1964)
- 10. m. sulfuro de (piridil-2)-metil-etilo n.c.
- n. acetato de (piridil-2)-metantiol n.c.

El método utilizado para preparar el compuesto conocido (l) h. (sulfuro de 2-(piridil-2)-etil-metilo) fue el siguiente; se hizo reaccionar 2-vinilpiridina con metilmercaptano, por acción de luz ultravioleta en presencia de cantidades en vestigios de peróxido de benzoilo y sulfuro de difenilo. El producto tiene un punto de ebullición de 48°C/0,03 mm de Hg.

El mismo método se utilizó para preparar el compuesto conocido (l) j., salvo que se empleó el ácido tioacético en vez del metilmercaptano. El producto tiene un punto de ebullición de 80°C/0,02 mm de Hg.

Los nuevos compuestos incluidos en este grupo XXXIII pueden obtenerse así:



326503

(1) c. 2-metiltio-piridina. Se prepara por el método descrito en Houben-Weyls, 4ª edición, vol. 9, 7 (1955), alquilando 2-mercapto-piridina con haluro de metilo. La sal piridínica resultante se neutraliza con NaOH y la base así obtenida se extrae y se destila. El producto tiene un punto de ebullición de 67-68°C/10 mm de Hg.

(1) d. 2-etiltio-piridina. Se prepara por el mismo método utilizado para el compuesto (1) c., salvo que se usa el haluro de etilo en lugar del haluro de metilo. El producto tiene un punto de ebullición de 77-77,5°C/8 mm de Hg.

(1) e. Acetato de (piridil-2)-tiol. Se prepara haciendo reaccionar anhídrido acético con 2-mercaptopiridina en medio alcalino, según el método descrito en Houben-Weyl, 4ª edición, vol. 9, 753 (1955), y en J.A.C.S. 59, 1089 (1937). El producto tiene un punto de ebullición de 117-118°C/9 mm de Hg.

(1) i. Sulfuro de 2-(piridil-2)-etil-etilo. Se prepara por el mismo método utilizado para el compuesto (1) h., salvo que se usa etilmercaptano en lugar de metilmercaptano. El producto tiene un punto de ebullición de 62°C/0,005 mm de Hg.



326503

(1) m. Sulfuro de (piridil-2)-metil-etilo. Se prepara por el mismo método utilizado para el compuesto (1) l. El producto tiene un punto de ebullición de 107-110°C/10 mm de Hg.

5.

(1) n. Acetato de (piridil-2)-metantio1. Se prepara haciendo reaccionar cloruro de acetilo con 2-mercaptometilpiridina, en medio alcalino. El producto tiene un punto de ebullición de 102-103°C/9 mm de Hg.

10.

Los datos de la prueba de evaluación figuran en la Tabla XXXIII que aparece más adelante.

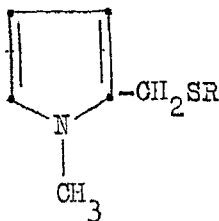
XXXIV - Compuestos de azufre pirrólicos

15.

Estos compuestos de azufre corresponden a la fórmula general siguiente:

20.

(1)





326503

en la que R representa alquilo, furfurilo, o acilo. Como ejemplos, pueden mencionarse:

- |    |        |   |      |
|----|--------|---|------|
|    | (1) a. | sulfuro de N-metil-pirril-2-metilo      | n.c. |
| 5. | b.     | sulfuro de N-metil-pirril-2-etilo       | n.c. |
|    | c.     | sulfuro de N-metil-pirril-2-furfurilo   | n.c. |
|    | d.     | acetato de (N-metil-pirril-2)-metiltiol | n.c. |

Los nuevos compuestos incluidos en este grupo XXXIV  
10. pueden obtenerse así:

(1) a. Sulfuro de N-metil-pirril-2-metilo. Se prepara por alquilación de N-metil-(pirril-2)-metilmercaptano con yoduro de metilo, según el método descrito en Houben-Weyl, 4<sup>a</sup>  
15. edición, vol, 9 97 (1955). El producto tiene un punto de ebullición de 90°C/10 mm de Hg.

(1) b. Sulfuro de N-metil-pirril-2-etilo. Se prepara por el mismo método utilizado para el compuesto (1) a., salvo  
20. que se usa bromuro de etilo en lugar de yoduro de metilo. El producto tiene un punto de ebullición de 99°C/10 mm de Hg.

(1) c. Sulfuro de N-metil-pirril-2-furfurilo. Se prepara por el mismo método utilizado para el compuesto (1) a., salvo que se emplea cloruro de furfurilo en lugar de yoduro de



326503

metilo. El producto tiene un punto de ebullición de 94°C/0,01 mm de Hg.

5. (1) d. Acetato de (N-metil-pirril-2)-metiltiol. Se prepara acilando (N-metil-pirril-2)-metilmercaptano, según el método descrito en Houben-Weyl, 4ª edición, vol. 9, 753 (1958). El producto tiene un punto de ebullición de 69°C/0,05 mm de Hg.

Los datos de la prueba de evaluación se exponen en la Tabla XXXIV que aparece más adelante.

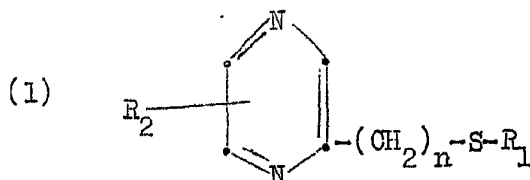
10.

XXXV - Compuestos de azufre piracínicos.

Los compuestos de este grupo pueden representarse por las fórmulas generales siguientes:

15.

20.



en la que  $n$  es 0, 1 o 2;  $R_1$  representa hidrógeno, alquilo, acilo o furfurilo, y  $R_2$  representa hidrógeno o metilo, con la

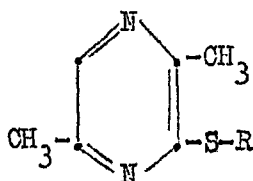


# 326503

salvedad de que  $R_1$  y  $R_2$  no pueden ser ambos metilo si  $n$  es 0;

5.

(2)



10. en la que R representa hidrógeno, alquilo, furfurilo o acilo.

Los ejemplos ilustrativos de los compuestos correspondientes a las fórmulas (1) y (2) incluyen:

15.

(1) a. sulfuro de (2-metilpiracínil-3, -5 y -6)-furfurilo n.c.

b. piracínilmetil-mercaptano n.c.

c. sulfuro de piracínilmetil-metilo n.c.

20. d. sulfuro de piracínilmetil-etilo n.c.

e. sulfuro de piracínilmetil-furfurilo n.c.

f. acetato de piracínilmetiltiol n.c.

g. 2-piracínil-etil-mercaptano n.c.

h. sulfuro de 2-piracínil-etil-metilo n.c.



326503

- i. sulfuro de 2-piracínil-etil-etilo n.c.
  - j. sulfuro de 2-piracínil-etil-furfurilo n.c.
  - k. acetato de 2-piracínil-etiltiol n.c.
5. (2) a. 2,5-dimetil-3-mercapto-piracina n.c.
- b. 2,5-dimetil-3-metiltio-piracina n.c.
  - c. 2,5-dimetil-3-etiltio-piracina n.c.
  - d. 2,5-dimetil-3-furfuriltio-piracina n.c.
  - e. 2,5-dimetil-3-acetiltio-piracina n.c.

10.

Los nuevos compuestos incluidos en este grupo pueden obtenerse así:

- (1) a. Sulfuro de (2-metilpiracínil-3, -5 y -6)-
15. -furfurilo (mezcla): Se prepara una mezcla de 2-metil-3, 5- y 6-cloropiracina por cloración de 2-metilpiracina según el método descrito en J. Org. Chem. 26, 2356, 2360 (1961), 0,2 moles de la mezcla anterior de 2-metil-cloropiracina se añaden a 0,2 moles de una suspensión de furfurilmercapturo sódico en
20. 250 cc de xileno. Se hierve la mezcla durante 6 horas y, después de enfriar, se añaden 250 cc de agua, se concentra la capa orgánica y se la destila. Se obtienen 13,5 g de una mezcla de sulfuro de (2-metilpiracínil-3, -5 y -6)-furfurilo; punto de ebullición, 153-156°C/10 Torr;  $n_D^{20} = 1,5970$ ;  $d_4^{20} = 1,2164$ .



326503

(1) b. Piracinilmetilmercaptano: una solución de 6,9 g (0,05 moles) de clorometilpiracina (obtenida según el método descrito en J. Org. Chem. 26, 2356 -1961-) en 20 cc de éter se añade despacio y agitando a una solución de hidrosulfuro sódico (al 60%) en 50 cc de metanol absoluto. Se prosigue durante 3 horas la agitación de la mezcla reaccional, a la temperatura ambiente. Se separa por filtración el precipitado formado, se evaporan los disolventes y se disuelve el residuo en agua. Se extrae la solución dos veces con éter, se neutraliza la fase acuosa con ácido acético y se la extrae con éter. Después de secar el extracto, se evapora el disolvente y se destila el residuo. Se obtienen 0,25 g de piracinilmetilmercaptano, que hierve a 44-45°C/0,07 mm de Hg.

15. (1) c. Sulfuro de piracinilmetil-metilo: se prepara según el método descrito en Houben-Weyl, 4ª edición, vol. 9, 97 (1955), por reacción de clorometilpiracina (obtenida por el método descrito en J. Org. Chem. 26, 2356 -1961-) con metilmercapturo sódico. El producto tiene un punto de ebullición de 20. 105-106°C/12 mm de Hg.

(1) d. Sulfuro de piracinilmetil-etilo: se prepara por el mismo método utilizado para el compuesto (1) c., salvo que se usa etilmercapturo sódico en lugar de metilmercapturo sódico. El producto tiene un punto de ebullición de 114-116°C/12 mm de Hg.



026503

(1) e. Sulfuro de piracinilmetil-furfurilo: se prepara por el mismo método utilizado para el compuesto (1) c., salvo que se usa furfurilmercapturo sódico en lugar de metilmercapturo sódico. El producto tiene un punto de ebullición de  $116^{\circ}\text{C}/0,05$  mm de Hg.

(1) f. Acetato de piracinilmetiltiol: se prepara por acetilación de piracinilmetiltiol según el método descrito en Houben-Weyl, 4ª edición, vol. 9, 753 (1955). El producto tiene un punto de ebullición de  $52^{\circ}\text{C}/0,02$  mm de Hg.

(1) g. 2-Piracinil-etil-mercaptano: se prepara haciendo reaccionar vinilpiracina (obtenida por el método descrito en J. Org. Chem. 27, 1363 -1962-) e hidrolizando el éster de ácido tióico, según el método descrito en J. Org. Chem. 22, 980 (1957). El producto tiene un punto de ebullición de  $56,5^{\circ}-60^{\circ}\text{C}/0,003$  mm de Hg.

(1) h. Sulfuro de 2-piracinil-etil-metilo: se prepara para haciendo reaccionar vinilpiracina (véase J. Org. Chem. 27, 1363 -1962-) con metilmercaptano, por acción de luz ultravioleta y en presencia de peróxido de benzoilo, según el método descrito en Acta Chem. Scand. 8, 295 (1954). El producto se identificó por espectrometría de masas. Tiene un punto de ebullición de  $57-69^{\circ}\text{C}$  a  $0,05$  mm de Hg.



326503

(1) i. Sulfuro de 2-piracínil-etil-etioo: Se prepara por el método utilizado para el compuesto (1) h., pero usando etilmercaptano. Tiene un punto de ebullición de  $75^{\circ}\text{C}/0,03$  mm de Hg.

5.

(1) j. Sulfuro de 2-piracínil-etil-furfurilo: se prepara por el método utilizado para el compuesto (1) h., pero usando furfurálmecaptano. El producto tiene un punto de ebullición de  $116-117^{\circ}\text{C}/0,01$  mm de Hg.

10.

(1) k. Acetato de 2-piracínil-etiltiol: se prepara haciendo reaccionar vinilpiracina con ácido tioacético en presencia de peróxido de benzoilo como catalizador, según el método descrito en J. Org. Chem. 27, 2853 (1962). El producto tiene un punto de ebullición de  $80^{\circ}\text{C}/0,02$  mm de Hg.

