

368.982



SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE C-07 A-23  
SUBCLASE D L

No. 368.982

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER, N.V.

RESIDENCIA: Museumpark 1, ROTTERDAM, HOLANDA

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA  
SUSTANCIA SAZONANTE DE ALIMENTOS"

Prioridad: Patente... británica... n.º 31.378/68 del 1. Julio 1968



1969

SUSTANCIAS SAZONANTES

1

5

10

15

20

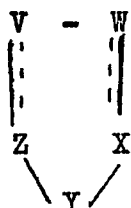
25

30

La invención se refiere a sustancias sazonantes de alimentos, a su preparación y a su uso en el sazonamiento de productos alimenticios. En particular la invención se ocupa de sustancias capaces de comunicar un gusto apetitoso, por ejemplo un gusto parecido al de la carne asada, frita o cocida, a productos alimenticios. La invención se refiere además a productos alimenticios a los que se ha comunicado dicho sabor o en los que se ensalza dicho sabor mediante incorporación juiciosa de estas sustancias sazonantes.

El sazonamiento se entiende que es la incorporación de compuestos que poseen características sazonantes per se, así como la incorporación de compuestos precursores que por si mismos no poseen características sazonantes, pero que durante la preparación del producto alimenticio liberan o se convierten en productos con características sazonantes.

Se ha encontrado ahora que ciertos compuestos heterocíclicos nuevos que contienen azufre poseen características de sabor y olor notablemente semejantes a las de carne preparada o productos cárnicos y que son valiosos como agentes sazonantes de alimentos. La invención proporciona nuevos compuestos heterocíclicos que contienen azufre de la fórmula general



en donde

- Y - representa - O - ó - S - ,

- - - Z - representa - CHR<sup>1</sup> - ó =CR<sup>1</sup> ,

- - - V - y - - - W - representan

- C - , - C - , - CH<sub>2</sub> - , =CH - , - CHSH -  
 O S



1928

1

$\text{--- GSH} - \delta \text{--- COH} - ,$   
 $\text{--- X} - \text{representa} = \text{CR}^2 - , - \text{CHR}^2 - , - \text{CH}_2 - \text{CHR}^2 - ,$   
 $= \text{CH} - \text{CHR}^2 , = \text{CR}^2 - \text{CH}_2 - \delta - \text{CR} = \text{CH} - , \text{ y } R^1 \text{ y } R^2 \text{ representan}$   
 un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o hidroxialquilo  
 que contiene del 1 a 4 átomos de carbono, con tal que el  
 número total de átomos de carbono de los grupos  $R^1$  y  $R^2$   
 juntos sea por lo menos 1, pero inferior a 9, y que por  
 lo menos uno de los grupos  $-Y-$ ,  $\text{--- V-}$  y  $\text{--- W-}$  in-  
 cluya un átomo de azufre.

5

10

A partir de lo anterior es evidente que los gru-  
 pos  $\text{--- V-}$  y  $\text{--- W-}$  pueden representar grupos ta-  
 les como  $\begin{array}{c} -C- \\ || \\ O \end{array} , \begin{array}{c} =C- \\ | \\ OH \end{array} , \begin{array}{c} -C- \\ || \\ S \end{array} \text{ y } \begin{array}{c} =C- \\ | \\ SH \end{array}$  que indican la presencia

15

de tautomerismo ceto indica en los compuestos implicados  
 de modo que los compuestos reales existirán a menudo en  
 más de una estructura.

20

En una realización de la invención se proporci-  
 onan sustancias de una fórmula general en la que cada uno  
 de los grupos  $\text{--- V-}$  y  $\text{--- W-}$  comprende un átomo  
 de oxígeno. Estos compuestos, en los que  $-Y-$  representa  
 azufe, poseen per se propiedades sazonzantes relativamen-  
 te débiles, pero pueden transformarse en compuestos con  
 propiedades sazonzantes de interés, por reacción con sul-  
 furo de hidrógeno o hasta cierto punto cuando reaccionan  
 con agua.

25

30

En otra realización de la invención se propor-  
 cionan compuestos de la estructura general anterior, con  
 la condición de que por lo menos uno de los grupos  $\text{--- V-}$   
 ó  $\text{--- W-}$  consista en un átomo de azufre y, en el  
 caso de que  $-Y-$  representa también un átomo de azufre,



1965

1 que la estructura contenga menos de 2 enlaces dobles. En  
 vista de la presencia en estos compuestos de varias es-  
 5 tructuras tautómeras, el número de dobles enlaces a con-  
 tar incluye cadobles enlaces carbono a carbono, carbono  
 a oxígeno y carbono a azufre.

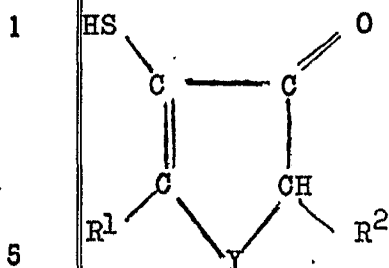
Además se obtienen sustancias sazonantes de ali-  
 mentos que tienen características parecidas a las de la  
 carne asada o frita en el caso de que el grupo --- V-  
 comprenda un átomo de azufre, en particular en el caso  
 10 que represente  $\begin{matrix} -C- & \text{ó} & =C- \\ || & & | \\ S & & SH \end{matrix}$  en cuyo caso el grupo --- X-

debe representar preferiblemente  $=CR^2 - \text{ó} CHR^2 -$ .

