

A 904 43  
U.S. 470.055/252  
LH (SDG)



328744

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 6 de Julio de 1.966, con el número 328.744

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES, INC., entidad norteamericana, establecida en 521 West 57th Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA COMUNICAR UN SABOR Y UN AROMA A UNA COMPOSICION COMESTIBLE"

=====

La presente invención se refiere a nuevas composiciones para dar sabor a alimentos, y a procedimientos para producirlas, y más en particular se refiere a nuevos sabores de carne y nuevas composiciones que dan sabor a carne, y a los procedimientos para producirlas.

5

328744



La reproducción del sabor y aroma de carnes y productos a base de carne ha sido objeto de largas y continuadas investigaciones por los químicos especialistas en alimentos y aromas. La gran escasez de alimentos, especialmente de alimentos proteicos, en muchas partes del mundo, ha dado origen a la necesidad de utilizar fuentes de proteínas distintas de la carne, y hacer que tales proteínas sean lo más sabrosas y parecidas a la carne que se pueda. Por tanto, se necesitan urgentemente materiales para dar sabor y aroma, que imiten bien, o reproduzcan exactamente el sabor y aroma de las carnes y productos cárnicos.

Además, hay muchos alimentos que contienen carne, o a base de carne, que se distribuyen actualmente en forma de conserva, siendo ejemplos las sopas condensadas, carnes secadas, carnes secadas por congelación o liofilizadas, salsas envasadas, y similares. Estos productos contienen carne o extractos de carne, pero la fragancia y sabor son frecuentemente cambiados por las diversas operaciones de tratamiento, y sería deseable suplementar o reforzar los sabores de estos alimentos cárnicos en conserva. Una buena fuente de sabor y aroma de carne sería también muy útil como elemento de, o suplemento para, composiciones conocidas para dar sabor y aroma de carne.

La presente invención proporciona composiciones que tienen fragancia, aroma o sabor de carne, y capacidad para actuar como producto de sabor o aroma de carne, base para sabor a carne, o como refuerzo para otros materiales de fragancia de carne y sabor a carne, y un método para producir tales composiciones.

328744



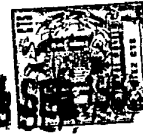
Brevemente, las composiciones de la invención son composiciones comestibles con sabor a carne, formadas mezclando con, añadiendo a, o incorporando en un alimento el producto obtenido haciendo reaccionar un compuesto que contiene azufre, tal como se describe más adelante, en presencia de un ácido carboxílico orgánico. La composición con sabor a carne se puede formar in situ, durante la cocción u otra preparación del producto alimenticio, o se puede formar parcialmente en una etapa, y hacer reaccionar hasta el fin en una etapa posterior, tal como después de su adición al producto alimenticio y durante su cocción, u otra preparación. El procedimiento de la invención comprende hacer reaccionar un compuesto que contiene azufre, en presencia de un ácido carboxílico orgánico, y añadir al alimento una cantidad suficiente del producto. La reacción del material que contiene azufre, en presencia del ácido carboxílico, se efectúa por calentamiento de los dos materiales juntos, preferiblemente en un vehículo o medio líquido de reacción adecuados.

El nuevo compuesto de fragancia y sabor de las composiciones de la invención es un material que tiene la fórmula empírica  $C_{10}H_{14}O_3S$ . Este material se produce según un procedimiento en el que se forma por reacción de ciertas sustancias de azufre, en presencia de ácidos carboxílicos orgánicos, y el material resultante se recupera y aísla.

La fig. 1 es un espectro de absorción infrarrojo del material, y

La fig. 2 es un espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) de gran resolución, de este material.

328744



Para mayor conveniencia, el material  $C_{10}H_{14}O_3S$ , tal como se define más por los dibujos adjuntos, se denominará "material de pico de carne". El material de pico de carne posee un aroma muy fuerte, intenso y puro de carne recientemente asada, tal como carne de vacuno, cerdo, pollo o jamón. Cuando se añade el material de pico de carne a otros materiales para dar sabor, o a composiciones comestibles, comunica este aroma a los materiales para dar sabor, y a los productos comestibles a los que se añaden los materiales para dar sabor.

Se ha hallado que el material de la invención es particularmente útil no sólo como fragancia de carne, sino también en la preparación de productos cárnicos que tienen sabor y aroma de carne reforzados, y para comunicar el sabor y aroma de carne a alimentos que contienen poco o nada de carne. Para preparar composiciones alimenticias completas según la invención, el material de pico de carne se puede mezclar con alimentos, en pequeñas cantidades eficaces para comunicar a la composición un sabor y/o aroma de carne asada. En la práctica, la cantidad usada puede variar en amplio intervalo, según el tipo de producto deseado, las preferencias del consumidor, y las condiciones bajo las que se añade o se usa el material. Se ha hallado que se puede comunicar a los alimentos un aroma de carne asada, perceptible y deseable, por adición de tan poco como 50 ppm (partes por millón) de la composición de pico de carne, en peso en seco. Generalmente se prefiere usar la composición en cantidades del orden de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 2000 ppm. En los niveles de uso mayores de esta cantidad superior preferida,

32874428



el aroma de carne es generalmente invariablemente intenso, y es un derroche de la composición. Todas las partes, tantos por ciento, proporciones y relaciones aquí usadas son en peso, salvo que se indique otra cosa.

5                   Se entenderá que el término composición con sabor a carne, tal como aquí se usa, significa un material que tiene sabor a carne cocida o asada, tal como carne de vacuno, cerdo, pollo o jamón, y que es capaz de comunicar sabor de carne cocida, y reforzar tales sabores a  
10 carne, en los alimentos. Los productos se caracterizan por su sabor similar al de la carne. Tienen valor de alimento, sabor o aroma por sí mismos, y se pueden usar como tales, o en la preparación de salsas, sopas y otros productos alimenticios, incluyendo alimentos que no contienen carne, para reforzar su sabor.  
15

Los compuestos que contienen azufre útiles en la práctica de la invención son el 3-acetil-3-mercaptopropanol-1, tiamina (vitamina B<sub>1</sub>), y otros materiales capaces de producir tales compuestos bajo las condiciones de  
20 reacción. Cuando se utiliza tiamina, puede estar en forma de base libre, o preferiblemente como sal de ácido. Son sales de ácido deseables las sales de ácido halogenado, preferiblemente el clorhidrato.

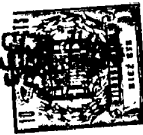
Las composiciones de la invención se preparan  
25 haciendo reaccionar los compuestos que contienen azufre, en presencia de los ácidos carboxílicos orgánicos. Aunque se cree que la explicación teórica de la reacción es que los compuestos que contienen azufre reaccionan realmente con toda o parte de la molécula de ácido, el término "en  
30 presencia de" se usa aquí para significar solamente que

328744 . 2



debe haber ácido presente. Posiblemente, el ácido podría producir también las composiciones que dan sabor provocando alguna reacción intermolecular y/o intramolecular en los propios compuestos que contienen azufre, y esta posibilidad está igualmente abarcada en el término.