15.

(2) a. 2,3-dimetil-3-mercapto-piracina: se somete a reflujo durante 3 horas una solución de 1,3 g (0,023 moles) de hidrosulfuro sódico y 2,5 g (0,01 mol) de 2,5-dimetil-3-yodo-piracina en 70 cc de metanol absoluto. Después de evaporar el alcohol, se disuelve el residuo en NaOH l-n, se filtra la solución y se neutraliza el filtrado con ácido acético. Se aísla por medio de los tratamientos usuales y se sublima el producto de la reacción. Se obtienen 0,81 g de un polvo amarillo,

20.



526503

con punto de fusión de 132-185°C.

(2) b. 2,5-dimetil-3-metiltio-piracina: se disuelven en una solución de 0,7 g de sodio en 20 cc de etanol absoluto 2,85 g (0,02 moles) de 2,5-dimetil-3-clorpiracina y 0,06 moles de metilmercaptano. Se somete la mezcla reaccional a reflujo durante 45 minutos y, después de eliminar el alcohol por destilación, se disuelve el residuo en agua, se extrae el sulfuro con éter y se destila. El producto (75,6% de rendimiento) tiene un punto de ebullición de 40-50°C/11 mm de Hg.

(2) c. 2,5-dimetil-3-etiltio-piracina: se prepara del mismo modo que el compuesto (2) b., salvo que se usan 0,06 moles de etilmercaptano en lugar de metilmercaptano. El producto (75% de rendimiento) tiene un punto de ebullición de 128°C/9 mm de Hg.

(2) d. 2,5-dimetil-3-furfuriltio-piracina: se prepara del mismo modo que el compuesto (2) b., salvo que se usan 0,06 moles de furfurilmercaptano en lugar de metilmercaptano. El producto (75% de rendimiento) tiene un punto de ebullición de 115-120°C/0,02 mm de Hg.



1966

326503

(2) e. 2,5-dimetil-3-acetiltio-piracina: se prepara acetilando 2,5-dimetil-3-mercapto-piracina (compuesto (2) a.) con anhídrido acético en medio alcalino, según el método descrito en Houben-Weyl, 4ª edición, vol. 9, 753 (1955). El producto tiene un punto de fusión de 36-42°C.

Los datos de las pruebas de evaluación organoléptica figuran en la Tabla XXXV que aparece más adelante.

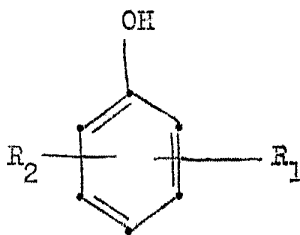
XXXVI - Fenoles y éteres fenólicos

10.

Los compuestos de este grupo pueden representarse por las fórmulas generales siguientes:

15.

(1)



20.

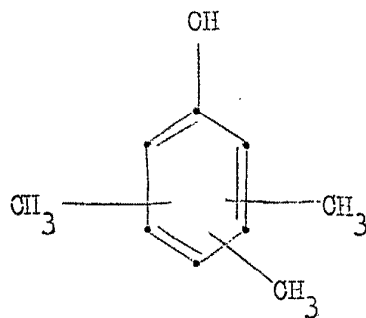
en la que  $R_1$  representa alquilo o acetilo y  $R_2$  representa hidrógeno o metilo, con la salvedad de que  $R_1$  y  $R_2$  juntos comprenden por lo menos 2 átomos de carbono;



326503

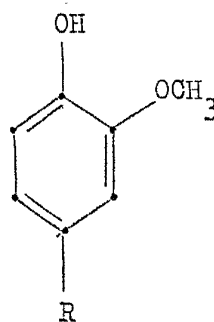
5.

(2)



10.

(3)



15.

20. donde R representa alquilo.

Los ejemplos de compuestos definidos por las fórmulas (1), (2) y (3) anteriores incluyen:



326503

- (1) a. 2-etil-fenol c.a.  
b. 2-etil-fenol c.a.  
c. 4-etil-fenol Compt.rend.177, 453 (1923)  
d. 4-isopropil-fenol c.a.  
5. e. 2,3-xilenol c.a.  
f. 2,4-xilenol c.a.  
g. 2,5-xilenol c.a.  
h. 2,6-xilenol c.a.  
i. 3,4-xilenol c.a.  
10. j. 3,5-xilenol c.a.  
k. 2-hidroxi-acetofenona c.a.  
l. 2-hidroxi-propiofenona Org.Synth.13, 90 (1933)  
m. 4-hidroxi-propiofenona Org.Synth.13, 90 (1933)  
n. 5-metil-2-hidroxi-acetofenona Ann.460, 83 (1927)  
15.
- (2) a. 2,3,5-trimetil-fenol c.a.  
b. 2,4,6-trimetil-fenol c.a.  
c. 2,4,5-trimetil-fenol c.a.  
d. 3,4,5-trimetil-fenol c.a.  
20.
- (3) a. 4-etil-2-metoksi-fenol c.a.  
b. 4-propil-2-metoksi-fenol Helv. 8, 334 (1925)



326503

Este grupo comprende también el compuesto singular  
(4) a. 4-vinil-1,2-dimetoxi-benceno.

Los datos de las pruebas de evaluación figuran en la  
5. Tabla XXXVI que aparece más adelante.

XXXVII - Oxoalcoholes alifáticos

Este grupo comprende los compuestos de la fórmula ge-  
10. neral



15.

en la que R representa alquilo.

Los ejemplos de compuestos correspondientes a esta  
definición incluyen:  
20.

- (1) a. 2-oxo-propan-1-ol      Ann. 596, 61 (1955)
- b. 2-oxo-butan-1-ol      Ann. 596, 68 (1955)



- 11 7 -

326503

Los datos de evaluación del sabor se exponen en la Tabla XXXVII que aparece más adelante.

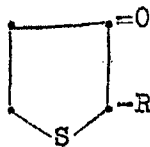
XXXVIII - Diversos

5.

Este grupo comprende los compuestos de las clases representadas por las fórmulas generales siguientes:

10.

(1)

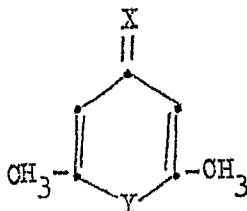


15.

en la que R representa hidrógeno, metilo o etilo;

20.

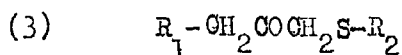
(2)



en la que cada uno de los símbolos X e Y representa oxígeno o azufre;

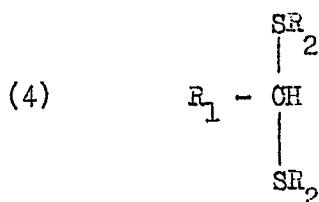


326503



5. en la que  $R_1$  representa hidrógeno o alquilo y  $R_2$  representa alquilo o furfurilo; y

10.



15.

en la que  $R_1$  es alquilo y  $R_2$  representa alquilo o furfurilo.

Compuestos específicos incluidos en las fórmulas anteriores son:

20.

- (1) a. tiofan-3-ona J.A.C.S. 68, 2229 (1946)
- b. 2-metil-tiofan-3-ona Helv. 27, 124 (1944)
- (2) a. 2,6-dimetil-gamma-pirona Ber. 69, 2379 (1936)
- b. 2,6-dimetil-tio-gamma-pirona Ber. 52, 1539 (1919)
- c. 2,6-dimetil-ditio-gamma-pirona Compt. rend. 238, 1717 (1954)

326503



- (3) a. furfuriltioacetona n.c.  
b. l-metiltio-butan-2-ona n.c.  
c. metiotioacetona J.A.C.S. 76, 164 (1954)
5. (4) a. dimetilmercaptal de alfa-metilbutanal n.c.  
b. difurfurilmercaptal de alfa-metilbutanal n.c.

Este grupo incluye también:

10. (5) a. 5-metil-furil-2-nitrilo J.A.C.S. 54, 2549 (1932)

Los nuevos compuestos incluidos en este grupo XXXVIII pueden obtenerse así:

15. (3) a. Furfuriltioacetona: se prepara de la misma que la metiltioacetona (véase el compuesto (3) c.), según el método descrito en J.A.C.S. 76, 114 (1954), por condensación de 0,122 moles de cloroacetona con 0,11 moles de furfurilmercapturo sódico. Después de la separación y la purificación del
20. producto reaccional usuales, se obtienen por destilación 13,9 g de furfuriltioacetona pura, que destila a 115-117°C/10 Torr;  
 $n_D^{22,8} = 1,5250$ ;  $d_4^{23} = 1,150$ .



326503

(3) b. 1-metiltio-butan-2-ona: Se prepara del mismo modo que la metiltioacetona, según el método descrito en J.A.C.S. 76, 114 (1954), por condensación de 0,122 moles de 1-clorobutan-2-ona (obtenida por el método descrito en Ber. 82, 229 -1949-) con 0,11 moles de metilmercapturo sódico. Filtrando, se separa del NaCl formado en la reacción el producto reaccional y se concentra el filtrado. La destilación del residuo da 8,2 g de 1-metiltiobutan-2-ona pura, que destila a 52-53°C/8 Torr;  $n_D^{22} = 1,4700$ ;  $d_4^{22} = 0,9970$ .

10.

(4) a. Dimetilmercaptal de alfa-metilbutanal: se introduce ácido clorhídrico seco en una mezcla de 0,05 moles de alfa-metilbutanal y 0,11 moles de metantio1. Mediante refrigeración se mantiene la temperatura entre 0 y 5°C. Al cabo de 15 minutos se añaden 50 cc de agua, se extrae la mezcla con éter y se lava la capa etérea con solución de  $\text{NaHCO}_3$  y con agua. Por destilación del concentrado etéreo se obtienen 4,2 g de dimetilmercaptal de alfa-metilbutanal; punto de ebullición, 75-76°C/8 Torr;  $n_D^{24} = 1,5050$ ;  $d_4^{24} = 0,9761$ .

20.

(4) b. Difurfurilmercaptal de alfa-metilbutanal: este compuesto se prepara por el mismo método que el compuesto (4) a., empleando 0,11 moles de furfurilmercaptano en vez de metantio1. Se obtienen 6,4 g de difurfurilmercaptal; punto de



326503

ebullición, 130°C/0,1 Torr;  $n_D^{22,8} = 1,5500$ ;  $d_4^{23} = 1,126$ .

- La evaluación organoléptica como agantos saporife -  
ros dió los resultados que se exponen en la Tabla XXXVIII que  
5. aparece más adelante.

Evaluaciones organolépticas

- Como se ha expuesto antes, los compuestos de este  
10. invento se sometieron a pruebas de evaluación organoléptica,  
ya sea en una base de jarabe (A), ya sea en una de las dos  
bases de café soluble (B y C). Las Tablas que siguen indican  
los resultados de estas evaluaciones organolépticas. Las ci-  
fras romanas de las Tablas se refieren al número del grupo del  
15. que se tomaron los compuestos ensayados. La columna titulada  
"Número" muestra el número del compuesto ensayado del grupo  
correspondiente. La columna titulada "Prueba" indica el método  
de la prueba según se ha descrito precedentemente, y la columna  
titulada "Cantidad" indica la cantidad del compuesto ensayado  
20. que se utilizó, en gramos por 100 litros de material de base.