También variaciones en el grupo --- W- tienen  
 un efecto apreciable sobre las características sazonan-  
 15 tes. Así, se ha encontrado que en el caso de que por lo  
 menos uno de los grupos --- V- ó --- W- conste de  
 un átomo de azufre y se cumplan las condiciones citadas  
 anteriormente, y además en el caso de que --- W- re-  
 presente  $-CH_2-$ , los compuestos muestran un sabor pronun-  
 20 ciado a carne asada o frita. Sin embargo, si --- W- re-  
 presenta  $\begin{matrix} =C-, & -C- & \text{ó} & =CH-, \\ | & || & & \\ OH & O & & \end{matrix}$

las características sazonantes pueden variar desde carne  
 asada o frita a cebolla frita.

25 La invención proporciona en particular sustancias  
 sazonantes de las siguientes fórmulas generales en donde  
 -Y- representa un átomo de oxígeno o de azufre y  $R^1$  y  $R^2$   
 representan un hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo hi-  
 droxialquilo que contienen entre los dos desde 1 a 9 áto-  
 30 mos de carbono:



Ejemplos de compuestos de esta clase son:

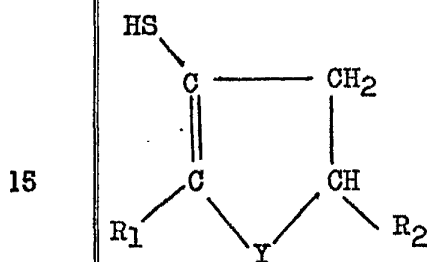
4-mercapto-5-metil-2,3-dihidrotiofeno-3-ona.

4-mercapto-5-metil-2,3-dihidrofuran-3-ona.

4-mercapto-2,5-dimetil-2,3-dihidrotiofeno-3-ona.

10 4-mercapto-5-etil-2,3-dihidrofuran-3-ona.

4-mercapto-2-etil-5-metil-2,3-dihidrotiofeno-3-ona.



Ejemplos de compuestos de esta clase son:

3-mercapto-2-metil-4,5-dihidrofurano

3-mercapto-5-metil-4,5-dihidrofurano

3-mercapto-2-metil-4,5-dihidrotiofeno

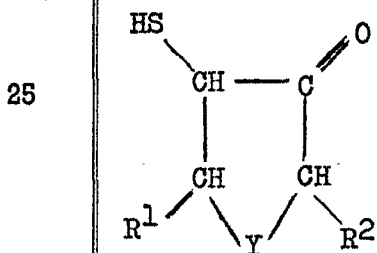
20 3-mercapto-5-metil-4,5-dihidrotiofeno

3-mercapto-2,5-dimetil-4,5-dihidrofurano

3-mercapto-2,5-dimetil-4,5-dihidrotiofeno

3-mercapto-5-etil-4,5-dihidrofurano

3-mercapto-2-etil-5-metil-4,5-dihidrotiofeno.

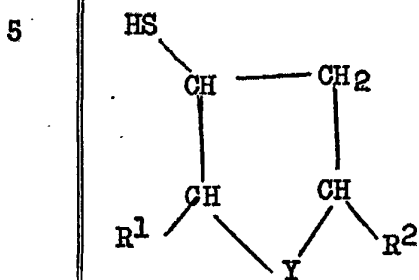


Ejemplos de compuestos de esta clase son:

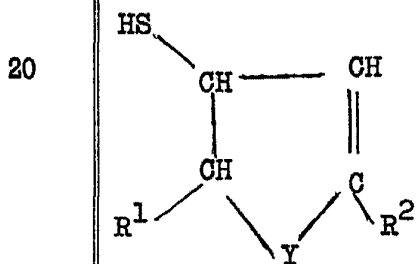
30 4-mercapto-5-metil-tetrahidrofuran-3-ona



- 1 4-mercapto-5-metil-tetrahidrotiofeno-3-ona
- 4-mercapto-2,5-dimetil-tetrahidrofuran-3-ona
- 4-mercapto-2-etil-tetrahidrotiofeno-3-ona
- 4-mercapto-2-etil-5-metil-tetrahidrofuran-3-ona.



- 10 Ejemplos de compuestos de esta clase son:
- 3-mercapto-2-metil-tetrahidrofurano (cis y trans)
  - 3-mercapto-5-metil-tetrahidrofurano (cis y trans)
  - 3-mercapto-2,5-dimetil-tetrahidrofurano
  - 3-mercapto-5-metil-tetrahidrotiofeno (cis y trans)
  - 15 3-mercapto-2-metil-tetrahidrotiofeno (cis y trans)
  - 3-mercapto-2,5-dimetil-tetrahidrotiofeno
  - 3-mercapto-5-etil-tetrahidrofurano (cis y trans)
  - 3-mercapto-2-etil-5-metil-tetrahidrotiofeno.