Los ácidos carboxílicos orgánicos adecuados para su uso en la formación de los productos de reacción se pueden elegir de un grupo grande de tales ácidos. En general, los ácidos orgánicos preferidos tienen pesos equivalentes comprendidos entre 45 y aproximadamente 100. Entre tales ácidos carboxílicos orgánicos se incluyen los ácidos carboxílicos no sustituidos y los hidroxí- y amino-sustituidos, y preferiblemente los ácidos carboxílicos alifáticos. Se halla generalmente que los ácidos carboxílicos que son al menos parcialmente solubles en agua, y que tienen pesos equivalentes relativamente bajos, producen los sabores a carne más fuertes, y son especialmente deseables para su uso en la invención. Se pueden usar como ácido carboxílico ácidos carboxílicos alifáticos orgánicos, incluyendo ácidos monocarboxílicos tal como ácido propiónico, ácidos dicarboxílicos tales como ácido oxálico y maleico, ácidos amino-sustituidos tal como glicina, ácidos hidroxí-sustituidos tal como cítrico, y ácidos dicarboxílicos sustituidos de forma similar, tales como ácido glutámico y tartárico. Dado que la mayoría de las composiciones de la invención se usan en alimentos, se prefieren mucho los ácidos carboxílicos comestibles no tóxicos. Son ejemplos de tales ácidos muy preferidos los aminoácidos tales como glicina, prolina, valina, ácido glutámico y similares; ácidos hidroxí-sustituidos tales como



cítrico, láctico, tartárico y similares; y ácidos carboxílicos no sustituidos tales como fórmico, acético, propiónico, adípico, fumárico, crotónico, y similares. En aquellos casos en que se usen ácidos carboxílicos no comestibles, tales como el oxálico o maleico, se ha de separar de la composición para dar sabor cualquier material no comestible residual.

Se entenderá que para su uso en la invención no sólo son adecuados los ácidos carboxílicos puros y ácidos carboxílicos de pureza comercial, sino que también se pueden usar mezclas de tales ácidos. Un ejemplo de una mezcla de ácidos carboxílicos que es útil en la invención es la mezcla existente en los hidrolizados de proteínas, preferiblemente hidrolizados exentos de carbohidratos. Tales hidrolizados de proteínas proporcionan una fuente barata de mezclas de aminoácidos, y se dispone de muchos de tales hidrolizados, para su uso en el procedimiento. Entre ellos se incluyen los hidrolizados animales, de pescado y vegetales, tales como los hidrolizados vegetales obtenidos a partir de la levadura, maíz o trigo. Si se desea, el hidrolizado de proteína se puede suplementar con uno o más de los ácidos carboxílicos antes indicados.

La mezcla de reacción puede contener además otros materiales que ayudan a la reacción deseada. Un ejemplo de materiales que ayudan a la formación del sabor de carne, y perfeccionan el rendimiento del procedimiento, son ciertos compuestos auxiliares que contienen azufre. Se pueden añadir materiales auxiliares de azufre tanto orgánicos como inorgánicos, y los compuestos auxiliares de azufre pueden ser aminoácidos que contienen azufre, que

328744



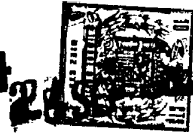
liberan sulfuro de hidrógeno bajo las condiciones de reac-  
ción, o pueden ser mercaptanos de alcohol inferior, sul-  
furos de alcohol inferior, disulfuros de alcohol infe-  
rior, el propio sulfuro de hidrógeno, o compuestos inorgá-  
5 nicos designados por la fórmula  $MS_x$ , donde M es un metal  
alcalino, un metal alcalinotérreo o amonio, y  $S_x$  es sulfu-  
ro o sulfhidrato.

Cuando se usa sulfuro de hidrógeno o un mer-  
captano de alcohol inferior, las cantidades se controlan  
10 de forma que se evite sobrepasar el aroma del producto  
con el aroma del mercaptano o sulfuro. En general, es de-  
seable usar de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1  
parte de los compuestos auxiliares de azufre, por cada  
100 partes de mezcla total, incluyendo el vehículo. Los  
15 mercaptanos y sulfuros de alcohol inferior contienen pre-  
feriblemente de 1 a 6 átomos de carbono, mientras que los  
grupos alcohol del disulfuro de alcohol inferior contie-  
nen preferiblemente de 1 a aproximadamente 3 átomos de car-  
bono.

20 Se puede usar metionina como material auxiliar  
que contiene azufre, especialmente para las composiciones  
con sabor a cerdo. Entre los compuestos auxiliares inorgá-  
nicos que contienen azufre se incluyen el sulfhidrato só-  
dico y el sulfuro sódico. En vez de los compuestos de so-  
25 dio se pueden usar los correspondientes compuestos de po-  
tasio, calcio, amonio o amonio sustituido.

Además de la cisteína y cistina, otros com-  
puestos orgánicos auxiliares de azufre, útiles en la prác-  
tica de la invención, son el metilmercaptano, propilmer-  
30 captano, sulfuro de dimetilo, disulfuro de dimetilo y sul-

328744



furo de etilo metilo.

Se pueden añadir otros materiales para reforzar o acelerar la reacción, o para proporcionar una base neutra para los sabores. Por ejemplo, se pueden añadir a la mezcla de reacción sales tales como cloruro sódico.

.5

10

15

El pH de la mezcla inicial puede variar en amplios límites, en el procedimiento, para obtener las composiciones con sabor a carne. Debido a la naturaleza de los reaccionantes, se entenderá que el pH estará normalmente comprendido dentro del intervalo ácido, y es conveniente mantener el pH a un valor comprendido entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 7,0. Se prefiere especialmente que el pH de la mezcla de reacción esté comprendido aproximadamente entre 4,5 y 5,5, ya que a menudo se obtienen los resultados óptimos a un pH de aproximadamente 4,75. El pH se puede ajustar a los valores deseados con aditivos, aunque se prefiere ajustar el pH con el material ácido que produce el producto de reacción.

20

25

30

La reacción se puede efectuar en amplio intervalo de temperatura y otras condiciones de reacción. Generalmente, se prefiere usar un medio líquido, para facilitar la reacción. El medio de reacción, o vehículo, líquido puede ser acuoso o no acuoso, tal como un material lipídico. Son ejemplos de medios de reacción no acuosos satisfactorios una grasa que puede ser un aceite hidrogenado, o una grasa natural, o mezclas tales como una combinación de grasa y harina, y también se pueden utilizar otros medios a base de lípidos. Cuando el medio de reacción es de carácter primordialmente lipídico, se usan convenientemente temperaturas comprendidas entre aproximadamente 82 y apro

328744



ximadamente 177°C.

Para los medios acuosos de reacción son deseables las temperaturas comprendidas entre aproximadamente 82 y aproximadamente 107°C, y se prefieren las temperaturas de aproximadamente 93 a aproximadamente 104°C. Con tales medios acuosos de reacción, se prefiere especialmente efectuar la reacción bajo condiciones de reflujo.