POOR  
QUALITY



326503

TABLAS DE EVALUACION ORGANOLEPTICA

	<u>Número prueba</u>	<u>cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>
5.	<u>TABLA I</u>		
	(1)a.	A 0,2	semejante al neroli, la bergamota y la canela; nota natural
	(1)b.	A 0,05	nota verde
10.	(1)c.	A 0,15	nota verde; semejante a la rosa
	(1)d.	A 1	semejante a la uva y al higo
	(1)d.	C 0,03	vinoso, mantecoso, de madera, de nuez
	(1)e.	A 5	sabor verde, metálico
15.	<u>TABLA II</u>		
	(1)a.	A 0,05 a 0,1	sabor verde, mohoso
	(1)b.	A 0,1	oleoso, aromático
	(1)c.	A 0,15	sabor oleoso
20.	(1)d.	A 0,15	sabor aromático
	(1)e.	A 1,0	sabor aromático
	(1)f.	A 0,25	sabor mohoso, alquitranado
	(1)g.	A 1,0	sabor mohoso, aromático
	(1)h.	A 0,25	sabor aromático



326503

<u>Número</u>	<u>prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
	(1)i.	A	1,0	sabor terroso
	(1)j.	A	2,0	sabor dulce, como de anís y miel
5.	(1)k.	A	0,5	semejante a fresa
	(1)l.	A	0,25	sabor terroso
	(1)m.	A	1	ligeramente frutal; seco
	(1)n.	A	0,15	sabor graso, terroso
	(1)o.	A	0,25-0,50	sabor aromático
10.	(1)p.	A	1,0	sabor terroso aromático

TABLA III

	(1)a.	A	0,5	fenólico; de peso de café
15.	(1)a	B	0,5-1,0	refuerzo de la nota tostada
	(1)a	C	0,68	de peso; semejante a cereal
	(1)a.	A	0,05	semejante a estireno; aromático
	(2)b.	A	1-3	ligeramente fenólico; sabor quemado
20.	(2)b.	B	0,4	refuerzo de la nota amarga
	(2)c.	A	0,3	sabor semejante al del salicilato
	(2)d.	A	0,25	nota de sabor terroso
	(2)e.	A	1,0	sabor quemado, de caramelo
	(2)f.	A	0,25	fenólico; semejante al azafrán
	(2)g.	B	0,12	terroso; semejante al de los hongos; de avellana



326503

<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
	(2)h.	B	0,50	sabor verde; quemado
	(2)i.	B	0,095	nota de sabor terroso
5.	(3)a.	A	1,0	sabor aromático
	(3)a.	C	0,1	medicinal; de alcanfor; de genceno
	(3)b.	A	1,0	sabor cocido verde
	(3)b.	C	0,11	semeja nte a regaliz; de sen
10.	(3)c.	A	2,0	sabor propio verde
	(3)c.	C	0,068	amargo; regusto de gualteria

TABLA IV.

15.	(1)a.	B	0,75	tostado; amargo; verde
	(1)a.	C	1,1	semejante a nitrobenzeno
	(1)b.	B	0,85	graso; vinoso
	(1)c.	A	1,0	semejante a estireno
	(1)d.	A	0,5	semejante a estireno
20.	(1)e.	A	1,0	sabor de sustancia química
	(1)f.	A	0,1	semeja nte a estireno
	(1)g.	C	0,11	semejante a hidrocarburo
	(1)h.	A	0,1	quemado; como de cuerno; como de furato de metilo



326503

<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
	(1)h.	C	0,54	de disolvente; como de pintura al latex
	(1)i.	A	1,0	como óxido de difenilo
5.	(1)j.	A	1,0-2,0	semejante a cebolla
	(1)k.	A	1,0	sabor verde
	(2)a.	A	0,05	semejante a estireno
	(2)a.	C	0,01	sulfuroso; de nuez; semejante a trigo sarraceno
	(3)a.	A	0,25	frutoso, verde
10.	(3)a.	C	0,01	de geranio, metálico; ácido; sulfuroso
	(3)b.	A	1,0	sabor frutoso
	(3)c.	A	0,5	sabor verde
	(3)c.	C	0,068	de albaricoque, medicinal; sulfuroso; agrio
15.	(3)d.	A	1,0	sabor de fruta seco
	(4)a.	A	0,025	sabor fenólico seco
	(4)a.	B	0,042	nota fenólica modificada
	(4)a.	C	0,042	de yodoformo; sulfuroso
20.	(4)b.	A	1,0	frutoso; sabor verde
	(5)a.	B	0,006	de hidrocarburo; cauchoso; terroso
	(5)b.	B	0,12	de hidrocarburo; fenólico



326503

TABLA V

<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
	(1)a.	A	0,2	sabor quemado
	(1)b.	A	0,1	sabor verde, graso
	(1)c.	A	0,03	sabor graso
5.	(1)c.	C	0,021	senejante a aldehido
	(1)d.	A	0,1	sabor verde
	(2)a.	A	2,0	sabor frutoso
	(2)a.	C	0,016	terroso, como de hongos
	(2)b.	A	0,25	como de uva crespas
10.	(2)b.	C	0,013	de geranio; verde; cauchoso; sulfuroso

TABLA VI

15.	(1)a.	B	0,6	astringente; de avellana; sabor básico
	(1)b.	B	0,25	verde; terroso; como de avellana
	(1)c.	A	0,25	como de caramelo; sabor como de avellana tostada
20.	(1)c.	C	0,096	mantecoso; verde; de cereal; de caramelo
	(1)d.	A	0,5	verde; sabor como de melón



- 127 - 326503

	<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>
	(1)e.	A	0,5-1,0	sabor graso
	(1)f.	A	0,25	verde, quemado, como de café
	(1)g.	A	0,25	sabor verde, frutoso, como de fresa, como de melón
5.	(1)h.	A	0,3	graso; verde
	(1)i.	A	0,6	como de café
	(1)i.	B	0,5	tostado, cauchoso
	(1)j.	A	1,0	verde
10.	(1)j.	B	1,0	básico; amargo; estringente
	(1)k.	A	0,3	como de ron
	(1)k.	B	0,15	tostado; verde; terroso
	(1)l.	A	1,0	verde
	(1)l.	B	0,2	verde; astringente; terroso
15.	(1)m.	A	2,0	verde
	(1)m.	B	0,6	semejante a almendras
	(1)n.	A	0,8	verde; graso, tostado
	(1)n.	B	0,25	básico; verde; como de avellana
	(1)o.	A	0,2	verde
20.	(1)o.	B	0,13	astringente; tostado; de avellana
	(1)p.	B	0,6	básico; verde
	(1)q.	B	0,25	amargo; terroso; tostado
	(1)r.	B	0,3	amargo; de caramelo
	(1)s.	B	0,75	amargo; básico



326503

<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
	(1)t.	B	0,45	verde; astringente
	(1)u.	C	0,054	vinoso; mantecoso; ácido; de cereal; sulfuroso; de caramelo; como de disolvente
5.				
<u>TABLA VII</u>				
	(1)a.	A	0,3	sabor quemado, de muez dura
10.	(1)a.	B	0,4	refuerza la nota de madera y de poso de café
	(1)b.	A	0,5	verde, como de verduras
	(1)b.	C	0,17	terroso, como de patata
	(1)c.	A	0,5	sabor terroso
	(1)c.	C	0,2	verde; de nitrobenzeno
15.	(1)d.	A	0,5	terroso, como de patata
	(1)d.	B	0,1-0,2	refuerza las notas de madera de poso de café; añade una nota amarga
	(1)d.	C	0,084	terroso; verde; sulfuroso; regusto de boca
20.	(1)c.	A	0,25	como anís, sabor de regaliz
	(1)f.	A	1,0	avellana, como de café
	(1)g.	A	0,5	como de anís
	(1)h.	A	2,0	sabor ligero de caramelo



326503

	<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>
	(1)i.	A	0,1	terroso; de patata; sabor de avellana
	(1)i.	B	0,01-0,02	refuerza la nota de poso de café
5.	(1)i:	C	0,013	terroso; verde; ácido
	(1)j.	B	0,06	terroso; de avellana; sabor quemado
	(1)k.	B	0,45	dulce; verde; quemado; nota astringente
10.	(1)l.	A	2,0	nota terrosa
	(1)n.	A	4,0	quemado; como de praliné
	(1)n.	A	1,0	verde; nota quemada
	(1)o.	A	4,0	sabor ligero de café; caramelo; frutoso
	(1)p.	A	4,0	verde, nota quemada
15.	(1)q.	A	2,0	quemado; nota como de café
	(1)r.	A	0,3	fresco; de avellana; nota terrosa
	(1)r.	C	0,07	terroso; nota verde
	(2)a.	A	3,0	sabor como de café
20.	(2)b.	A	0,5	sabor quemado de almendra
	(2)b.	B	0,2-0,4	refuerza la nota de madera
	(2)c.	A	2,0	sabor de avellana
	(2)d.	A	4,0	sabor suave de avellana
	(2)e.	A	1,0	sabor como de café



326503

<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
	(2)e.	B	1,0	refuerza las notas verde y de nuez
	(2)f.	A	3,0	avellana, sabor ligeramente quemado
5.	(2)g.	A	2,5	cono de caramelo, sabor frutoso
	(2)h.	A	0,5	sabor floral verde
	(2)i.	A	1,0	sabor cono de anís
	(2)j.	A	0,5	sabor cono de avellana
10.	(3)a.	A	1,0	sabor quemado, como de avellana tostada
	(3)a.	C	0,27	tostado
	(3)b.	A	4,0	sabor fenólico, quemado
	(3)c.	A	4,0	sabor quemado, terroso
	(3)d.	B	2,5	astringente; graso; terroso
15.	(3)e.	B	0,7	como de avellana; amargo; tostado
	(3)f.	B	0,6	amargo; terroso
	(3)g.	B	2,5	amargo; acre; terroso
	(3)h.	B	1,2	amargo; astringente
20.	(3)i.	B	2,5	amargo; ácido; de madera
	(3)j.	B	1,2	amargo; terroso; de madera
	(3)k.	B	1,2	amargo; terroso; graso
	(3)l.	B	2,0	verde; tostado
	(4)a.	A	2,0	sabor como de avellana tostada



326503

	<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>
	(4)b.	A	1,0	sabor quemado, como de avellana
	(4)b.	B	1,0	refuerza la nota de nuez verde
	(4)c.	A	0,5	sabor como de avellana
5.	(4)d.	A	4,0	sabor fresco de avellana
	(5)a.	A	1,5	como de caramelo y de café
	(5)b.	A	1,5	como de anís, sabor floral
	(5)c.	A	3,0	de avellana; ligeramente ácido
	(5)d.	A	3,0	sabor quemado, fenólico
10.	(5)e.	A	4,0	sabor graso
	(5)f.	A	3,0	sabor como de arce
	(5)g.	A	1,0	sabor graso, algo reminiscente del chocolate
	(5)h.	A	1,0	sabor verde graso, quemado
15.	(5)i.	A	5,0	sabor graso, como de avellana
	(5)j.	A	1,0	como de café; verde; terroso
	(6)a.	A	2,0	sabor como de café
	(6)b.	A	0,5	sabor verde
	(6)c.	A	1,0	sabor como de avellana
20.	(6)d.	A	1,0	sabor como de café

sabor graso, frutoso



326503

TABLA VIII

<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>
	(1)a.	A 5,0	sabor frutoso
	(1)b.	A 5,0,	sabor frutoso
	(1)c.	A 0,5-1,0	sabor frutoso, verde
5.	(1)d.	A 0,5	sabor graso, verde
	(1)e.	A 0,1	sabor graso, frutoso
	(1)f.	A 0,1	sabor como de naranja, graso
	(1)g.	A 0,1	sabor como de naranja, graso
	(1)h.	B 0,06	sabor verde, terroso
10.	(1)i.	B 0,06	sabor graso, verde
	(2)a.	A 0,2	sabor floral
	(2)b.	B 0,9	sabor vinoso, de madera, verde
	(2)c.	B 1,25	sabor de especias
	(2)d.	A 0,5	sabor frutoso, aromático
15.	(2)e.	A 0,5	sabor frutoso
	(2)f.	A 0,5	sabor frutoso
	(2)g.	A 4,0	sabor dulce, ligeramente graso
	(2)h.	A 4,0	sabor dulce, ligeramente graso
	(2)i.	A 4,0	sabor como de chocolate
20.	(2)j.	A 4,0	sabor como de chocolate