- 25 Ejemplos de compuestos de esta clase son:
- 3-mercapto-2-metil-2,3-dihidrotiofeno
  - 3-mercapto-5-metil-2,3-dihidrotiofeno
  - 3-mercapto-2,5-dimetil-2,3-dihidrofurano
  - 3-mercapto-2-metil-2,3-dihidrofurano
  - 3-mercapto-5-metil-2,3-dihidrofurano
  - 30 3-mercapto-5-etil-2,3-dihidrotiofeno



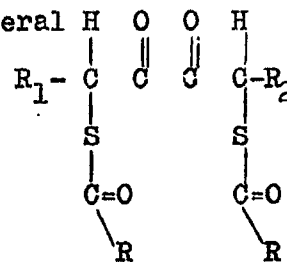
1 3-mercapto-2-etil-5-metil-2,3-dihidrofurano

Las fórmulas y nombres sistemáticos anteriores han sido representados en la forma de la estructura tautómera más probable.

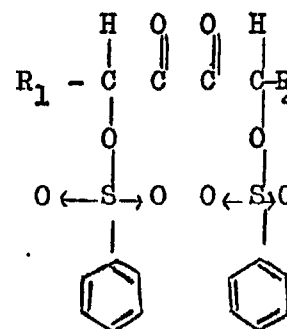
5 Las características sazonantes de los compuestos que satisfacen las anteriores cinco fórmulas generales y sus tautómeros se ha visto que son particularmente interesantes cuando R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo hidroximetilo.

10 Los compuestos sazonantes citados anteriormente pueden prepararse por diversos métodos, como p.ej.

I. Un diceto ditioéster de la fórmula general donde R representa un grupo alquilo, preferiblemente C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> puede ciclarse dando una tiofenona bajo la influencia de protones en un medio acuoso, y aislarse la tiofenona.



15 II. Un diceto ditioéster, p.ej. un ditosilato de la fórmula puede ciclarse con sulfuro disódico en un medio acuoso, y aislarse la tiofenona.



25 III. Compuestos cíclicos con un átomo de azufre unido a un átomo de carbono saturado se sintetizan por reacción del correspondiente compuesto halogenado con tiolacetato potásico en acetona o dimetilformamida y posterior hidrolización con metóxido sódico en metanol.

30 IV. Compuestos cíclicos con un átomo de azufre - unido a un átomo de carbono saturado con menos de dos do-



1934

1

bles enlaces en la estructura anular se sintetizan mediante la siguiente secuencia de reacciones:

5

se reduce la cetona correspondiente con Li AlH<sub>4</sub>, se transforma en sus ésteres p-toluenosulfónicos y después en el tioacetato. Por hidrolización se produce entonces el compuesto de azufre.

10

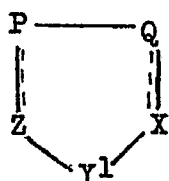
V. Compuestos cíclicos con un átomo de azufre unido a un átomo de carbono insaturado se sintetizan por reacción de la correspondiente cetona con sulfuro de hidrógeno en etanol saturado de cloruro de hidrógeno y éter a -80°C.

VI. Tiocetonas o compuestos con un átomo de azufre unido a un átomo de carbono insaturado se obtienen por reacción de la correspondiente cetona con pentasulfuro de fósforo en tolueno a la temperatura de reflujo.

15

Un método preferido de preparar mezclas en las que aparecen varios compuestos sazonzantes de acuerdo con la invención, es hacer reaccionar un compuesto heterocíclico de la estructura general:

20



en donde      P- y      Q -  
 representan = C-, -C-, -CH<sub>2</sub> -, ó = CH -  
                   |          ||  
                   Y<sup>2</sup>  A  Y<sup>3</sup>

25

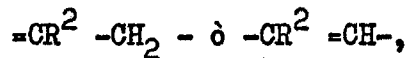
con la condición de que no más de uno puede representar un grupo -CH<sub>2</sub>-, ó =CH-. A representa hidrógeno o un radical de ácido orgánico que contiene de 1 a 7 átomos de carbono, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> e Y<sup>3</sup> representan átomos de oxígeno o azufre de los cuales no más de uno representa un átomo de azufre.

30

     Z- representa -CHR<sup>1</sup> - ó =CR<sup>1</sup> -  
     X- representa =CR<sup>2</sup> -, -CHR<sup>2</sup> -,  
 -CH<sub>2</sub> -CHR<sup>2</sup> -, = CH-CHR<sup>2</sup> -,  
 =



1



y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan un átomo de hidrógeno o grupo alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, con la condición de que el número total de átomos de carbono sea por lo menos 1, pero inferior a 9, con sulfuro de hidrógeno o un compuesto que desprenda sulfuro de hidrógeno en presencia de agua.

5

Es particularmente preferido el usar tales compuestos como material de partida para la reacción con sulfuro de hidrógeno en los que --- P-, =C- ó Q representa

10



En una realización preferida de este método de preparación --- Z- representa -CHR<sup>1</sup> - ó = CR<sup>1</sup> -.