El tiempo de reacción se puede variar análogamente en un intervalo, para obtener las nuevas composiciones de la invención. En general, el tiempo dependerá de una variedad de factores, incluyendo la naturaleza de los reaccionantes, temperatura, presión, y naturaleza del medio o vehículo, si lo hay. Los tiempos están corrientemente comprendidos entre unos pocos minutos y aproximadamente 10 horas. Para un producto que se ha de emplear en una mezcla o alimento que se calienta adicionalmente antes de su consumo, se necesita solamente un ciclo de calentamiento muy corto. En tal caso, se puede usar un tiempo tan corto como 15 min. Análogamente, cuando se usa un vehículo lípido, se pueden alcanzar convenientemente mayores temperaturas, y en algunos casos se puede efectuar la reacción en cuestión de minutos. En los medios acuosos se prefiere que el tiempo esté comprendido entre aproximadamente 15 min y aproximadamente 6 horas. A menudo se consiguen las mejores propiedades de las composiciones permitiendo que envejezcan durante de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 días después del tratamiento térmico, pero tal envejecimiento no es esencial.

La proporción entre ácido carboxílico y sustancia que contiene azufre puede variar mucho. Así, se

328744

28 SEP. 1966

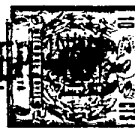
5 pueden usar cantidades de ácido carboxílico comprendidas  
entre aproximadamente la cuarta parte del peso del mate-  
rial de azufre y aproximadamente 50 veces el peso del ma-  
terial de azufre. Es deseable utilizar de aproximadamente  
10 tres cuartos a aproximadamente 40 veces más de ácido car-  
boxílico que de material de azufre, para producir la ma-  
yor intensidad de sabor por unidad de peso, y la relación  
está comprendida preferiblemente entre aproximadamente  
1:1 y aproximadamente 40:1. Se entenderá que las mayores  
15 relaciones entre ácidos carboxílicos y material de azufre  
se utilizan cuando se trata de una mezcla cruda de ácido,  
tal como la obtenida de hidrolizados de proteína. Cuando  
se utilizan ácidos carboxílicos relativamente puros, la  
relación es preferiblemente de aproximadamente 1:1 a apro-  
ximadamente 4:1.

20 Cuando se emplean medios acuosos de reacción,  
se usa deseablemente un gran exceso de agua. Se pueden  
usar cantidades variables de agua, por ejemplo desde apro-  
ximadamente una a aproximadamente 10 veces más agua que  
reaccionantes. Después del tratamiento térmico y cualquier  
envejecimiento posterior, el agua se puede evaporar, al  
menos parcialmente, para proporcionar composiciones líqui-  
das más concentradas, o se puede separar casi del todo,  
para producir composiciones comestibles sólidas.

25 Las composiciones se pueden emplear en forma  
líquida, por ejemplo como dispersiones, soluciones y emul-  
siones, o se pueden utilizar en forma de productos secos.  
El secado se puede efectuar por cualquier medio convenien-  
te, tal como secado en rodillos, secado por evaporación  
30 instantánea, secado por congelación y similares, y es par

328744

28 SEP 1954

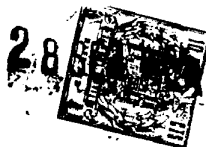


ticularmente eficaz el secado por pulverización.

El procedimiento para la producción del material de pico de carne de la invención, en una forma más purificada, se puede describir brevemente como hacer reaccionar un compuesto que contiene azufre, en presencia de un ácido carboxílico, y separar y aislar de la mezcla de reacción el material de pico de carne así formado. El producto de reacción formado por calentamiento del compuesto de azufre y los ácidos, contiene una mezcla de diversas sustancias, incluyendo el deseado material de pico de carne. Aunque el material de pico de carne se puede usar en mezcla con las otras diversas sustancias de la mezcla de reacción, se puede extraer de la mezcla de reacción la propia composición, ya sea directamente tal como se obtiene del calentamiento, o después de secado por pulverización y redisolución en agua, con un disolvente, deseablemente un hidrocarburo líquido. El isopentano es un disolvente preferido para su uso en la extracción del material de pico de carne. Después de la extracción, el hidrocarburo se separa por métodos usuales, por ejemplo por destilación, y preferiblemente por destilación a vacío.

El material de pico de carne se aísla del extracto de la mezcla de reacción por cromatografía gas-líquido. El material de pico de carne de la invención presenta el espectro infrarrojo que se muestra en la fig. 1. El espectro de la fig. 1 se obtiene con un espectrofotómetro Beckman modelo I.R. 4, con una longitud de la trayectoria igual a 0,1 mm, con un prisma de NaCl, en una solución al 2% en disulfuro de carbono, con aire como referencia. El espectrograma muestra la característica absorción del car

328744



bonilo a  $5,64 \mu$ , y la absorción del éter a  $9,08$ ,  $9,45$  y  $10,7 \mu$ .

5 En la fig. 2 se muestra el espectro RMN del material de pico de carne, obtenido con un espectrómetro Varian Associates HA-100, de 100 megaciclos. Se trabaja con una solución al 10% del material en cloroformo deute-  
10 rado como disolvente, a temperatura de  $35^{\circ}\text{C}$  y con tiempo de barrido de 250 seg, con una anchura de barrido de 50 cps. La fuerza del campo de frecuencia del oscilador manual es igual a  $0,07$  miligauss, y la fuerza del campo de frecuencia de barrido es igual a  $0,3$  miligauss.

15 La Tabla 1 es una representación de las intensidades relativas de los picos importantes de un espectrograma de masa del material de pico de carne, obtenido en un espectrómetro de masa de Consolidated Electrody-  
20 namics, modelo 103C, con temperatura de entrada de  $150^{\circ}\text{C}$ , corriente magnética de  $370$  ma, corriente iónica de  $50$  ma, y potencial iónico de  $70$  v. Las intensidades se calculan en relación con la relación masa/carga  $43$  (m/c), igual al 100%.

25 La Tabla 2 es una representación de los picos m/c obtenidos en un espectrograma de masas, de examen magnético, de gran resolución, preparado con un espectrómetro de masas modelo MS9, fabricado por Associated Electric Industries. Se trabaja con la muestra a una temperatura de entrada del gas igual a  $80^{\circ}\text{C}$ , temperatura de la fuente igual a  $120^{\circ}\text{C}$ , potencial de aceleración de  $8$  kV, y potencial iónico de  $70$  ev.