326503

TABLA IX

<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
5.	(1)a.	A	1,0	Sabor fuerte de mostaza
	(1)a.	B	1,0	de nuez, como de poso de café
	(1)a.	C	0,27	sabor sulfuroso, de centeno, fenólico
10.	(1)b.	A	1,0	sabor de mostaza
	(1)b.	C	0,08	sabor mantecoso, de poso
	(1)c.	A	0,25-0,5	como de miel
	(1)c.	B	1,0	nota de poso de café
	(1)c.	C	0,04	de pan de centeno, como de semilla de alcaravea
15.	(1)d.	A	1,0	verde, como de berros
	(1)d.	C	0,68	terroso, como de hongos
	(1)e.	A	1,0	de salicilato; como de café
	(1)e.	C	0,14	como de hongos

TABLA X

20.	(1)a	A	1,0	sabor como de mostaza
	(1)b.	A	1,0	nota frutosa, de madera
	(1)c.	A	1,0	de madera, verde, como haya de sauco



326503

TABLA XI

<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
	(1)a	A	1,0	sabor verde
	(1)b	A	1,0	sabor frutoso, de madera
5.	(1)c.	A	1,0	sabor de madera, de haya de sauco verde
	(1)d.	A	5,0	sabor verde, ligeramente de madera

TABLA XII

10.	(1)a	A	0,3	sabor quemado, como de mostaza
	(1)b	A	0,1	sabor correoso
	(1)b.	B	0,005	sabor verde, básico
	(1)c.	A	4,0	como de caramelo
15.	(1)d.	A	1,0	tostado, como de avellana
	(1)e.	A	4,0	sabor tostado, mohoso
	(1)f.	B	7,0	sabor amargo, verde
	(1)g.	B	1,9	sabor como de avellana o café
	(1)h.	B	6,0	amargo, quemado, como de café
20.	(1)i.	A	5,0	sabor como de papel
	(1)i.	B	5,0	sabor verde, tostado
	(1)j.	B	0,3	sabor a_margo, astringente, básico



326503

TABLA XIII

<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>
(1)a	B	15,0	sabor dulce, ligeramente básico
5. (1)b.	B	0,40	astringente, amargo, nota tostada
(1)c.	B	0,75	sabor amargo, frutoso, como de anis

TABLA XIV

<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>
10. (1)a	A	1,0	sabor como de haba tonca
(1)a	C	0,8	sabor de nuez, de almendras amargas
15. (1)b	B	0,4	de almendras amargas, nota floral
(1)b.	C	0,08	sabor de nuez, de almendras amargas
(1)c.	B	0,25	sabor amargo, terroso

20.

TABLA XV

(1)a	A	1,0	sabor de benzaldehido
(1)b	A	1,0	sabor como de cerezas



326503

	<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>
	(1)b	C	0,27	de almendras amargas, como de cerezas
	(1)c.	A	1,0	sabor de azafrán
	(1)c.	C	0,14	nota de alcanfor
5.	(1)d.	A	1,0	sabor de caramelo
	(1)e.	A	1,0	sabor de caramelo quemado
	(2)a.	B	0,06	sabor de almendras, de caramelo, mantecoso.
	(2)b.	B	0,4	sabor terroso, tostado, aromático dulce
10.	(2)a.	C	0,07	sabor de nuez, almidonado

TABLA XVI

	(1)a	A	2,0	sabor quemado
15.	(1)a	A	1,0	sabor quemado, tostado
	(1)b	A	1,0	sabor de menta
	(1)c	C	0,16	sabor de pan
	(1)d	A	1,0	sabor como de miel con nota de anís
20.	(1)e	A	0,5	sabor graso, verde, como de alcaravea
	(1)f	A	1,0	sabor ligero de menta
	(1)g	A	3,0	sabor terroso
	(1)h	A	4,0	sabor ligeramente quemado, ligeramente ácido



326503

	<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>
	(1)i.	B	1,2	sabor astringente, amargo
	(1)i.	C	1,35	como de cereales, sabor metálico
5.	(1)j.	A	3,0	sabor terroso
	(1)j.	C	0,54	sabor de caramelo
	(1)k.	A	1,0	sabor graso, floral

TABLA XVII

10.	(1)a	A	5,0	sabor como de pan
	(1)a.	B	1,25	nota tostada
	(1)b.	B	0,2	de avellana, tostado, nota de caramelo
15.	(1)c.	A	5,0	nota ligera de avellanas

TABLA XVIII

	(1)a.	A	0,5	frutoso, nota como de caramelo
	(1)b.	A	0,5	nota frutosa
20.	(1)c.	A	0,2	nota frutosa, de queso
	(1)d.	B	0,06	nota verde
	(1)e.	A	0,1	nota grasa, frutosa
	(1)f.	A	0,1	nota grasa
	(1)g.	A	0,1	nota grasa



326503

	<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>
	(1)h.	A	0,1	nota frutosa
	(1)i.	B	0,45	de hongos, nota terrosa
5.	(1)j.	A	2,0	nota frutosa
	(1)k.	A	2,0	nota frutosa
	(1)l.	A	2,0	como de acetona
	(1)m.	A	0,1	sabor dulce
	(1)n.	B	0,45	sabor frutoso
10.	(1)o.	A	0,05	sabor verde
	(1)p.	B	1,5	sabor como de almendras
	(1)q.	B	0,125	terroso, nota verde

TABLA XIX

15.	(1)a.	A	7,0	sabor ligero como de caramelo
	(1)b.	A	4,0	sabor frutoso ligero
	(1)c.	A	4,0	sabor frutoso
	(1)d.	A	4,0	nota frutosa, de queso
20.	(1)e.	A	4,0	sabor quemado ligero
	(1)e.	C	0,67	sabor de nuez, almidonado
	(1)f.	A	3,0	sabor verde, como de avellanas
	(1)g.	A	2,0	sabor verde, quemado
	(1)g.	B	4,0	nota astringente



326503

<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
	(1)g.	C	3,46	de corozos de melocotón, sabor de almendras
5.	(1)h.	A	6,0	sabor ligero como de ron
	(1)i.	A	2,0	sabor verde, graso
	(1)i.	C	0,54	de nuez, de especias
	(1)j.	A	3,0	sabor verde
	(1)k.	A	5,0	nota furánica débil
10.	(1)k.	C	0,63	nota frutosa, de sabor de esencia de banana
	(1)l.	A	5,0	nota furánica débil
	(1)l.	B	1,0	nota amarga, tostada
	(1)l.	C	1,35	nota floral ácida
15.	(1)m.	A	5,0	sabor aromático dulce

TABLA XX

	(1)a.	A	1,0	sabor como de cebolla
20.	(1)a.	B	0,5-1,0	nota de malta, tostada
	(1)b.	A	0,25	sabor dulce, como de miel
	(1)b.	C	0,11	sabor de nuez, almidonado
	(1)d.	A	1,0	sabor quemado, como de antranilato
	(1)e.	A	1,0	sabor como de nonalactona



326503

<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
5.	(1)f.	A	1,0	sabor como de vino
	(1)g.	A	1,0	sabor dulce, floral
	(1)h.	A	2,0	sabor cremoso, como de caramelo
	(1)i.	A	2,0	nota verde, como de mostaza
	(2)a.	A	4,0	nota dulce
	(2)b.	A	5,0	nota ligeramente tostada
10.		<u>TABLA XXI</u>		
15.	(1)a.	A	2,0	sabor frutoso, como de rosa
	(1)b.	A	0,5	sabor verde
	(1)c.	A	3,0	sabor verde
	(1)e.	C	0,025	sabor de geranio
	(2)a.	B	0,60	sabor astringente, amargo, tostado
	(2)a.	C	1,35	sabor fermentado
20.	(2)b.	B	0,20	sabor astringente, de cacahuete, tostado
	(3)a.	B	0,60	sabor amargo, terroso, tostado
	(3)b.	A	1,00	sabor como de uvas
	(3)b.	B	0,06	sabor tostado, graso, amargo
	(3)b.	C	0,06	sabor almidonado
	(4)a.	A	4,0	sabor dulce débil
(4)b.	A	2,0	sabor de madera	



326503

TABLA XXII

<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Organización organoléptica</u>	
5.	(1)a	A	2,0	sabor antranílico, quemado
	(1)b.	A	3,0	sabor frutoso, quemado
	(1)c.	A	0,5	sabor de muez, quemado
	(1)c.	C	0,034	tostado, nota de grano de café sin tostar
10.	(1)d.	A	3,0	sabor verde, de toronja

TABLA XXIII

	(1)a	A	0,12	tostado, como de café
15.	(1)a.	B	0,08	de avellana, como de café
	(1)b.	A	2,5	como de chocolate
	(1)b.	C	1,18	sulfuroso, como de almidón
	(1)c.	A	5,0	quemado, nota tostada
	(1)c.	B	3,0	sabor fenólico, básico
20.	(1)d.	B	7,5	sabor quemado como de café
	(1)e.	A	4,0	sabor de caramelo, graso
	(1)e.	B	5,5	sabor amargo, verde
	(1)f.	B	7,5	amargo, nota astringente
	(1)g.	A	5,0	sabor frutoso

21



326503

<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>
(1)h.	A	4,0	sabor de caramelo, frutoso
(1)i.	B	2,0	sabor amargo, mohoso
(1)j.	B	2,5	verde, de madera, nota frutosa
5. (1)k.	B	45,0	sabor astringente, amargo, mohoso
(1)l.	B	5,5	sabor amargo, como de café
(1)m.	B	3,0	sabor terroso

10.

TABLA XXIV

(1)a.	A	1,0	sabor frutoso, como de pera
(1)a.	B	0,125	sabor verde, como de crema de chocolate
15. (1)b.	A	3,0	quemado, mantecoso, nota de ron
(1)c.	A	3,0	sabor como de fresa
(1)d.	A	1,0	sabor como de caramelo
(1)d.	C	0,07	sabor ácido, fermentado
(1)e.	A	1,0	sabor como de caramelo, de cacao
20. (1)e.	C	0,34	sabor suero de leche, de nuez
(1)f.	A	2,0	sabor frutoso, como de mantequilla
(1)g.	A	0,5	sabor frutoso (melón, como de pera)

326503



<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
	(1)h.	B	0,1	sabor de caramelo, de ananá
	(1)i.	A	1,0	graso, nota rancia
	(2)a.	A	1,0	sabor de caramelo, de nuez
5.	(2)a.	C	0,41	frutoso, nota de ananá
	(2)b.	A	2,0	sabor frutoso
	(2)c.	A	2,0	sabor frutoso
	(2)d.	A	0,5	sabor frutoso

10.

TABLA XXV

	(1)a.	A	1,0	sabor como de praliné
	(1)a.	B	2,0	de madera, nota de poso de café
	(1)b.	A	2,0	sabor frutoso
15.	(1)c.	A	1,0	sabor como de huevo
	(1)c.	B	0,2-0,4	nota de madera
	(1)d.	B	1,9	sabor astringente, frutoso, verde

TABLA XXVI

20.