15

En otra realización R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o grupo hidroximetilo, y los grupos Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> e Y<sup>3</sup> pueden representar átomos de oxígeno.

20

Materiales de partida que satisfacen los requisitos anteriores son los compuestos de furanona que pueden hacerse reaccionar por sulfuro de hidrógeno, tales como:

25

- 4-hidroxi-5-metil-2,3-dihidrofuran-3-ona
- 4-hidroxi-2,5-dimetil-2,3-dihidrofuran-3-ona
- 4-hidroxi-2-metil-5-etil-2,3-dihidrofuran-3-ona
- 4-hidroxi-5-metil-2-etil-2,3-dihidrofuran-3-ona
- 4-hidroxi-2,5-dietil-2,3-dihidrofuran-3-ona
- 4-hidroxi-2-hidroximetil-5-metil-2,3-dihidrofuran-3-ona
- 4-acetoxi-5-metil-2,3-dihidrofuran-3-ona
- 4-metoxi-2,5-dimetil-2,3-dihidrofuran-3-ona

30



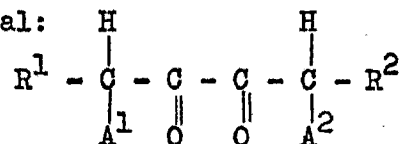
1909

1

De estas furanonas los tres ejemplos citados en primer lugar son los preferidos.

5

Las furanonas sustituidas con alquilo que se usan de acuerdo con la presente invención pueden prepararse calentando y haciendo reaccionar un diceto diéster de la fórmula general:



10

en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene 1 ó 2 átomos de carbono, con la condición que el número de átomos de carbono de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> juntos sea por lo menos uno y que A<sup>1</sup> y A<sup>2</sup> represente radicales ácidos. Los radicales ácidos pueden ser derivados de ácidos carboxílicos, especialmente de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores. Grupos éster preferidos son los derivados del ácido acético y propiónico.

15

20

La reacción se efectua en un medio acidico acuoso que contiene al menos 50 por ciento en volumen, preferiblemente por lo menos 75 por ciento de agua, siendo el resto un disolvente polar miscible en agua como por ejemplo un alcohol alifático inferior, tal como etanol y metanol.

25

El compuesto acidico disponible en el medio acidico acuoso puede comprender un ácido inorgánico, un ácido carboxílico o, por ejemplo, un ácido sulfónico orgánico. Acidos adecuados incluyen ácido bromhídrico o clorhídrico, ácido sulfurico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propionico, ácido p-toluensulfónico, etc. Acidos policarboxílicos e hidroxicarboxílicos son menos

30



1 apropiados. Es particularmente preferido el uso de ácidos  
fuertes, que muestran un valor de pH inferior a 5 ó más  
bien inferior a 4.

5 La cantidad de ácido en el medio acuoso no es parti-  
cularmente crítica y puede variar ampliamente. Se han ob-  
tenido buenos resultados con cantidades de 0,1-5 equiva-  
lentes de ácido por litro del medio. También la concentra-  
ción del diceto diéster en el medio acuoso puede variar  
10 ampliamente. Generalmente, se disuelven menos de 200g de  
diceto diéster por litro del medio. Por razones prácticas,  
en particular para reducir el volumen de la mezcla de --  
reacción, se evita el uso de soluciones demasiado diluídas.  
Un intervalo práctico es de 10-100g de diceto diéster por  
litro del medio.

15 La temperatura y el tiempo de reacción están relacio-  
nados. Para períodos convenientes de reacción en la gama  
de 0,5-10, preferiblemente de 1-5 horas, se prefiere efec-  
tuar la reacción a temperaturas superiores a 75°C, prefe-  
riblemente a la temperatura de ebullición a presión atmos-  
férica. Sin embargo, es posible obtener una conversión sa-  
tisfactoria a temperaturas inferiores, por ejemplo de unos  
20 50°C, con tal que el período de reacción esté conveniente-  
mente ajustado a por lo menos 20 horas.

25 Una vez terminada la reacción la mezcla acuosa de -  
reacción se deja enfriar y el derivado deseado de furanona  
se aísla por un método convencional. Esto podría hacerse,  
por ejemplo, por extracción con éter, secado de la solu-  
ción etérea y evaporación del disolvente. Los contaminan-  
tes polímeros indeseados se separan por destilación del  
30 producto bajo presión reducida.



1969

1 La esterificación o eterificación del grupo hidroxilo en la posición 4 puede conseguirse mediante métodos convencionales.

5 Los materiales diceto diestéricos de partida para el procedimiento según la invención pueden prepararse de varias maneras. Un método conveniente es a través de compuestos acetilénicos.

Etapa 1 - preparación de un alquino diol.

10 Se asoció acetileno con dos moles de aldehído utilizando dos moles de un compuesto de Grignard. Este método - está descrito en Bull. Soc. Chim. - Francia 425 (1956). Alternativamente un 1-alquino-3-ol podría acoplarse con formaldehído según se describe en Annalen 596 525 (1955) o bien acoplando un 1-alquino-3-ol y otros aldehídos o cetonas (según se describe en Bull. Soc. Chim. supra).