328744



Tabla 1

	Relación m/c	Intensidad relativa, %	Relación m/c	Intensidad relati- va, %
5	26	6,1	81	3,3
	27	32,6	83	3,1
	29	14,2	84	3,6
	30	1,5	85	3,9
	31	5,4	91	2,3
10	39	17,8	93	4,9
	41	16,1	97	12,2
	42	5,4	98	20,9
	43	100,0	99	97,0
	45	26,0	100	7,5
15	46	2,8	101	5,3
	47	5,6	111	93,0
	51	3,8	112	7,4
	53	8,9	113	6,3
	55	14,1	116	4,0
20	57	3,8	125	17,6
	58	5,7	127	5,5
	59	8,3	128	2,7
	61	2,7	143	2,3
	65	8,4	171	1,4
25	67	3,5	186	0,7
	69	2,7	214	2,5
	71	7,8	215	0,3
	73	4,9	216	0,16
	77	4,8		
30	79	6,4		

Tabla 2

m/c	Hallado	Calculado para	Comprobación	Comparado frente a
214	214,06598	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> S (214,06636)	-1,8 ppm.	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (208)
186	186,07215	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S (186,07145)	+3,4	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O (180)
171	171,04709	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> S (171,04793)	-4,9	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> O (180)
143	143,05378	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> OS (143,05302)	+5,3	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> (152)
126	126,05067	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> S (126,05028)	+3,1	143,05378
111	111,02772	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> S (111,02680)	+8,3	126,05067
99	99,02650	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> S (99,02680)	-3,0	111,02772
178 <sup>⊕</sup>	178,07852	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (178,07825)	+1,5	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O (180)

⊕ Comprobación: antraceno frente a antraquinona

328744



328744



Ejemplo 1

Una mezcla de 8,8 g de clorhidrato de cisteína, 8,8 g. de clorhidrato de tiamina y 309,4 g de hidrolizado de proteínas vegetales, exento de carbohidratos, se lleva a un peso normalizado de 1000 g, por adición de agua, y se ajusta a un pH de 4,75, con ácido o base, según sea necesario. Luego se hierve la mezcla bajo condiciones de reflujo, a temperatura ambiente, durante 4 horas, y se deja enfriar. La mezcla de reacción así obtenida tiene buena calidad de sabor a carne asada.

Para un material que se vaya a emplear en un alimento que sea calentado luego en retorta, este tiempo de 4 horas, de este ejemplo, se puede reducir a 15 min.

Si se desea un producto sólido, se añaden 15 partes de goma arábica a una cierta cantidad del producto líquido de reacción del Ejemplo 1, que contiene 85 partes de sólidos, y la mezcla que contiene goma arábica se seca por pulverización, obteniendo un material sólido seco que tiene buena calidad de sabor a carne asada.

Si se desea el "material de pico de carne", la mezcla de reacción enfriada se somete a extracción con 10 porciones de 25 ml de isopentano, en un embudo separador, y el isopentano se evapora bajo nitrógeno, produciendo un extracto que contiene pequeñas cantidades del disolvente. Este método de extracción se repite varias veces, y se combinan los extractos resultantes.

El material de pico de carne se aísla de este extracto por cromatografía gas-líquido, usando una unidad F & M modelo 300 GLC, fabricada por F & M Company, Avondale, Pa. El material de pico de carne tiene un  $I_E$  de 16,51, en



una columna de acero inoxidable de 2,4 m por 6,4 mm, re-  
llena de ladrillo de horno de 250 a 177 micras, que conte-  
nía 20% de polietilénglicol Carbowax 20M, que tiene un pe-  
so molecular de 15.000-20.000 (fabricado por Union Carbide  
5 and Carbon, New York, N.Y.), y un  $I_E$  de 11,48 en una co-  
lumna de acero inoxidable, de 2,4 m por 6,4 mm, rellena de  
tierra de diatomeas Chromosorb W, de 250 a 177 micras,  
que contenía 25% de dimetilpolisiloxano de gran viscosi-  
dad, Silicone SE 30 (fabricado por General Electric Compa-  
10 ny, Schenectady, N.Y.), programándose ambas columnas de  
75 a 250°C, a velocidad de 2,3°C por min, con un caudal  
de helio de 80 ml/min.

El  $I_E$  se calcula según el método expuesto por  
E. Kovate en Helvetica Chimica Acta, 41, 1915 (1958), con  
15 las modificaciones de H. Van Den Dool y P. DeG. Kratz, en  
Journal of Chromatography, 11, 463 (1963)

Este material de pico de carne tiene el espec-  
tro infrarrojo que se muestra en la fig. 1, el espectro  
RMN que se muestra en la fig. 2, y las intensidades m/c  
20 relativas, a baja resolución, que se muestran en la Tabla  
1, y a gran resolución las que se muestran en la Tabla 2.  
El análisis elemental calculado para  $C_{10}H_{14}O_3S$  es: C, 56,0;  
H, 6,6; S, 15%. Hallado: C, 56,34; H, 6,64; S, 15,28%.

Este material de pico de carne así obtenido,  
25 es un sólido blanco con fuerte aroma de carne asada. El  
punto de fusión, según se determina en un aparato Hoover-  
-Thomas de punto de fusión, es de 113,0 - 116,6°C. El ren-  
dimiento obtenido es de aproximadamente 5 mg.

Aunque el anterior ejemplo se efectuó utili-  
30 zando una mezcla de cisteína, tiamina e hidrolizado de pro

328744 28 SEP 1966

teína, se entenderá que el material de pico de carne que  
tiene las anteriores características y aroma, se puede  
preparar haciendo reaccionar tiamina en presencia de áci  
do glutámico, glutárico, láctico, succínico, acético, pro  
5 piónico y tartárico, así como glicina; y 3-acetil-3-tio-  
propanol-1 en presencia de los ácidos anteriores; seguido  
por separación cromatográfica, como se ha descrito antes.

En las tablas 3 a 5 se presentan experimentos  
similares. Los productos de reacción crudos fueron útiles  
10 como materiales para dar sabor, o se puede aislar y usar  
el material de pico de carne.

328744



Tabla 2

328744

Clorhidrato de tiamina (8,8 m); siguiendo el método del Ejemplo 1

Material de pico  
de carne aislado

Acido carboxílico:cantidad	Compuesto auxiliar de azufre:cantidad	Sabor	Material de pico de carne aislado
Hidrolizado de proteínas vegetales exento de car- bohidratos: 509,4 g	Sulfuro sódico: 4,4 g	Buena a carne asada	Si
Idem	Metionina: 8,5 g	" " "	Si
Idem	Ninguno	" " "	Si
Idem	Etilmercaptano: 0,034	Buena a carne asada, casi tan buena como el del Ejemplo 1	No
Idem	H <sub>2</sub> S: 50 microgramos	" " " " " " "	"
Idem	Sulfuro de etilo: 0,051 g	" " " " " " "	"
Idem	Disulfuro de metilo: 0,026 g	" " " " " " "	"
Acido aspártico: 7,2 g	Sulfuro sódico: 4,4 g	Carne asada	Si
Acido glutámico: 36,8 g	Idem	" "	Si
Prolina: 5,5 g	Idem	" "	Si
Hidrolizado de proteínas vegetales exento de car- bohidratos: 509,4 g	Etilmercaptano: 5,7 g (1)	" "	Si
Idem	Burbeo de H <sub>2</sub> S durante la reacción (1)	Buena a carne asada	

(1) El exceso de sulfuro de hidrógeno o etilmercaptano se separa por barrido con nitrógeno después de la reacción.