	(1)a.	B	3,0	sabor amargo, de cacahuete tostado
	(1)b.	B	1,0	sabor mantecoso, ligeramente cárnico

326503

21



TABLA XXVII

<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
	(1)a.	A	1,0	sabor como de pera
	(1)a.	C	0,67	sabor amargo, de nuez
5.	(1)b.	A	2,0	sabor como de uva crespá
	(1)c.	A	2,0	sabor frutoso, como de membrillo
	(1)d.	A	2,0	sabor frutoso
	(1)e.	A	2,0	sabor como de hongos
10.	(1)e.	C	0,07	sabor terroso, como de hongos
	(1)f.	A	1,0	sabor frutoso
	(1)g.	A	1,0	sabor frutoso
	(1)h.	A	2,0	sabor como de hongos
	(1)i.	B	0,08	sabor frutoso, de hidrocarburo
15.	(2)a.	A	3,0	sabor quemado
	(2)a.	C	0,21	sabor mantecoso, como de vainilla
	(2)b.	A	3,0	nota fenólica quemada
	(2)c.	B	0,15	terroso, nota tostada
	(2)c.	C	0,20	nota de semilla de alcaravea
20.	(2)d.	B	0,09	nota terrosa, floral
	(2)e.	B	0,09	nota verde de geranio
	(2)f.	A	2,0	nota de chocolate
	(2)g.	B	0,65	sabor de especias; vinoso, de almendras tostadas

32650  1966

TABLA XXVIII

<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
5.	(1)a.	A	1,0	sabor como de antranilato, con nota quemada
	(1)a.	B	0,2	nota aromática
	(1)a.	C	0,135	nota de uva
	(1)b.	A	2,0	sabor quemado
	(1)b.	C	0,135	nota vinosa, agria, de uva fermentada
10.	(1)c.	A	1,0	sabor quemado
	(1)d.	A	2,0	sabor oleoso, quemado
	(1)d.	C	0,126	nota de albaricoque, astringente, ácida, agria.
	(1)e.	A	2,0	sabor oleoso, quemado
15.	(1)e.	C	0,17	sulfuroso, cauchoso, nota tostada
	(1)f.	A	2,0	nota terrosa
	(2)a.	A	1,0	sabor como de mostaza
	(2)a.	C	0,34	dulce, como de disolvente
20.	(2)b.	A	1,0	sabor como de acetato

TABLA XXIX

(1)a.	B	4,0	sabor astringente, amargo
-------	---	-----	---------------------------



326503

TABLA XXX

<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
5.	(1)a	A	0,25	sabor de cebada tostada
	(1)a	B	0,06	sabor de café tostado
	(1)a	C	0,68	sabor terroso, de centeno
	(1)b.	A	0,1	sabor quemado
	(1)b.	B	0,01	nota saporosa tostada
10.	(1)b.	C	0,08	nota de poso, tostada, de muez
	(1)c.	A	0,5	nota quemada, ligeramente cauchosa
	(1)d.	A	0,05	como de caldo de carne
	(1)e.	A	0,1	sabor quemado
15.	(1)f.	A	0,05	sabor quemado, verde, graso
	(1)g.	A	0,5-1,0	sabor quemado, fenólico
	(1)h.	A	0,1	sabor quemado
	(1)h.	B	0,03	amargo, nota tostada
	(1)h.	C	0,05	gusto amargado, astringente
20.	(1)i.	A	0,01	sabor quemado, como de carne
	(1)i.	B	0,03	sabor amargo, astringente
	(1)i.	C	0,01	sabor sulfuroso de caldo
	(1)j.	A	1,0	sabor cauchoso

326503



<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
	(1)k.	B	0,08	sabor tostado
	(2)a.	A	1,0	sabor de estireno
5.	(2)b.	A	0,75	sabor amargo, tostado
	(3)a.	A	0,05	quemado, nota floral
	(3)b.	B	0,05	sulfuroso, nota terrosa
	(3)b.	C	0,13	de muez, nota mercaptánica
10.	<u>TABLA XXXI</u>			
	(1)a.	A	0,03	sabor de café
	(1)a.	B	0,04	sabor de café
	(1)a.	C	0,02	sabor sulfuroso, mercaptánico
15.	(1)b.	A	0,25	como de café, nota aliácea
	(1)c.	A	0,25	como de café
	(1)d.	A	1,0	como de ajo
	(1)e.	A	0,25	como de café
20.	(1)e.	C	0,03	sabor sulfuroso, agrio, de caramelo, de muez
	(1)f.	A	1,0	como de café, de hongo
	(1)g.	A	0,1	como de café
	(1)g.	C	0,01	sabor quemado, de cereal, de muez
	(1)h.	A	0,01	nota quemada, de cebolla, de hongo

21  
326503



<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
	(2)a.	A	0,01-0,03	de mostaza, como de cebolla
	(2)a.	B	0,004	sabor suave de café
5.	(2)a.	C	0,005	como de geranio
	(2)b.	A	0,05	como de cebolla
	(2)c.	A	0,05	como de cebolla
	(2)c.	B	0,02	astringente
	(2)c.	C	0,02	de nuez, astringente, nota amarga
10.	(2)d.	B	0,015	sabor grasoso, terroso
	(2)d.	C	0,013	sabor floral, mercaptánico
	(2)e.	B	0,002	metálico, nota tostada
	(2)e.	C	0,006	sabor de madera, amargo, de nuez
15.	(2)f.	A	0,001	quemado, de cebolla, nota de caramelo
	(3)a.	A	0,2-0,5	sabor de col
	(3)a.	C	0,067	sulfuroso, como mercaptano
	(4)a.	A	0,3	de café quemado, nota metálica
20.	(5)a.	B	0,03	metálico, nota sulfurosa
	(5)b.	B	0,06	metálico, astringente, nota terrosa



326503

TABLA XXXII

<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
	(1)a.	A	0,01	como de café
	(1)a.	C	0,007	sulfuroso, de mercaptano
5.	(1)b.	A	0,01	como de ajo
	(1)c.	A	0,1	como de café
	(1)c.	B	0,01	nota aromática
	(1)c.	C	0,005	de geranio, de mercaptano, nota de nuez
10.	(1)d.	A	0,001	sabor quemado, de poso de café, de cebolla
	(1)c.	A	0,10	sabor quemado, de cebolla
	(2)a.	A	1,0	sabor como de verduras cocidas
	(2)b.	A	1,0	sabor quemado como de café
15.	(2)c.	A	1,0	como de café

TABLA XXXIII

	(1)a.	A	5,0	fortifica el sabor amargo
20.	(1)a.	C	0,093	sabor de rosetas de maíz, de nuez, de caramelo, de cereales
	(1)b.	A	0,25	refuerza la nota quemada
	(1)c.	A	0,25	refuerza la nota fenólica
	(1)d.	C	5,0,	referza la nota quemada
	(1)d.	C	0,025	verde, ácido, de cereal, amargo, nota agria

326503



	<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>
	(1)e.	A	0,2	refuerza la nota tostada
	(1)f.	A	6,0	nota débil
	(1)g.	B	0,30	tostado, astringente, nota terrosa
5.	(1)h.	B	0,12	sabor de hongos, amargo, verde
	(1)i.	B	0,25	sabor astringente, graso, verde
	(1)j.	B	0,40	sabor astringente, tostado
	(1)k.	B	0,40	astringente, nota verde
10.	(1)l.	B	0,30	amargo, verde, nota terrosa
	(1)m.	B	0,12	nota metálica
	(1)n.	B	0,40	nota grasa amarga

TABLA XXXIV

15.	(1)a.	B	0,03	metálico, nota quemada
	(1)b.	B	0,01	metálico, terroso, nota quemada
	(1)c.	B	0,60	astringente, sulfuroso, nota verde
20.	(1)d.	B	0,03	metálico, sulfuroso, nota quemada

326503



TABLA XXXV

<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
	(1)a.	A	0,1	sabor como de café tostado
	(1)a.	B	0,1	nota tostada de poso de café
5.	(1)b.	A	2,0	sabor tostado como de carne
	(1)c.	A	0,1	sabor de col
	(1)c.	B	0,01-0,02	nota pajiza, de sabor oscuro
	(1)d.	A	0,2-0,3	sabor de col, de cebolla
	(1)e.	A	2,0	sabor como de café
10.	(1)c.	C	0,135	sulfuroso, tostado, de nuez, nota de cercal quemado
	(2)a.	A	1,0	sabor como de café
	(2)a.	C	0,135	quemado, sulfuroso, nota cauchosa
	(2)b.	C	0,5	sabor como de nabo
15.	(2)c.	A	3,0	sabor quemado
	(2)d.	A	1,0	sabor como de café
	(2)e.	A	5,0	nota sulfurosa como de hígado
	(3)a.	B	1,0	sabor terroso, sulfuroso, como de papel
20.	(3)a.	C	1,08	sabor ácido sulfuroso
	(3)b.	B	0,12	amargo, como de cacahuete
	(3)b.	C	0,135	de centeno, como de yodoformo
	(3)c.	B	0,20	de avellana, nota terrosa
	(3)c.	C	0,22	sabor quemado como de cereal
	(3)d.	B	1,9	como terroso

326503



<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
	(3)d.	C	2,96	de cereal quemado, amargo, de especias
5.	(3)e.	B	1,0	sabor correoso, floral

TABLA XXXVI

	(1)a.	A	3,0	sabor fenólico
10.	(1)b.	A	0,05	sabor fenólico, quemado
	(1)c.	A	0,01-0,05	sabor fenólico
	(1)c.	C	0,027	como de disolvente
	(1)d.	A	0,01	sabor quemado
	(1)d.	C	0,027	fenólico
15.	(1)e.	A	0,01	sabor cresólico
	(1)f.	A	0,01	sabor quemado
	(1)f.	B	0,02-0,04	sabor tostado, oscuro
	(1)g.	A	0,01	sabor fenólico
	(1)h.	A	0,02	sabor dulce, quemado
	(1)h.	B	0,04	de café, nota de poso de café
20.	(1)i.	A	0,1-0,2	sabor ligeramente quemado
	(1)j.	A	0,15	sabor de bálsamo
	(1)j.	B	0,1	nota de poso de café
	(1)k.	A	1,5	sabor de mandarina
	(1)l.	A	1,0	nota fenólica

326503



<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>
	(1)r.	A 1,0	nota fenólica
	(1)r.	A 6,0	nota fenólica
5.	(2)a.	A 1,0	sabor quemado, de café
	(2) .	B 1,0	nota saporosa de madera
	(2)b.	A 0,01	nota de poso de café
	(2)c.	A 2,0	nota fenólica
	(2)d.	A 5,0	nota fenólica
10.	(3)a.	A 0,05-0,1	sabor quemado
	(3)a.	B 0,1-0,2	sabor tostado humoso
	(3)b.	A 1,0	nota terrosa débil
	(4)a.	A 0,25-0,5	sabor humoso
	(4)a.	B 0,4	tostado, nota de poso de café
15.			

TABLA XXXVII

	(1)a.	A 5,0	sabor ligeramente verde
20.	(1)b.	A 3,0	sabor quemado, de caramelo, ligeramente nantecoso

326503<sup>21</sup>



TABLA XXXVIII

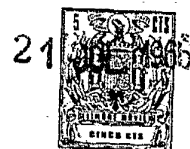
<u>Número</u>	<u>Prueba</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Caracterización organoléptica</u>	
	(1)a.	A	0,1-1,0	sabor de cebolla, de ajo
5.	(1)b.	A	0,25-0,5	sabor verde, de café quemado
	(1)b.	B	0,4	nota aromática
	(1)b.	C	0,27	nota sulfurosa
	(2)a.	A	5,0	sabor ligeramente blando
	(2)b.	A	0,25	sabor de ajo, terroso
10.	(2)b.	B	0,04	sabor tostado, de café natural
	(2)b.	C	0,027	amargo
	(2)c.	B	0,025	de hongo, como de papel
	(2)c.	C	0,405	de hongo, nota terrosa
	(3)a.	A	1,0	nota de café quemado
15.	(3)a.	C	0,625	nota mercaptánica
	(3)b.	B	0,025	verde, dulce, nota grasa
	(3)b.	C	0,027	nota terrosa de hongo
	(3)c.	A	1,0	sabor de col, de ajo
	(4)a.	A	0,1-0,2	terroso, nota de poso de café
20.	(4)b.	A	0,5	como de café
	(4)b.	C	0,42	sulfuroso, cauchoso
	(5)a.	A	1,0	de caramelo, como de cumarina
	(5)a.	B	0,5-1,0	aromático, nota fresca
	(5)a.	C	0,27	sabor de nuez, de almendras amargas



326503

- Como se ha expuesto antes, los compuestos que tienen utilidad en el concepto de este invento pueden agregarse a las substancias en cantidades variables para alterar o modificar el sabor de la substancia enmascarando o desvaneciendo los
5. sabores indeseables, reforzando o agudizando las notas saporosas o los sabores deseables o añadiendo a la substancia original un sabor enteramente nuevo y diferente. Como resulta evidente para los expertos en la materia, para lograr un sabor o una nota saporosa que se deseen pueden usarse varias de las
  10. mezclas o combinaciones de agentes saporíferos que se han descrito. Si, por ejemplo, se desea destacar cierta nota de sabor o grupo de notas de sabor presentes en una substancia tal como el café, tan solo se necesita para obtener el resultado deseado mezclar conjuntamente algunos de los agentes saporíferos descritos.
  - 15.