15 Etapa 2 - Esterificación del alquino diol.

Los diácetatos se preparan convenientemente mediante reacción con anhídrido acético en presencia de p.ej. piridina o acetato sódico.

20 Etapa 3- Oxidación del alquino diéster.

El alquino diéster se oxidó con permanganato potásico acuoso diluido a una temperatura baja para formar el diceto diéster. Este método se describe en Bull. Soc. Chim. (Francia) 789 (1949).

25 Ejemplos preferidos de las pironas que pueden hacerse reaccionar con sulfuro de hidrógeno según la invención son:

3-hidroxi-2-metil-1,4-pirona (maltol)

3-hidroxi-2-etil-1,4-pirona (etil maltol)

30 El compuesto conteniendo azufre con el que se hace --



1 reaccionar la furanona o la pirona es sulfuro de hidróge  
no, en forma de gas, líquido o solución, o un compuesto  
orgánico o inorgánico que sea capaz de desprender sul-  
furo de hidrógeno, bien en forma gaseosa o naciente, ba-  
5 jo las condiciones de reacción.

Ejemplos apropiados de compuestos orgánicos contien  
do azufre son cisteina, o una peptida conteniendo cistei  
na tal como la glutatona, la cistina mercaptoacetamida,  
tioacetamida o sales, por ejemplo sales potásicas o só-  
10 dicas, hidroccloruros, ésteres u otros derivados sencillos  
de estos compuestos sulfurados.

Ejemplos apropiados de compuestos inorgánicos conte  
niendo azufre con sulfuros o hidrosulfuros de metales  
alcalinos, metales alcalinotérreos ó amoníaco, tales -  
15 como sulfuro sódico, sulfuro potásico, sulfuro amónico,  
sulfuro cálcico o los correspondientes hidrosulfuros.  
También pueden usarse otros sulfuros inorgánicos metáli  
cos, por ejemplo sulfuro ferroso.

La mezcla de reacción que comprende por lo menos una  
20 cetona y sulfuro de hidrógeno o un compuesto conteniendo  
azufre tal como se ha definido que reacciona para formar  
las sustancias sazonantes según la invención, puede --  
también contener opcionalmente otros ingredientes que  
mejoren o ensalcen el carácter del sabor que se produce  
25 posteriormente. Estos ingredientes de opción pueden aña-  
dirse antes, durante o después de que reaccionan la ce-  
tona y el sulfuro de hidrógeno o el compuesto contienien-  
do azufre.

Es posible así incluir en la mezcla de reacción ami-  
30 no-ácidos, siendo los aminoácidos preferidos uno o más



1969

1 de los siguientes: arginina, ácido glutámico, prolina,  
glicina,  $\alpha$  alanina,  $\beta$  -alanina, treonina, lisina, leuci-  
na, iso-leucina, serina, valina, histidina, cisteina y  
5 cistina o una sal de las mismas. La cisteina y la cis-  
tina pueden naturalmente servir en la reacción como --  
compuestos que contienen azufre según la invención.

Es también posible incluir en la mezcla de reacción  
como ingrediente opcional un monosacárido o un hidrato -  
de carbono que sea capaz de hidrolizarse dando un mono-  
10 sacárido bajo las condiciones de la reacción. Los mono-  
sacáridos más apropiados son las hexosas, tales como --  
glucosa, y pentosas, tales como ribosa, xilosa, ramnosa  
y arabinosa.

Es también posible llevar a cabo la reacción en  
15 presencia de ácido graso alifático  $C_{12}$  - $C_{18}$ , por ejemplo,  
ácido palmítico o ácido oleico o una sal, éster o glicé-  
rido de los mismos.

Pueden variar ampliamente las proporciones de la  
cetona al sulfuro de hidrógeno o compuestos conteniendo  
20 azufre que está presente en la mezcla de reacción. Así  
es posible emplear proporciones referidas en peso desde  
1 parte de cetona y 50 partes de sulfuro de hidrógeno o  
compuesto conteniendo azufre a 50 partes de cetona y 1  
parte de sulfuro de hidrógeno o compuesto conteniendo -  
25 azufre. Proporciones preferidas de peso son entre 1 par-  
te de cetona y 10 partes de sulfuro de hidrógeno o com-  
puesto conteniendo azufre a 10 partes de cetona y 1 par-  
te de sulfuro de hidrógeno o compuesto conteniendo azu-  
fre.

30 Cuando las condiciones de la reacción son tales



1 que queda exceso de sulfuro de hidrógeno después que la  
reacción es completa, es aconsejable dejar a los reacti-  
vos en reposo, o aplicar ventilación u otro método para  
separar el exceso de sulfuro de hidrógeno, de otro modo  
5 la sustancia sazonante puede resultar desagradable debido  
al sulfuro de hidrógeno residual.