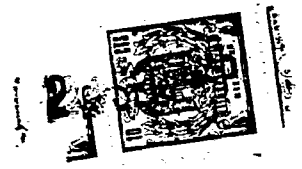
# 328744

Tabla 3

Clorhidrato de tiamina (8,8 g); siguiendo el mét

<u>Acido carboxílico:cantidad</u>	<u>Compuesto auxiliar de azufre:cantidad</u>	
Hidrolizado de proteínas vegetales exento de car- bohidratos: 309,4 g	Sulfuro sódico: 4,4 g	Bueno a c
Idem	Metionina: 8,5 g	" "
Idem	Ninguno	" "
Idem	Etilmercaptano: 0,034	Bueno a c
Idem	H <sub>2</sub> S: 50 microgramos	" "
Idem	Sulfuro de etilo: 0,051 g	" "
Idem	Disulfuro de metilo: 0,026 g	" "
Acido aspártico: 7,2 g	Sulfuro sódico: 4,4 g	Carne asa
Acido glutámico: 36,8 g	Idem	" "
Prolina: 5,5 g	Idem	" "
Hidrolizado de proteínas vegetales exento de car- bohidratos: 309,4 g	Etilmercaptano: 3,7 g (1)	" "
Idem	Burbujeo de H <sub>2</sub> S durante la reacción (1)	Bueno a c

(1) El exceso de sulfuro de hidrógeno o etilmercaptano se separa por ba:



328744

siendo el método del Ejemplo 1

Sabor

Material de pico  
de carne aislado

Bueno a carne asada	Si
" " " "	Si
" " " "	Si
Bueno a carne asada, casi tan bueno como el del Ejemplo 1	No
" " " " " " " " " " " "	
" " " " " " " " " " " "	No
" " " " " " " " " " " "	No
Carne asada	Si
" "	Si
" "	Si
" "	Si

) Bueno a carne asada

separa por barrido con nitrógeno después de la reacción.

328744



Tabla 4

## Método del Ejemplo 1 (1)

## Clorhidrato de tiamina (8,8 g) más 100 g de cloruro sódico

Acido carboxílico	Cantidad, g	Sabor
Acido glutámico (2)	36,8	Sabor a carne
Acido glutámico	36,8	Buen sabor de asado cárnico
Acido glutámico (3)	36,8	" " " "
Acido glutárico	11	Buen sabor a carne asada
Acido cítrico	20	Sabor a carne asada
Acido láctico	20	" " " "
Glicina	20	" " " "
Valina	20	" " " "
Acido alfa-aminobutírico	4,8	" " " "
Acido glutámico	20	Buen sabor a carne asada
Acido adípico	20	" " " "
Acido succínico	20	" " " "
Acido glutárico	20	" " " "

- (1) En todos los experimentos se ensaya el sabor del producto de reacción crudo, con los resultados indicados. Además, se aisló de cada producto de reacción el material de pico de carne.
- (2) En este ejemplo se usaron 5 g de 3-acetil-3-mercaptopropanol-1, en vez de 8,8 g de clorhidrato de tiamina
- (3) Se ajusta el pH a 5,69.

Tabla 5

Método del Ejemplo 1

Clorhidrato de tiamina (8,8 g) más 100 g de cloruro sódico más 4,4 g de sulfuro sódico

El material de pico de carne se aisló en todos los casos

Acido carboxílico: cantidad

Acido glutámico: 36,8 g (1)

Acido glutárico: 20 g (2)

Acido láctico: 20 g (3)

Acido succínico: 20 g (2)

Acido acético: 20 g

Acido propiónico: 20 g

Acido oxálico: 20 g

Acido malónico: 20 g

Acido tartárico: 20 g (4)

Glicina: 20 g (5)

Bueno a carne asada

" " " " (más intenso que el del producto hecho sin sulfuro sódico)

" " " "

" " " "

Bueno a carne asada

Carne asada

Bueno a carne asada (se separó el exceso de ácido oxálico)

Buen sabor a carne

Sabor a carne (más intenso que el del producto hecho sin sulfuro sódico)

" " " "

328744





- (1) No hubo diferencia de rendimiento de producto cuando la reacción se efectuó con exclusión de oxígeno, trabajando bajo capa de nitrógeno.
- 5 (2) Cuando se compara con los mismos productos de reacción, hechos sin adición de sulfuro sódico, se halla que este ejemplo produce un rendimiento de material de pico de carne que es aproximadamente 7 veces mayor que el obtenido en ausencia de sulfuro.
- 10 (3) Se halla que en este ejemplo se obtiene 10 veces más de material de pico de carne que en la misma reacción sin sulfuro sódico.
- (4) El material de pico de carne que se obtiene es 30 veces más que cuando se usa ácido tartárico en ausencia de sulfuro sódico.
- 15 (5) Se obtiene un rendimiento de material de pico de carne mucho mayor que cuando se hace reaccionar glicina en ausencia de sulfuro sódico.

#### Ejemplo 2

20 Una mezcla de 8,8 g de clorhidrato de cisteína, 8,8 g de clorhidrato de tiamina, 309,4 g de hidrolizado de proteínas vegetales exento de carbohidratos, y 100 g de dextrosa, se lleva al peso normalizado, se ajusta el pH, y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1. Se obtiene

25 un sabor a carne asada, y el material de pico de carne se aísla como en el Ejemplo 1.

#### Ejemplo 3

30 Se prepara una mezcla combinando 3,8 g de solución metanólica al 40% de 3-acetil-3-mercaptopropanol-1 con 20 g de ácido acético, 100 g de cloruro sódico y 4,4 g

328744



de sulfuro sódico. Se añade el agua suficiente para llevar a 1000 g la masa total, y se ajusta el pH a 4,75. Se hace reaccionar la mezcla, por ebullición bajo condiciones de reflujo durante 4 horas. Se obtiene un producto  
5 que tiene buen sabor a carne asada. Antes de su uso en alimentos o con alimentos, se separa el metanol. En un método alternativo preferible, se usa una solución etanólica del acetilmercaptopropanol. El material de pico de carne se puede aislar como en el Ejemplo.

10 En la Tabla 6 se presentan otros ejemplos similares.

Tabla 6

Método del Ejemplo 2

2-acetil-3-mercaptopropanol-1

Acido carboxílico: cantidad	Cloruro sódico	Compuesto auxiliar de azufre: cantidad	Sabor	Material de pico de carne aislado
Acido acético: 20 g	100 g	Sulfuro sódico: 4,4 g	Bueno a carne asada	Si
Acido fórmico: 20 g	100 g	Sulfuro sódico: 4,4 g	" "	Si
Acido acético: 20 g	100 g	" "	" "	Si
Hidrolizado de proteínas exento de carbohidra- tos: 309,4 g	100 g	Clorhidrato de cis- teína: 8,8 g	" "	Si
Acido fumárico: 20 g (1)	100 g	Sulfuro sódico: 4,4 g	" "	Si

(1) También se pueden usar con buenos resultados otros ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido maleico y crotonico.