A continuación se exponen tres ejemplos de mezclas que se prepararon de acuerdo con el concepto del invento



326503

TABLA XXXIX

	<u>Compuesto</u>		<u>Partes en peso</u>		
	<u>Identificación</u>	<u>Nombre</u>	<u>Ej. 1</u>	<u>Ej. 2</u>	<u>Ej. 3</u>
5.	v				
	VII (1) a	2-metil-3-etil-piracina	-	40	20
	VII (1) i	2,3-dietil-piracina	-	-	0,5
	VII (1) d	2-metil-3-isopropil-piracina	5	5	7,5
10.	XVII (1) b	2-acetil-piracina	-	30	10
		2-metil-3-metiltio-piracina	2	-	2
	XXXI (1) a	acetato de furfuril-tiol	2	2	3
15.		sulfuro de furfuril-metilo	-	1	-
	XX (1) a	2-acetil-tiofeno	-	80	-
	XXXI (2) b	sulfuro de furfuril-propilo	-	3	1
	XXXVIII (2) b	2,6-dimetil-gamma-tiopirona	4	4	4
20.	XXX (1) a	2-metoxibencentiol	-	12	6
		sulfuro de 2-hidroxifenil-metilo	1	2	1,5
	XXXVI (1) i	3,4-xilenol	4	4	2

326503



1966

TABLA XXXIX (continuación)

<u>Compuesto</u>		<u>Partes en peso</u>			
<u>Identificación</u>	<u>Nombre</u>	<u>Ej. 1</u>	<u>Ej. 2</u>	<u>Ej. 3</u>	
5.	XXXVI (1) k	2-hidroxiacetofenona	-	-	5
	XXXVI (3) a	4-etil-2-metoxi-fenol	-	5	2,5
	XXXVI (1) c	4-etil-fenol	-	-	0,5
		piridina	20	30	20
	III (2) e	2-vinil-benzofurano	3	3	4
10.	XXXVI (4) a	4-vinil-1,2-dimetoxi-benceno	-	40	-
	XXVI (1) a	propionato de furfurilo	-	50	-
		furfural	-	100	-

15. Cuando se añaden a una bebida de café soluble en polvo de las que se hallan en el comercio, estas combinaciones de agentes saporíferos agregan notas de sabor que refuerzan el sabor del café soluble en el sentido del sabor del café tostado y molido que se ha infundido en una bebida de café.

20. Para demostrar el efecto modificativo o reforzante del sabor que tienen los compuestos de este invento, se preparó un material de base de la composición siguiente:

326503



1966

<u>Compuesto</u>	<u>Partes en peso</u>
3-metil-ciclohexan-1,2-diona	50
alcohol furfurílico	50
5. furfural	10
diacetilo	5
acetilmetilcarbinol	30
alcohol benéfico	100
propilenglicol	<u>755</u>
10.	1000

15. A esta base se añadieron compuestos del Grupo XXXV (compuestos de azufre piracínicos) en cantidades variables y las mezclas compuestas resultantes se utilizaron para reforzar o modificar el sabor de los siguientes productos alimenticios:

20. (a) Una solución de leche edulcorada con azúcar, a un nivel de dosificación de 10 gramos de la composición saporífera por 100 kg.
- (b) Un helado preparado, a un nivel de dosificación de 10 a 15 g de composición saporífera por 100 kg.



326503

- (c) Una mezcla de pastel blanco, a un nivel de 20 g por 100 kg de pastel acabado.
- (d) Un budin de leche, a un nivel de dosificación de 10-15 g por 100 kg.
- 5. (e) Un chocolate de leche, a un nivel de dosificación de 25 g por 100 kg.

La formulación exacta de las diversas mezclas compuestas se exponen en la Tabla XL que sigue.

10.

TABLA XL

Identificación	Compuesto	Nombre	Partes en peso					
			Ejemplos					
			4	5	6	7	8	9
15.	XXXV (2) a	2-piracínil-etil-mercaptano	100	-	-	-	50	50
	XXXV(2) b	sulfuro de 2-piracínil-etil-metilo	-	30	-	-	-	5
	XXXV (2) c	sulfuro de 2-piracínil-etil-etilo	-	-	125	-	-	20
20.	XXXV (2) d	sulfuro de 2-piracínil-etil-furfurilo	-	-	-	100	50	35
		3-metil-ciclopentan-1,2-diona	50	50	50	50	50	50
		alcohol furfurilico	50	50	50	50	50	50
		furfural	10	10	10	10	10	10

326503



TABLA XI: (continuación)

Identifi- cación	Nombre	Partes en peso					
		Ejemplos					
		4	5	6	7	8	9
5.	diacetilo	5	5	5	5	5	5
	acetilmetil-carbinol	30	30	30	30	30	30
	alcohol bencílico	100	100	100	100	100	100
	propilenglicol	655	725	630	655	655	655
10.		1000	1000	1000	1000	1000	1000

15. Todos los compuestos de los ejemplos 4 a 9 dieron una modificación del sabor de los productos alimenticios que se caracterizó organolépticamente como agregación de una nota saporífera definida de café tostado.

20. Al material de base que se ha descrito antes se añadió una serie de los compuestos del grupo VII (hidrocarburos piracínicos). Las mezclas compuestas resultantes tenían las formulaciones que aparecen en la Tabla XII que sigue.





326503

Quando se añadieron a los mismos productos alimenticios, con los mismos niveles de dosificación que se han expuesto al describir los ejemplos de la Tabla XL anterior, las mezclas de compuestos de los ejemplos 10 - 17 impartieron a los productos alimenticios una marcada nota saporosa de nuez, verde, fresca y terrosa, con una ligera nota de poso de café.

Se compusieron otras mezclas de compuestos utilizando mezclas de compuestos del grupo XXXV (compuestos de azufre piracínicos) y del grupo VII (hidrocarburos piracínicos), tal como se expone en la Tabla XIII que sigue:



326503

TABLA XLIII

	<u>Compuesto</u>		<u>Partes en peso</u>			
	<u>Identifi-</u> <u>cación</u>	<u>Nombre</u>	<u>Ejemplos</u>			
			<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>
5.	XXXV (2) a	2-piracinil-etilmercaptano	20	20	20	20
	XXXV (2) d	sulfuro de 2-piracinil-etil- -furfurilo	20	20	20	20
	VII (1) a	2-metil-3-etil-piracina	-	-	10	10
	VII (1) c	2-metil-3-propil-piracina	-	-	20	5
10.	VII (1) i	2,3-dietil-piracina (so- lución al 10%)	-	10	-	5
		3-metil-ciclopentan- -1,2-diona	50	50	50	50
		alcohol furfurílico	50	50	50	50
15.		furfural	10	10	10	10
		diacetilo	5	5	5	5
		acetilmetilcarbinol	30	30	30	30
		alcohol bencílico	100	100	100	100
		propilenglicol	715	705	685	695
20.			1000	1000	1000	1000



326503

5. Cuando se añadieron a los mismos productos alimenticios que antes y con los mismos niveles de dosificación, se halló que el sabor de los productos se modificaba hacia un sabor definido de café, con ligero toque de una nota de poso de café.

Se prepararon algunas otras mezclas de compuestos a partir de compuestos del grupo VII (hidrocarburos piracínicos), utilizando como base la mezcla siguiente:

	<u>Partes en peso</u>
10.	
3-metil-ciclopentan-1,2-diona	200
esencia de canela	10
esencia de hinojo dulce	20
15.	
esencia de anis estrellado	20
alcohol bencílico	250
propilenglicol	500
	-----
	1000
20.	

Las formulaciones exactas de estas mezclas de compuestos se exponen en la Tabla XIII que sigue:



326503

TABLA XLIII

<u>Compuesto</u>		<u>Partes en peso</u>				
5. Identificación	Nombre	Ejemplos				
		<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>
VII (1) e	2-metil-3-butil-piracina	25	-	-	-	5
VII (1) b	2-metil-3-isobutil-piracina	-	50	-	-	15
10. VII (1) f	2-metil-3-amil-piracina	-	-	100	-	20
VII (1) g	2-metil-3-hexil-piracina	-	-	-	50	15
	3-metil-ciclopentan-1,2-diona	200	200	200	200	200
	esencia de canela	10	10	10	10	10
15.	esencia de hinojo dulce	20	20	20	20	20
	esencia de anís estrellado	20	20	20	20	20
	alcohol bencílico	250	250	250	250	250
	propilenglicol	475	450	400	450	445
20.		1000	1000	1000	1000	1000

Quando se añadieron a una formulación de goma blanda y caramelo líquido, con un nivel de dosificación de 30 g por 100 kg, a una mezcla para helados, con un nivel de dosificación de 8 a 10 g por 100 kg, a una mezcla para budín de leche, con



1966

326503

un nivel de dosificación de 8 a 10 g por 100 kg, y a una formulación de caramelo duro, con un nivel de dosificación de 15 a 20 g por 100 kg, las mezclas de compuestos impartieron a los productos acabados una nota definida de sabor de anís, como de

5. regaliz.

Debe tenerse en cuenta, como apreciarán los expertos en la materia, que para muchos sabores es posible imitar el sabor natural eligiendo un número limitado de las sustancias reforzadoras del sabor que se han ejemplificado antes. El

10. aroma del café, por otra parte, es mucho más complejo que los materiales saporíferos ordinarios y puede requerir, para ser reproducido, la combinación de muchos más de los ingredientes ejemplificados.

Se comprenderá también que, aunque la modalidad preferida de este invento se dirige hacia el refuerzo o la modificación de los sabores de café, el concepto del invento tiene una aplicación mucho más amplia. Si bien algunos de los compuestos pueden estar caracterizados en términos que no se relacionan directamente con los sabores de café, estos com-

15. puestos, cuando se usan en fórmulas más complejas, pueden contribuir con notas saporíferas deseables al sabor y al aroma

20. totales.

Para resumir brevemente, este invento se refiere a un grupo de compuestos químicos que se ha comprobado son



326503

- útiles para alterar o modificar el sabor de otros materiales. Estos compuestos, llamados agentes saporíferos o modificadores del sabor, pueden usarse en cantidades muy pequeñas para reforzar el sabor natural de las sustancias a las que se añaden o
5. alterar o modificar un sabor que sea indeseable, o para impartir a una sustancia sabores o notas de sabor adicionales o diferentes. Los agentes saporíferos de este invento se usan en cantidades muy pequeñas, pero que alteran el sabor, y en todo caso en cantidades suficientes para obtener los resultados
  10. deseados. Los modificadores del sabor tienen particular importancia y utilidad para la modificación, la alteración o el refuerzo del sabor de las bebidas de café hechas a base de café soluble, y la modalidad preferida de este invento aspira a su uso en combinación con tales productos.
  15. Los agentes saporíferos de este invento pueden añadirse en cualquier etapa conveniente de la elaboración del café soluble, tal como combinar el café soluble, desecado, con una disolución deseada del agente saporífero en una solución aceptable, seguido por secado. En ciertos casos el agente
  20. deseado puede añadirse directamente a un extracto concentrado de café y la mezcla secarse para formar un producto de café soluble que contenga el agente saporífero como parte integrante. Los expertos en la materia podrán deducir otros métodos de incorporación de los agentes, métodos que, como es lógico,



326505

pueden usarse sin salirse del concepto del invento, el cual puede describirse como una composición de materia que comprende una combinación de un producto de café soluble, preparado de cualquier forma, y tanto si es líquido como sólido o concentrado como diluido, que contiene, combinada con él, una cantidad muy pequeña, pero modificadora del sabor, de un agente saporífero tal como aquí se describe.

= . =



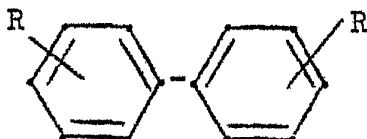
326503

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes estadounidenses seriales núms. 452.342 del 30 de Abril de 1965 y 543.069 del 18 de Abril de 1966, existiendo en ellas unidad de invención.