La reacción debe efectuarse bajo condiciones  
en que por lo menos un vestigio de agua esté presente en  
la mezcla reaccionante; es conveniente que la cantidad de  
10 agua presente sea por lo menos igual en peso a la cantidad  
de sulfuro de hidrógeno o de compuesto conteniendo azufre.  
Se prefiere sin embargo, por razones de conveniencia, que  
el peso de agua sea por lo menos igual al de los reactivos,  
de modo que así se facilite el mezclado íntimo de los in-  
15 gredientes. En general no es necesario que el peso del --  
agua presente exceda 100 veces al de los reactivos, prin-  
cipalmente para facilitar la concentración subsiguiente  
de las sustancias sazonantes que son los productos de la  
reacción. Es también posible efectuar la reacción si el  
20 agua está combinada en forma de agua de cristalización. Co-  
mo un ejemplo, puede emplearse en la reacción sulfuro só-  
dico nonahidratado para que actúe tanto como compuesto con-  
teniendo azufre como de fuente de agua.

La velocidad a que reacciona la cetona y el  
25 sulfuro de hidrógeno o compuesto conteniendo azufre de--  
pende de la temperatura de la mezcla reaccionante, dando  
por resultado en general las temperaturas superiores una  
velocidad mayor de reacción. Sin embargo, hemos visto que  
es posible obtener las sustancias sazonantes según la --  
30 invención empleando una temperatura de reacción compendi-



1 da entre 0° y 150°C, pero para fines prácticos se pre-  
fiere y es más conveniente emplear una temperatura en  
exceso de 60°C, y más preferiblemente entre unos 90°  
5 y 110°C. Esto es particularmente aplicable cuando la  
reacción se lleva a efecto por reflujo a presión atmós-  
ferica.

Es necesario aplicar una presión superior a  
la atmosférica cuando se calientan sistemas acuosos a  
una temperatura superior al punto de ebullición del sig-  
10 tema a la presión atmosférica. Se ha encontrado también  
ventajoso emplear presiones superatmosféricas cuando -  
uno de los productos reaccionantes es un gas, por ejem-  
plo cuando se usa sulfuro de hidrógeno gaseoso.

15 Cuando la reacción se efectúa en presencia de  
más de un vestigio de agua, el pH de la mezcla de ----  
reacción puede variar sobre una amplia gama de valores.  
La reacción puede efectuarse así a valores de pH com--  
prendidos entre 2 y 10, pero se prefieren valores de  
4 a 7.

20 La duración de la reacción puede variar consi-  
derablemente y depende naturalmente de otros parámetros  
que controlan la velocidad de reacción. Nosotros hemos,  
por ejemplo, encontrado que las sustancias sazonantes  
se producen al cabo de pocos minutos de comenzar la --  
25 reacción y que continúan formándose en la mezcla de --  
reacción durante varios días. Como norma general, he--  
mos visto que para una temperatura de reacción de 100°C,  
un tiempo de reacción razonable es de 1 minuto a 15 ho-  
ras, mientras que a la temperatura ambiente, la composi-  
30 ción del sabor puede producirse desde sólo 3 minutos -



1 hasta un período tan largo como 30 días. Se prefiere,  
sin embargo, limitar el tiempo de reacción desde 1 a 6  
horas.

5 De acuerdo con una realización preferida de la -  
invención, una cetona y un compuesto conteniendo azu-  
fre que libere sulfuro de hidrógeno se hacen reaccio-  
nar juntos en presencia de agua hirviendo o cociendo  
lentamente a reflujo a una temperatura ligeramente su-  
perior a 100°C durante unas 3 horas. La mezcla de reacción  
10 acuosa puede concentrarse posteriormente para dar una  
pasta o secarse para dar un polvo, teniendo cuidado de  
asegurar que la pérdida de componentes volátiles de la  
sustancia sazonante así producida se mantenga en un mí-  
nimo.

15 Las sustancias sazonantes preparadas según la in-  
vención pueden emplearse así en forma líquida o semilí-  
quida, por ejemplo como soluciones, emulsiones o pastas,  
o en forma secada, por ejemplo en forma de polvo. El -  
secado de los productos de la reacción puede realizar-  
se por ejemplo mediante liofilización, que se ha visto  
20 que es lo más apropiado para una retención óptima de -  
productos volátiles aromatizantes.

Las sustancias sazonantes así preparadas pueden -  
mezclarse con una cantidad adicional de una cetona, tal  
25 como se define aquí, que sea por sí misma capaz de comu-  
nicar un gusto apetitoso a un producto alimenticio, o  
bien con uno o más compuestos de las siguientes clases  
de sustancias:

I. Aminoácidos que pueden obtenerse por hidrólisis,  
30 autólisis o fermentación o por combinación de estos --



1

métodos a partir de proteínas vegetales o animales tales como gluten, caseína, proteína de la soja etc.

5

II. Nucleótidos, tales como adenosina-5'-monofosfato, guanosina-5'-monofosfato, inosina-5'-monofosfato, xantosa-5'-monofosfato, uridina-5'-monofosfato, citidina-5'-monofosfato, o sus amidas, derivados desoxi o sus sales. Son particularmente apropiadas las combinaciones de nucleótidos, por ejemplo guanosina-5'-monofosfato e inosina-5'-monofosfato.