328744

328744

Ejemplo 4

Los siguientes ingredientes se tratan a refluj  
 jo durante 4 horas, se envejecen durante 3 días, y se se-  
 can por pulverización, produciendo un producto sólido que  
 5 tiene sabor a carne de vacuno. Antes de secar se añade la  
 goma arábiga suficiente para proporcionar una composición  
 que contenga 0,5 partes de goma arábiga y 1 parte de sól  
 dos que dan sabor.

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
10	Clorhidrato de L-cisteína	1,32
	Hidrolizado de proteínas vegetales	
	exento de carbohidratos	44,05
	Clorhidrato de tiamina	1,32
	Beta-alanina	0,50
15	Agua	53,31

Luego se envejece el producto de reacción durante 3 días,  
 tras lo cual se aísla, como en el Ejemplo 1, el material  
 de pico de carne, que tiene las características de espec-  
 tro infrarrojo, RMN y de masas que se han indicado antes.

20

Ejemplo 5

Los siguientes ingredientes se tratan a reflujo duran  
 te 4 horas:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
25	Clorhidrato de L-cisteína	0,88
	Hidrolizado de proteínas vegetales	
	exento de carbohidratos	30,94
	Clorhidrato de tiamina	0,88
	Agua	67,30
30	Luego se envejece la mezcla resultante durante 3 días, y	

328744



se seca y se seca una parte alícuota. Basado en el peso del sólido seco obtenido, se añade a la tanda la goma arábiga suficiente para proporcionar una composición que contenga 1 parte en peso de goma arábiga. La composición se  
 5 seca por pulverización, produciendo un producto con sabor a carne de vacuno.

#### Ejemplo 6

Los siguientes ingredientes se tratan a refluj  
 10 jo durante 3 horas:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
	Clorhidrato de L-cisteína	5,44
	Clorhidrato de tiamina	5,06
	Hidrolizado de proteínas vegetales	
15	exento de carbohidratos	15,19
	Agua	50,05
	Acido palmítico	0,55
	Acido glutámico	0,55
	Cloruro potásico	0,44
20	Fosfato monopotásico	0,35
	Fosfato monoamónico	2,11
	Acido fosfórico	0,30
	Lactato cálcico	0,18

Se enfría la mezcla y se añaden 20,00 partes de alcohol.  
 25 El producto líquido así obtenido tiene un sabor intenso a carne de vacuno.

#### Ejemplo 7

Se prepara una formulación de pastilla para  
 30 sopa de carne de vacuno, que contiene los ingredientes re

328744



lacionados, en las cantidades indicadas:

	<u>Ingrediente</u>	<u>gramos/unidad</u>
	Sal	1,30
5	Sabor del Ejemplo 5, secado por pulverización	0,50
	Gelatina (180 calidad superior)	0,40
	Glutamato monosódico	0,20
	Colorante marrón	0,01
	Polvo de ajo	0,04
10	Pimienta molida	0,01

Cada cubito para sopa pesará de 4 a 5 g. Se usa un cubito con 170 g de agua hirviendo.

Ejemplo 8

15 Se prepara una salsa de carne de vacuno, formulando una composición para dar sabor a la salsa, con los ingredientes y en las cantidades que se indican.

	<u>Ingrediente</u>	<u>gramos/unidad</u>
	Almidón de maíz	10,50
20	Producto del Ejemplo 5, secado por pulverización	3,00
	Color de caramelo	0,30
	Polvo de ajo	0,05
	Pimienta blanca	0,05
25	Sal	1,92
	Glutamato monosódico	0,20

30 Se añaden 230 g de agua a una unidad del concentrado de sabor para salsa, y la mezcla se agita concienzudamente, dispersando los ingredientes, se lleva a ebullición, se hierve a fuego lento durante 1 min, y se sirve. Esta sal-

32874424



sa "sin carne" muestra un excelente sabor a carne de vacuno.

#### Ejemplo 9

5 Se prepara una sopa añadiendo 625 g de agua a la receta indicada en el Ejemplo 1 para la salsa.

#### Ejemplo 10

10 A partir de una variedad de sabores, se prepara una composición de agitación, para reforzar el sabor de carnes. Una composición en polvo para reforzar un sabor a jamón se prepara con:

	<u>Ingrediente</u>	<u>% en la composición</u>
	Espicias de jamón	2,5
15	Glutamato monosódico, finamente molido	2,5
	Sal, finamente molida	55,0
	Sabor del Ejemplo 5, secado por pulverización	40,0

20

#### Ejemplo 11

Se prepara una sopa de fideos, de carne de vacuno, mezclando:

	<u>Ingrediente</u>	<u>gramos/unidad</u>
25	Sal	5,0
	Sabor del Ejemplo 5, secado por pulverización	3,00
	Gelatina (180 calidad superior)	1,00
	Glutamato monosódico	0,40
	Color de caramelo	0,40
30	Polvo de ajo	0,10
	Pimienta blanca, molida	0,06
	Trozos de vegetales diversos	36,00

328744



Se añaden tres tazas de agua a la mezcla anterior, y la mezcla se lleva a ebullición total, se hace hervir a fuego lento durante 5 min, y luego está lista para ser servida.

5                    Por la exposición y ejemplos anteriores, se apreciará que los productos de reacción de la invención se pueden usar para comunicar un sabor análogo al de la carne a composiciones que no tienen carne, y se puede usar para reforzar el sabor de las composiciones que con-

10                    tienen carne. Las composiciones de la invención se pueden incorporar en alimentos tales como sopas y mezclas para sopa, platos a la cazuela, vegetales enlatados y congelados, alimentos para animales y animales caseros, salsas, jugos, estofados, productos que imitan a la carne, produc-

15                    tos de carne para extender y para mojar, productos de confitería, y sustitutos de extractos de carne, y similares. En estas aplicaciones, la composición de sabor de la invención se puede usar sola, y frecuentemente se combina con otros ingredientes o constituyentes aditivos de alimentos,

20                    para comunicar características especiales. Entre tales ingredientes se incluyen soportes, espesantes, condimentos, especias, agentes de encapsulación, vehículos, agentes colorantes, materiales para dar sabor, intensificadores del sabor, y similares. Por ejemplo, las composiciones de la

25                    invención se pueden mezclar con otros constituyentes de aditivos de alimentos, tales como alginatos, conjunto de especias, ácido ascórbico, albahaca, extracto de pimiento, clavos, eugenol, aceite de cebolla, extracto de orégano, ácido piroleñoso, aceite de salvia, citrato sódico, tomillo y similares.

30

328744



Los vehículos son útiles para extender el sabor de las composiciones, cuando se utilizan en formas secas. Tales vehículos no afectan apreciablemente a la calidad del sabor, pero frecuentemente estabilizan la composición y aumentan su duración en almacenamiento. Para este fin son útiles los sacáridos tales como la goma arábica, así como las mezclas de sales y carbohidratos adecuados, tales como karaya, tragacanto, carboximetilcelulosa, y similares.