1. Procedimiento para modificar las propiedades saporíferas de las materias alimenticias y las bebidas, por ejemplo, los productos de café instantáneo, por incorporación a ellos de cantidades modificadoras del sabor de un agente modificador del sabor, caracterizado porque consiste en usar como agente modificador del sabor un compuesto, por lo menos, elegido en alguno de los grupos siguientes o una mezcla de compuestos elegidos en algunos de los grupos siguientes:

15. I. Compuestos difenílicos de la fórmula general:



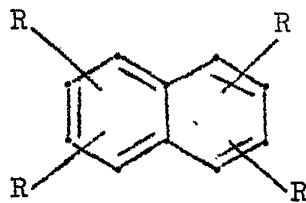


326503

en la que R es hidrógeno o un grupo alquílico, por ejemplo metilo;

II. Naftalenos sustituidos de la fórmula general:

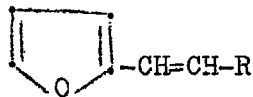
5.



10. en la que R es hidrógeno o un grupo alquílico, por ejemplo metilo o etilo, y uno por lo menos de los símbolos R es un grupo alquílico;

III. Hidrocarburos furánicos de las fórmulas generales :

15.



(1)

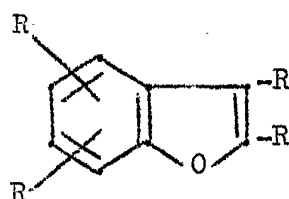
20. en la que R es hidrógeno o un grupo alquílico que contiene



326503

de 1 a 3 átomos de carbono;

5.

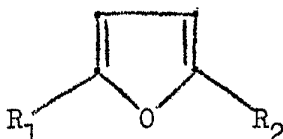


(2)

en la que R es hidrógeno o un grupo alquílico o alquénilico de 1 a 3 átomos de carbono, con tal que la suma de los átomos de carbono de los grupos sustituyentes no exceda

10.

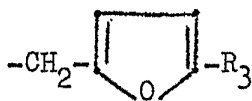
de 3; y



(3)

15.

en la que R<sub>1</sub> es hidrógeno o un grupo metílico, y R<sub>2</sub> es



20.

o



326503



5.  $R_3$  es hidrógeno o un grupo metílico, de tal modo que  $R_1$  y  $R_3$  no sean ambos hidrógeno;

IV. Hidrocarburos tiofénicos de las fórmulas generales:

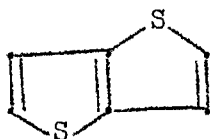
10.



(1)

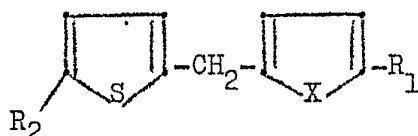
en la que  $R_1$  y  $R_2$  son hidrógeno, metilo, etilo, vinilo o propilo;

15.



(2)

20.



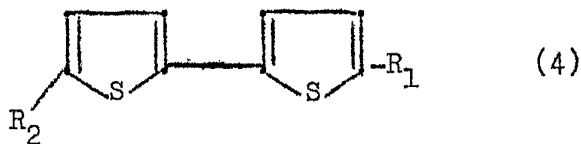
(3)



326503

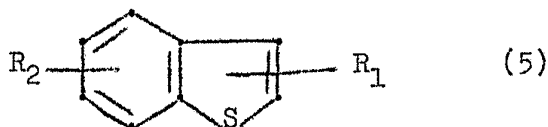
en la que  $R_1$  y  $R_2$  son hidrógeno o grupos metílicos, mientras X es oxígeno o azufre;

5.



en la que  $R_1$  y  $R_2$  son hidrógeno o grupos metílicos; y

10.



en la que  $R_1$  y  $R_2$  representan hidrógeno o grupos alquílicos;

V. Hidrocarburos pirrólicos de las fórmulas genera-

15. les:

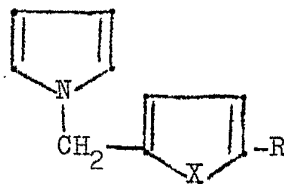




326503

en la que R es alquilo, por ejemplo etilo, amilo, isoamilo, o alfa-metil-butilo, y

5.

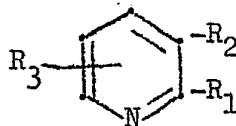


en la que X es oxígeno o azufre y R es hidrógeno o un grupo metílico, con la salvedad de que, si X representa oxígeno;

10. R es metilo;

VI. Hidrocarburos piridínicos de la fórmula general:

15.



en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son hidrógeno, alquilo, por ejemplo metilo, etilo, isobutilo; grupos alquonílicos, por ejemplo vinilo o propileno; grupos arílicos; o grupos aralquílicos;

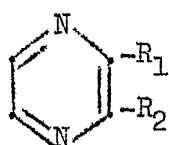
20. con tal que los símbolos  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  no sean todos hidrógeno;



326503

VII. Hidrocarburos piracínicos de las fórmulas generales:

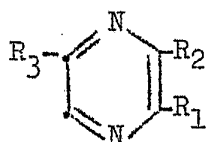
5.



(1)

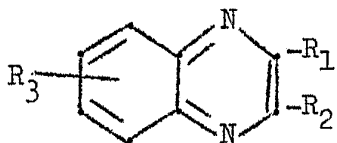
en la que  $R_1$  es hidrógeno, alquilo, 1-pirrolilo o 2-tionilo; y  $R_2$  es alquilo o alqueniilo;

10.



(2)

15. en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son grupos alquílicos con 1 a 5 átomos de carbono;



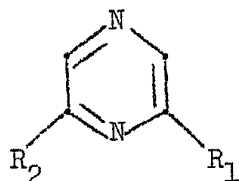
(3)



326503

en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son hidrógeno o grupos metílicos;

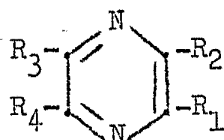
5.



(4)

en la que  $R_1$  y  $R_2$  son grupos alquílicos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono;

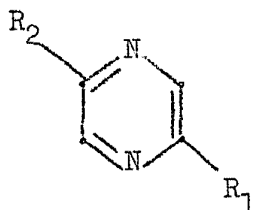
10.



(5)

15. en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son grupos alquílicos que contienen de 1 a 6 átomos de carbono; y

20.



(6)



326503

en la que  $R_1$  es metilo o etilo y  $R_2$  es alquilo o alquenilo con  $C_1$  a  $C_6$ ;

VIII. Alcoholes alifáticos y aromáticos de la fórmula general:

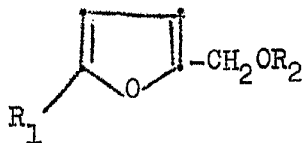


en la que

- (1)  $R_1$  es hidrógeno o un grupo alquílico, por ejemplo, metilo, etilo, propilo; y  $R_2$  es un grupo alquílico con 4 átomos de carbono por lo menos, por ejemplo, con 4 a 9 átomos de carbono; o
- (2)  $R_1$  es hidrógeno o un grupo alquílico, por ejemplo, comprendiendo de 1 a 6 átomos de carbono; y  $R_2$  es un grupo arílico, por ejemplo, fenílico; un grupo aralquílico, por ejemplo bencílico, feniletílico; fenilpropílico; o un grupo aralquenílico, por ejemplo estirílico, cinamílico;
10. 15.

IX. Eteres furánicos de la fórmula general:

20.



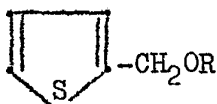


326503

en la que  $R_1$  y  $R_2$  son hidrógeno; grupos de alquilo, por ejemplo metilo, etilo; arilo, por ejemplo, fenilo, alquilfenilo; furfurilo, o alquilfurfurilo;

X. Eteres tiofénicos de la fórmula general:

5.

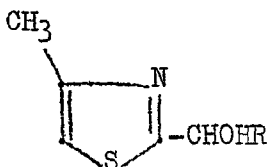


en la que R es un grupo alquílico, fenílico, alquilfenílico, furfurílico, alquilfurfurílico o tenílico;

10.

XI. Alcoholes tiazólicos de la fórmula general:

15.



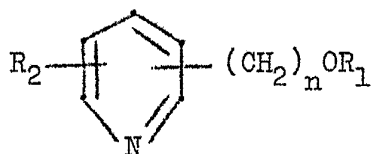
en la que R es un grupo alquílico, por ejemplo con 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo alquénico, por ejemplo, de vinilo;

20.

XII. Eteres y alcoholes piridínicos de la fórmula general



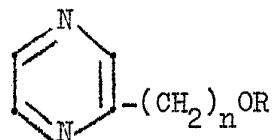
326503



5. en la que R<sub>1</sub> es hidrógeno o un grupo alcoxi, R<sub>2</sub> es hidrógeno o un grupo alquílico, y n es 0, 1 ó 2;

XIII. Eteres y alcoholes piracínicos de la fórmula general:

10.

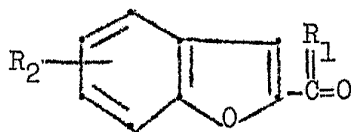


en la que R representa hidrógeno o un grupo alquílico y n

15. es 0, 1 ó 2;

XIV. Compuestos benzofuran-carbonílicos de la fórmula general:

20.

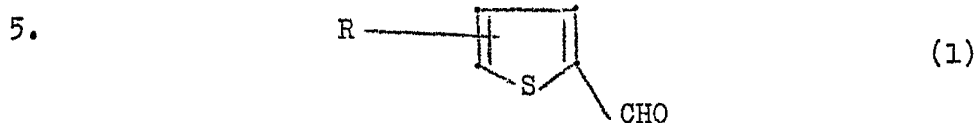




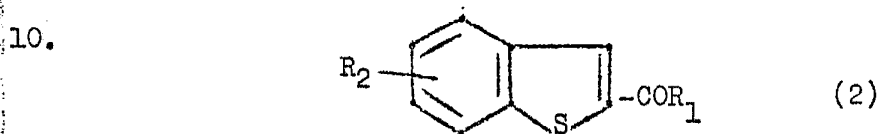
326503

en la que  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser hidrógeno o alquilo;

XV. Aldehidos tiofénicos de las fórmulas generales:

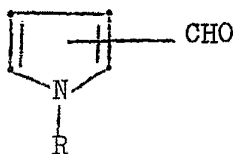


en la que R es hidrógeno, o un grupo alquílico o tenílico; y



en la que  $R_1$  y  $R_2$  representan hidrógeno o alquilo;

15. XVI. Aldehidos pirrólicos de la fórmula general:



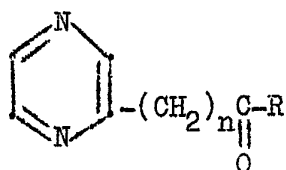
20. en la que R es un grupo alquílico, furfurílico o tenílico;



326503

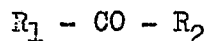
XVII. Compuestos piracín-carbonílicos de la fórmula general:

5.



en la que R es hidrógeno o un grupo alquílico y n es 0 o 1;

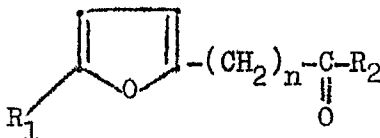
XVIII. Cetonas alifáticas y aromáticas de la fórmula general:



10. en la que  $R_1$  es un grupo alquílico con 1 a 3 átomos de carbono y  $R_2$  es un grupo alquílico con 3 a 11 átomos de carbono, o un grupo fenílico o bencílico;

XIX. Cetonas furánicas de la fórmula general:

15.

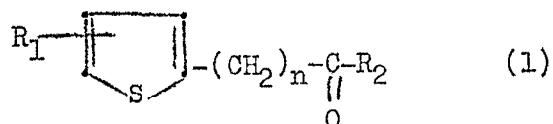


20. en la que n es 0, 1 ó 2, mientras que  $R_1$  es hidrógeno o metilo y  $R_2$  es alquilo;



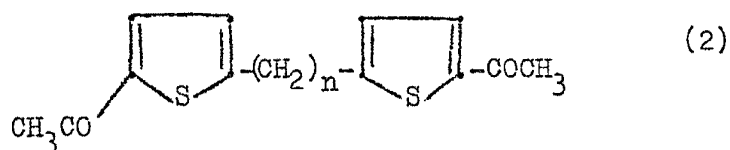
XX. Cetonas tiofénicas de las fórmulas generales:

5.



en la que n es 0 ó 1, R<sub>1</sub> es hidrógeno o alquilo y R<sub>2</sub> es alquilo; y

10.