10

III. Acidos carboxílicos tales como ácido láctico, ácido glicólico y ácido  $\gamma$ -hidroxibutírico, por una parte, y ácidos dicarboxílicos tales como ácido succínico y ácido glutárico, por otra parte, y especialmente mezclas de ácidos carboxílicos en donde el ácido succínico y el ácido láctico se encuentran en las proporciones de 1:30 a 1:150 en peso.

15

IV. Acido pirrolidonicarboxílico o precursores suyos.

V. Peptidas tales como alanil-alanina, alanil-fenilalanina, alanil-asparagina, carnosina y anserina.

20

VI. Sustancias edulcorantes, tanto artificiales, tales como sacarina y ciclamato, y naturales, particularmente mono-y disacáridos.

25

VII. Sustancias con el sabor de carne guisada o asada o de caldo de carne, (diferentes a las que resultan de la reacción de una cetona con un compuesto conteniendo azufre según se definió anteriormente), por ejemplo los productos de reacción de aminoácidos como cisteína o cistina con azúcares reductores, o ácido ascórbico, o los productos de reacción de sulfuro de hidrógeno con aldehidos y cetonas alifáticas inferiores, tales como

30



969

1 propionaldehído, crotonaldehído, metional, mercapto-ace-  
taldehído.

5 VII. Compuestos de azufre volátiles, tales como  
sulfuros de hidrógeno, mercaptanos, disulfuros y sulfu-  
ros, tales como sulfuro de dimetilo y sulfuro de diali-  
lo.

IX. Guanidinas, tales como creatina y creatinina.

10 X. Sales tales como cloruro sódico, fosfato hi-  
drógeno disódico, fosfato dihidrógeno monosódico u otros  
fosfatos alcalinos o amónicos y fosfatos orgánicos, tales  
como aminoácidos conteniendo fósforo.

XI. Compuestos conteniendo nitrógeno, tales como  
amoníaco, aminas, urea, indol y escatol.

15 XII. Acidos carboxílicos saturados o insaturados  
por ejemplo aquellos que contienen de 2 a 12 átomos de  
carbono en la molécula.

20 XIII. Acidos hidroxicarboxílicos superiores satu-  
rados o insaturados y  $\gamma$  y  $\delta$ -lactonas derivadas de los  
mismos, tales como deca- y dodeca-5-olida y 2,3-dimetil-  
2,4-alcadieno-4-olidas.

XIV. Aldehidos inferiores saturados e insaturados,  
por ejemplo acetaldehído, propion-aldehído, iso-butiral-  
dehído y hepten-4-al.

25 XV. Cetonas inferiores saturadas e insaturadas, ta-  
les como acetona, butanona y diacetilo.

XVI. Acido tricolómico y ácido bioténico o sus sa-  
les.

30 XVII. Compuestos aromáticos y/o heterocíclicos,  
tales como orto amino-acetofenona, N-acetonil pirrol,  
iso-maltol, lentionina, hipoxantina, guanina, inosina y



1969

1. guanosina.

XVIII. Alcoholes inferiores saturados e insaturados, tales como etanol y octanol.

5 XIX Sustancias colorantes, tales como cúrcuma y caramelo.

XX. Agentes espesadores tales como gelatina y almidón.

XXI. Acidos grasos alifáticos insaturados  $C_{12}$  -  $C_{18}$  y sus glicéridos o glicéridos saturados.

10 Las proporciones de estas sustancias óptimamente añadidas depende de la clase de sabor deseado y también de la naturaleza del producto alimenticio al cual se añaden en unión de otros ingredientes, tales como hierbas aromáticas y especias.

15 Además de preparar sustancias sazonantes para su adición posterior a productos alimenticios, haciendo reaccionar juntos una cetona y sulfuro de hidrógeno según se escribe aquí, es también posible añadir los materiales iniciales sin reaccionar al producto alimenticio a fin de -- que las sustancias sazonantes puedan posteriormente desarrollarse en el producto alimenticio antes de su consumo.

20 Así, por ejemplo, es posible añadir una cetona y un compuesto conteniendo azufre capaz de producir sulfuro de hidrógeno a los ingredientes de una sopa que vaya a enlatare después y a esterilizarse por calor. Un sabor deseable de carne asada puede desarrollarse así dentro de la

25 sopa en la lata cerrada después de la esterilización por calor.

30 Las sustancias sazonantes preparadas de acuerdo con la invención pueden incorporarse de otra manera a productos alimenticios, tales como sopas, embutidos, carne



1 picada modificada, productos cárnicos sustitutivos, tales  
como proteína vegetal texturada, y productos de reposte--  
ría, en una cantidad suficientemente para comunicar o en-  
salar el sabor deseado. Así, las cantidades sazonantes -  
5 variarán según el paladar individual y según la naturaleza  
de los productos alimenticios. Como norma general, las  
sustancias sazonantes en cantidades comprendidas entre  
1 ppm a 8000 ppm han sido incorporadas a productos ali-  
menticios, estando expresadas estas proporciones en peso.