Para preparar composiciones según la invención, el producto de reacción (con o sin aislamiento del material de pico de carne) se mezcla con el alimento, en pequeñas cantidades eficaces para comunicar a las composiciones sabor y aroma de carne asada. En la práctica, la cantidad de producto de reacción usado estará comprendida en un intervalo amplio, según el tipo de producto deseado, las preferencias individuales del consumidor, y las condiciones bajo las que se ha de añadir o usar el producto de reacción con el alimento. En general, es deseable usar de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 20%, en peso, en seco, del producto, en la composición acabada. En muchos usos se prefiere que el producto de reacción comprenda de aproximadamente 5 a aproximadamente 10% de la composición.

El material de pico de carne se puede aislar, y se puede seguir usando, si se desea, en mezcla con los otros productos de la reacción de los compuestos que contienen azufre en presencia de materiales ácidos. También se puede utilizar el material de pico de carne en una forma parcialmente purificada, producida, por ejemplo, sometiendo la mezcla de productos de reacción a extracción

328744



5 con un disolvente apropiado, tal como un hidrocarburo ali-  
fático. Independientemente de que el material de la inven-  
ción se añada a un alimento en forma pura, en mezcla con  
otros productos de reacción, o en mezcla con otros consti-  
tuyentes de una composición para dar sabor, comunicará al  
alimento un sabor a carne guisada o asada.

10 La presente solicitud que corresponde a la  
presentada en los Estados Unidos de América, el 7 de Julio  
de 1.965, bajo el número 470.055 y 7 de Julio de 1.965,  
número 470.252 parcial, se acoge a los beneficios del ar-  
tículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15 Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-  
te de Invención en España, por VEINTE años, son los si-  
guientes:

20 1.- Un procedimiento para comunicar un sabor  
y un aroma a una composición comestible, caracterizado  
por asociar con dicha composición un material que tiene la  
fórmula empírica  $C_{10}H_{14}O_3S$ , el espectro de absorción in-  
frarrojo mostrado en la figura 1, el espectro de resonan-  
cia magnético nuclear de alta resolución mostrado en la  
figura 2, y las intensidades masa/carga relativas mostra-  
das en las Tablas 1 y 2.

24 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reinvin

328744



5      dicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho material es preparado haciendo reaccionar 3-acetil-3-mercapto-  
-propanol-1 o tiamina en presencia de un ácido carboxílico orgánico y luego, si se desea, aislando el material de la  
mezcla de reacción.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 2, caracterizado por el hecho de que dicho ácido es un ácido carboxílico no tóxico comestible.

10      4.- Un procedimiento de acuerdo con las reivin-  
dicaciones 2 ó 3, caracterizado por el hecho de que dicho ácido tiene un peso equivalente del orden de 45 a 100.

15      5.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera  
de las reivindicaciones precedentes 2 a 4, caracterizado por el hecho de que dicho ácido es un ácido carboxílico  
alifático.

20      6.- Un procedimiento de acuerdo con cualquier  
de las reivindicaciones precedentes 2 a 5, caracteriza-  
do por el hecho de que dicho ácido es un ácido alifático no sustituido, un ácido alifático amino-sustituido, un  
ácido alifático hidroxil-sustituido, o un hidrolizado de  
proteína.

25      7.- Un procedimiento de acuerdo con cualquier  
de las reivindicaciones precedentes 2 a 6, caracteriza-  
do por el hecho de que dicho ácido es ácido glutámico,  
ácido acético, ácido láctico o ácido tartárico.

8.- Un procedimiento de acuerdo con cualquier  
de las reivindicaciones precedentes 2 a 7, caracteriza-  
do por el hecho de que dicha reacción es efectuada calen-  
tando a un margen de temperatura de 82°C a 177°C.

30      9.- Un procedimiento de acuerdo con cualquier

328744



ra de las reivindicaciones precedentes 2 a 8, caracteriza  
do por el hecho de que está también presente durante la  
reacción un material auxiliar que contiene azufre que es  
un aminoácido que contiene azufre, que libera sulfuro de  
5 hidrógeno o metilmercaptano, bajo las condiciones de reac  
ción, un mercaptano de alcohol inferior, un sulfuro de  
alcohol inferior, un disulfuro de alcohol inferior, sul  
furo de hidrógeno, o un compuesto de la fórmula  $MS_x$  en  
donde M es un metal alcalino, metal alcalino térreo o amo  
10 nio y  $S_x$  es sulfuro o sulfhidrato.

10.- Un procedimiento para comunicar un sabor  
y un aroma a una composición comestible.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que  
antecede, representado en el dibujo que se acompaña y pa  
15 ra los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

28 SEP 1966

Alberto de Elzabete  
Por Fidei

G.D.S.

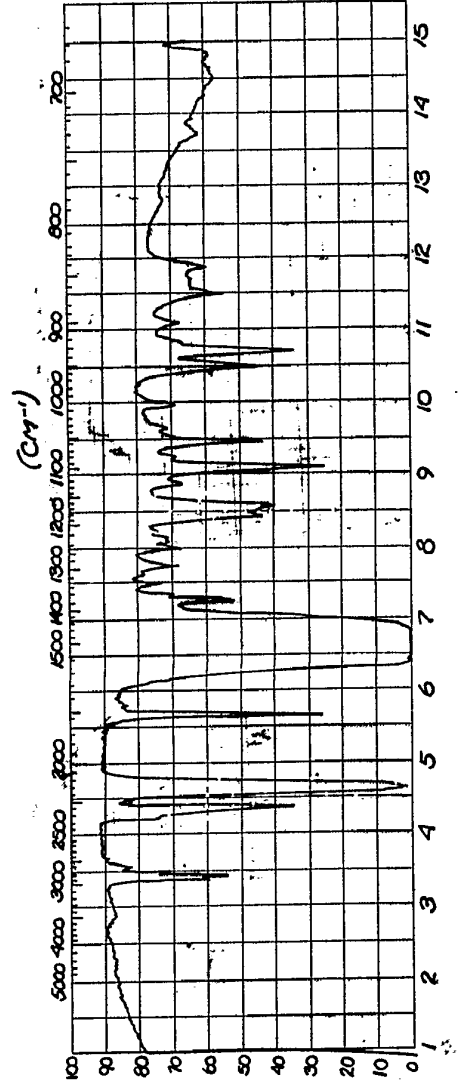
328744

SPARK

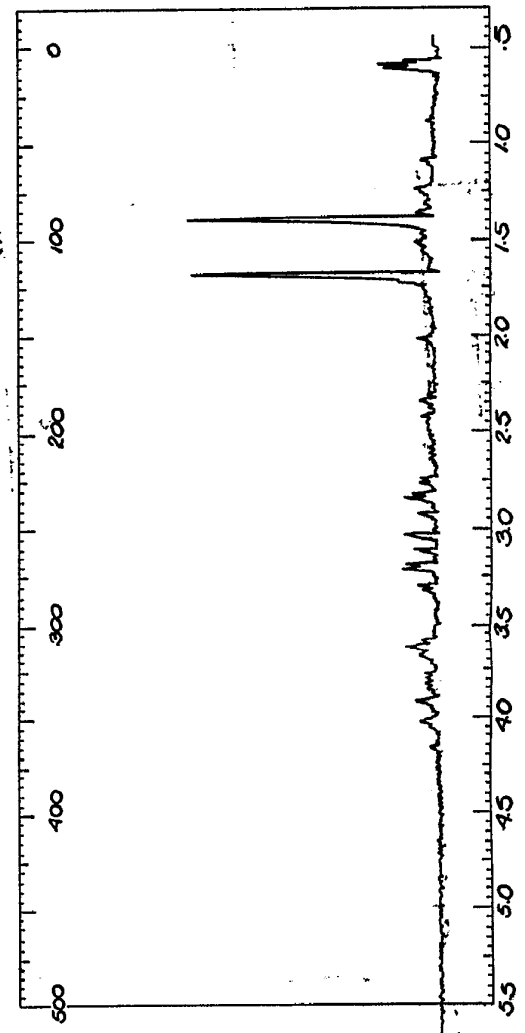


9

328744



Ti Q. 1.