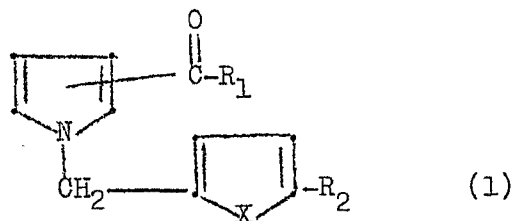


en la que n 0 ó 1;

15.

XXI. Cetonas pirrólicas de las fórmulas generales:

20.

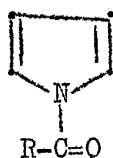




326503

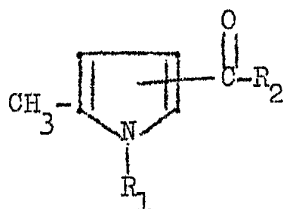
en la que X es oxígeno o azufre,  $R_1$  es un grupo alquílico,  
y  $R_2$  es hidrógeno o un grupo alquílico;

5.



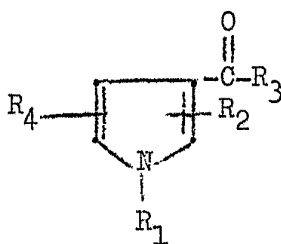
en la que R es un grupo alquílico;

10.



15. en la que  $R_1$  es hidrógeno o un grupo alquílico y  $R_2$  es un  
grupo alquílico; y

20.



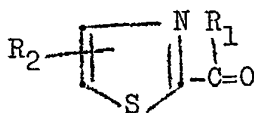


326503

en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_4$  representa hidrógeno o grupos alquílicos y  $R_3$  es un grupo alquílico;

XXII. Compuestos tiazol-carbonílicos de la fórmula general:

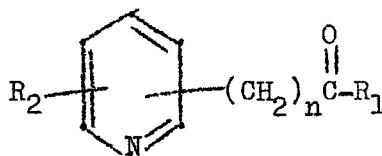
5.



en la que  $R_1$  y  $R_2$  son hidrógeno o grupos alquílicos;

XXIII. Compuestos piridin-carbonílicos de la fórmula

10. general

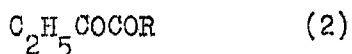


15. en la que  $R_1$  representa hidrógeno, un grupo alquílico o un grupo fenílico,  $R_2$  representa hidrógeno, un grupo alquílico o un grupo acílico y  $n$  es 0, 1 ó 2;

XXIV. Alfa-dicetonas de las fórmula generales:



326503



en las que R es un grupo alquílico o un grupo fenílico;

XXV. Alfa-dicetonas tioletínicas de la fórmula

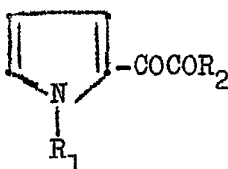
5. general:



10. en la que  $R_1$  es hidrógeno o un grupo metílico y  $R_2$  es un grupo alquílico;

XXVI. Alfa-dicetonas pirrólicas de la fórmula general:

15,

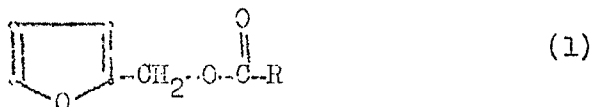


en la que  $R_1$  es hidrógeno o alquilo y  $R_2$  es alquilo;

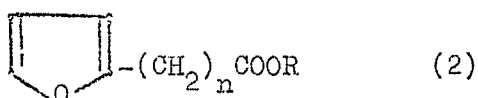
XXVII. Esteres furánicos de las fórmulas generales:



326503



5. en la que R es un grupo alquílico que comprende por lo menos 2 átomos de carbono, y

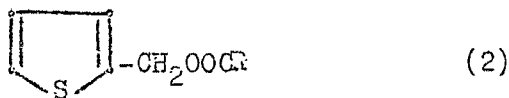


10. en la que R es un grupo alquílico o alquénilico;

XXVIII. Esteres tiofénicos de las fórmulas generales:



en la que R es alquilo o furfurilo; y



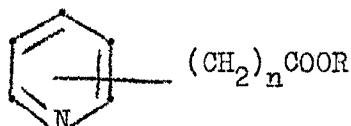


326503

en la que R es hidrógeno o alquilo;

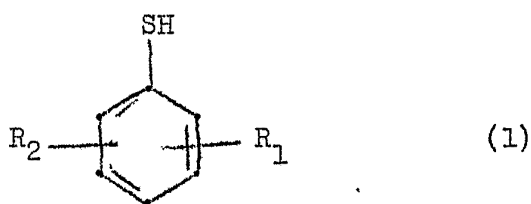
XXIX. Esteres piridínicos de la fórmula general:

5.



en la que R representa alquilo inferior y n es 0 ó 1;

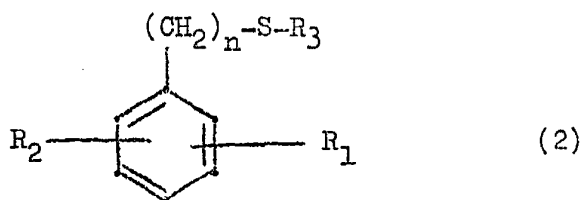
10. XXX. Compuestos de azufre aromáticos de las fórmulas generales:



15. en la que  $\text{R}_1$  representa hidrógeno, hidroxilo, alcoxilo o alquilo y  $\text{R}_2$  representa hidrógeno o alquilo;

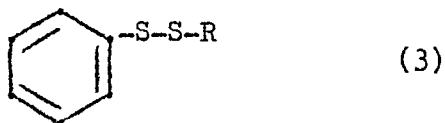


326503



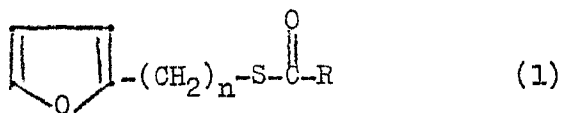
5. en la que  $R_1$  representa hidrógeno, hidroxilo, alquilo o alcoxi;  $R_2$  puede ser hidrógeno o alquilo;  $R_3$  representa alquilo o bencilo y  $n$  es 0, 1 ó 2; y

10.



en la que  $R$  representa alquilo o fenilo;

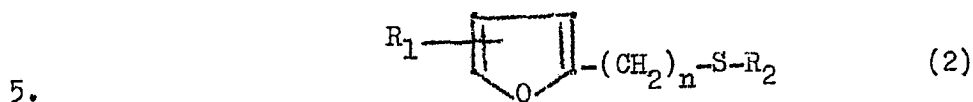
15. XXXI. Compuestos de azufre furánicos de las fórmulas generales:





326503

en la que R puede ser hidrógeno, alquilo o alquénilo y n representa 1 ó 2,



en la que  $R_1$  representa g hidrógeno o alquilo;  $R_2$  representa hidrógeno, alquilo, furfurilo o fenilo alquil-sustituido; y n representa 0, 1 ó 2, con la salvedad de que, si  $R_3$  es hidrógeno y n es 1,  $R_2$  no es metilo ni furfurilo,



en la que R es alquilo o furfurilo,

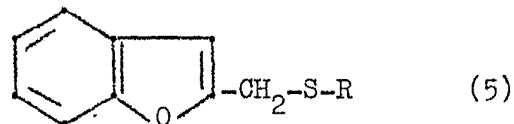


en la que  $R_1$  representa hidrógeno o alquilo y  $R_2$  representa



326503

alquilo o furfurilo; y



5. en la que <sup>R</sup> representa un grupo alquílico o acílico;

XXXII. Compuestos de azufre tiofénicos de las fórmulas generales:



en la que R representa hidrógeno, alquilo, acetilo o tenilo, y n es 1 ó 2; y



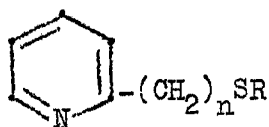


326503

en la que R representa alquilo o furfurilo;

XXXIII. Compuestos de azufre piridínicos de la fórmula general:

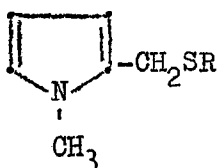
5.



en la que R representa hidrógeno, alquilo, acilo o piridilo, y n es 0 ó 1;

10.

XXXIV. Compuestos de azufre pirrólicos de la fórmula general:



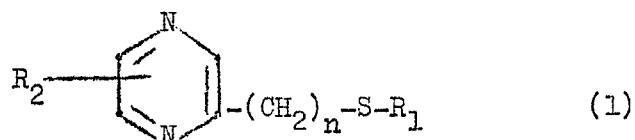
15.

en la que R representa alquilo, furfurilo o acilo;

XXXV. Compuestos de azufre piracínicos de las fórmulas generales:



326503



5. en la que n es 0, 1 ó 2, R<sub>1</sub> representa hidrógeno, alquilo, acilo o furfurilo y R<sub>2</sub> representa hidrógeno o metilo, con la salvedad de que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> no pueden ser ambos metilo, si n es 0; y

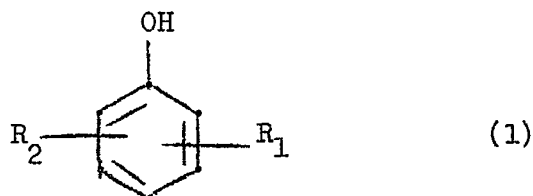
10.



15. en la que R representa hidrógeno, alquilo, furfurilo o acilo;

XXXVI. Fenoles y éteres fenólicos de las fórmulas generales:

20.

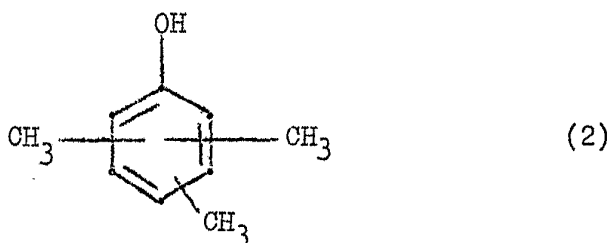




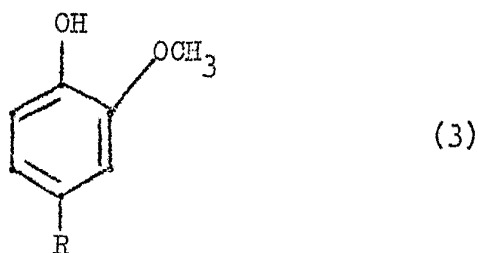
326503

en la que  $R_1$  representa alquilo o acetilo y  $R_2$  representa hidrógeno o metilo, con la salvedad de que juntos comprenden por lo menos 2 átomos de carbono;

5.

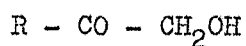


10. y



15. en la que R representa alquilo;

XXXVII. Oxoalcoholes alifáticos de la fórmula general:



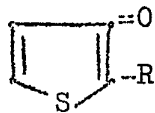


326503

en la que R representa alquilo; y

XXXVIII. Compuestos de las fórmulas generales:

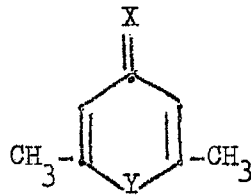
5.



(1)

en la que R representa hidrógeno, metilo o etilo;

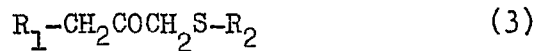
10.



(2)

en la que cada uno de los símbolos X e Y representa oxígeno o azufre;

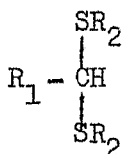
15.



en la que  $R_1$  representa hidrógeno o alquilo y  $R_2$  representa alquilo o furfurilo; y



326503



(4)

en la que  $R_1$  es alquilo y  $R_2$  representa alquilo u furfurilo.

5. 2. Procedimiento para modificar las propiedades saporíferas de las materias alimenticias y las bebidas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 195 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 de Abril de 1966

p.a.

JAIME ISERM

P. A.

Enacted: LUIS AGUIRRE