Ti Q. 2.

4/2/74

32 4

Fig. 1.

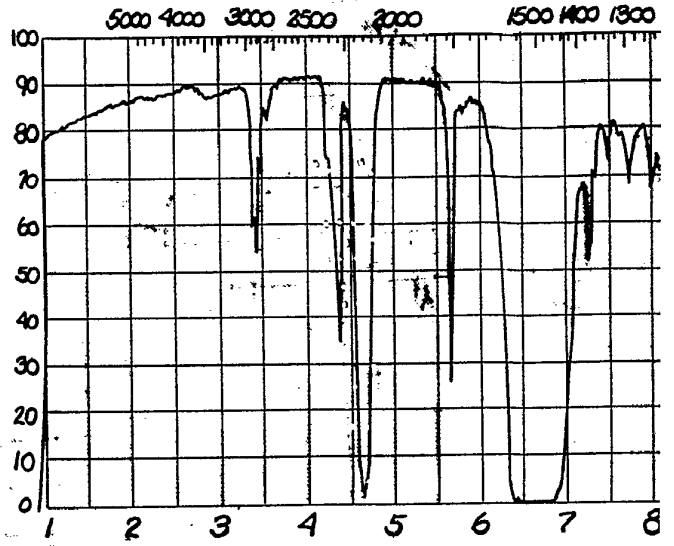
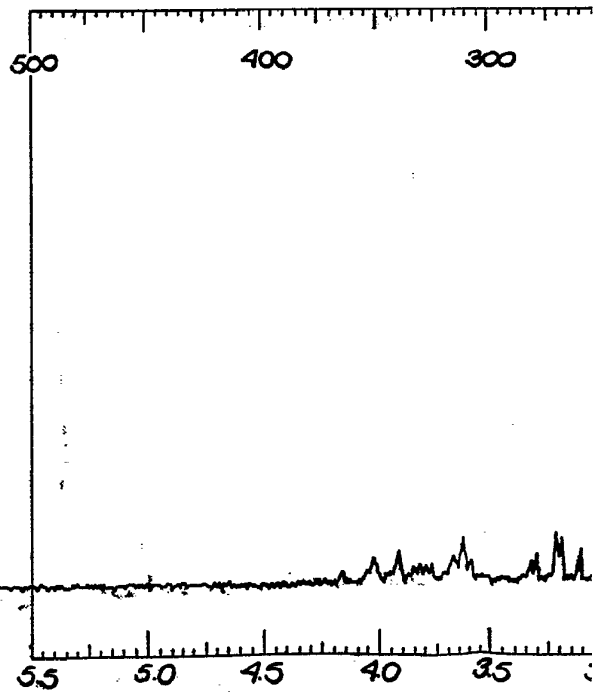
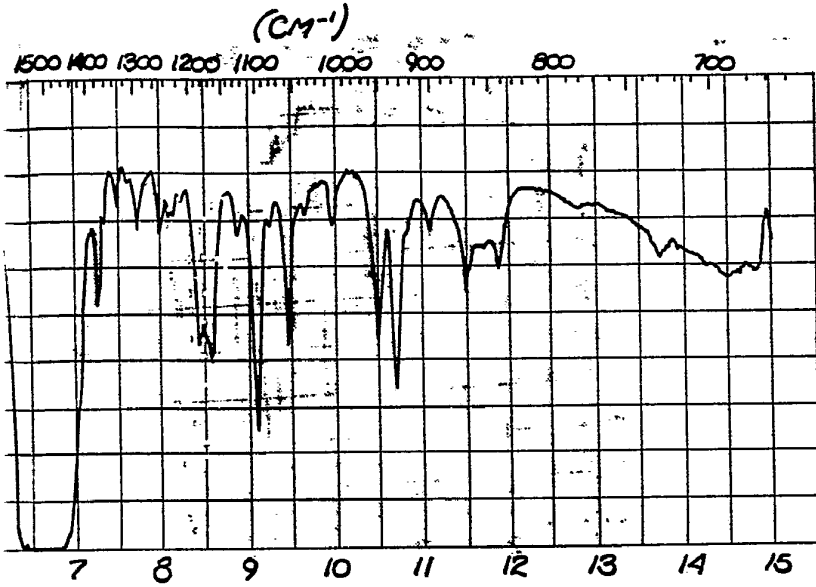


Fig. 2.

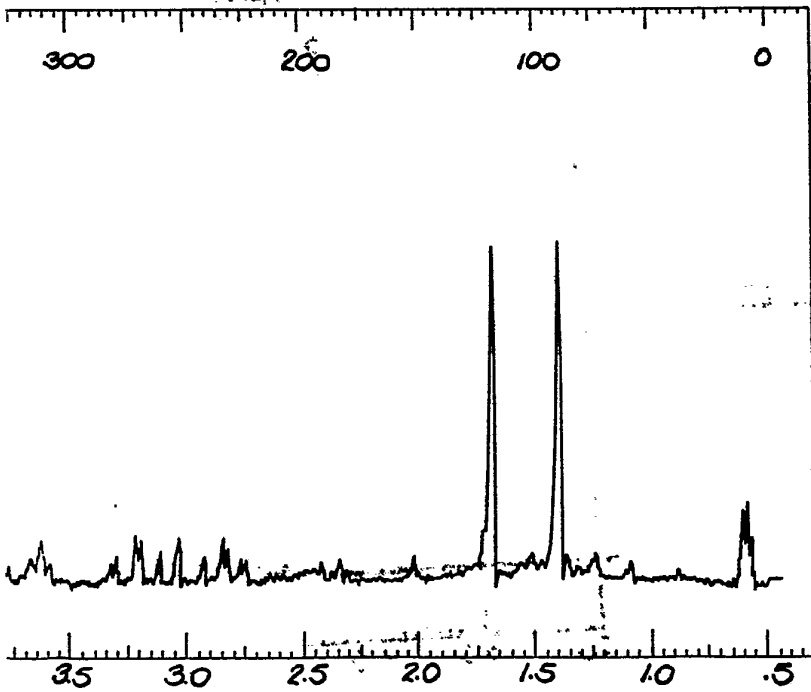


SPAIN

328744



328744



*Handwritten signature or initials.*