10 Como ilustración de cantidades apropiadas de las sus-  
tancias sazonantes que pueden añadirse a tipos especifi-  
cados de producto alimenticio, hemos encontrado que una  
cantidad tan pequeña como 1 ppm a 10 ppm p/p es suficien-  
te para comunicar un sabor agradable de carne asada a so-  
15 pas que son insípidas o si no de poco sabor. Por otra --  
parte, cuando se incorpora un sabor semejante a carne asa-  
da a productos alimenticios ya sazonados tales como aque-  
llos a base de proteína vegetal puede ser necesario in--  
corporar cantidades mayores, por ejemplo, de 600 a 8000  
20 ppm p/p de la sustancia sazonante a fin de conseguir un  
sabor deseable. En el caso en que se añade un compuesto  
puro a un producto alimenticio, según la reivindicación  
se añade de 0,05 a 50 ppm, preferentemente de 0,1 a 20  
ppm (contentivo de materia seco).

25 Cuando las sustancias sazonantes preparadas según la  
invención se añaden a un producto alimenticio, se cree  
que una reacción ulterior in situ en el producto alimen-  
ticio contribuye al desarrollo de la característica sazo-  
nante deseada. Así aparecerá probable, por ejemplo, que  
30 agrupamientos sulfidrílicos presentes o derivados de la



1969

1 proteína presente en el producto alimenticio reaccionen -  
posteriormente con los derivados cetónicos en la sustancia  
sazonante produciendo compuestos que poseen propiedades --  
mejoradas de sabor.

5 Ejemplo A1

Preparación de 4-hidroxi-5-metil-2,3-dihidrotiofeno-3-ona

10 Se tratan 140 g de 1-butin-3-ol disponible comer-  
cialmente (punto de ebullición 107°C a la presión atmosfé-  
rica) en solución acuosa con 200 g de una solución de for-  
maldehído al 30% en presencia de 10 g de CuCl y se hierve  
a reflujo durante 50 horas. Los 156 g (70%) resultantes de  
2-pentin-1,4-diol (punto de ebullición 115°C a 2,5 mm de  
mercurio) se aislan eliminando por evaporación el agua y  
destilando el residuo.

15 Se disuelven 50 g (0,5 m) de 2-pentin-1,4-diol en  
250 ml de piridina seca. Se agita la solución y se enfría  
hasta 10°C en una mezcla de hielo-sal. Se añade agitando  
y gota a gota una solución fría de 286 g (1,5 m) de clo-  
20 ruro de p-toluenosulfonilo en 550 ml de diclorometano se-  
co, eliminando la humedad atmosférica; para ello se utili-  
za un embudo cuentagotas y la adición se hace de forma que  
la temperatura no sobrepase -5°C. Una vez terminada la adi-  
ción (alrededor de 1,5 horas) se continua la agitación --  
a 0°C durante 5 horas, y se añade agua (30 ml) en porcio-  
25 nes a intervalos de 5 min., agitando y enfriando, para --  
que la temperatura no pase por encima de 5°C. Luego se  
vierte la solución en 1000 ml de agua fría. Se extrae la  
mezcla tres veces con diclorometano; los extractos reuni-  
dos se lavan sucesivamente con porciones de ácido sulfúrico  
30 diluido enfriado con hielo, agua, solución de carbonato sódico hidro



1 genado y agua. Después se seca la solución de diclorometano con sulfato sódico anhidro y se evapora a sequedad, obteniéndose un jarabe que cristaliza por reposo. Este -  
5 se recristaliza en etanol; rendimiento 125 g = 61%; p.f. 80-80,5°C.

Una solución del compuesto ditosílico (98 g = 0,24 m) y tiolacetato potásico (60 g = 0,527 m) en dimetilformamida (1,5 l) se agita durante 45 minutos a 40°C bajo -  
10 nitrógeno, luego se concentra a presión reducida y se diluye con agua (1 litro). Se extrae la mezcla cinco veces con diclorometano, se lavan con agua los extractos reunidos, se secan con sulfato sódico anhidro y se evapora a sequedad. El residuo se destila a través de una columna de poco recorrido, produciéndose 43,8 g = 84,5% del -  
15 ditioacetato; p.e. 129-130°C a 1,6 mm de mercurio;  $n_D^{20} = 1,5440$ . Luego se disuelven 20 g del 1,4-ditioacetosi-2-pentino en 1000 ml de una mezcla de alcohol-agua (90:10 en volumen) y la solución se enfría hasta -25°C. Una solución de 32 g de permanganato potásico y 48 g de sulfato magnésico heptahidratado en 700 ml de agua se añade -  
20 lentamente durante 2 horas mientras se mantiene la temperatura a 20 hasta 25°C.

Se agita durante otras 2 horas la mezcla de reacción a la misma temperatura, y luego se añaden 600 g de hielo.  
25 Luego se extrae la mezcla de reacción con cloroformo frío. La solución orgánica, de ligero color amarillo, produce una vez secada y evaporado el disolvente 13,5 g = 59% de un aceite amarillo (pentano-2,3-diona-1,4-ditioacetato).

30 10 g del aceite amarillo así obtenido (pentano-2,3-diona-1,4-ditioacetato) se disuelven en 1500 ml de ácido



1969

1 clorhídrico acuoso 0,5 N y se agita durante 1,5 horas  
 a 95°C. Una vez enfriada la mezcla de reacción se ex-  
 trae cinco veces con cloroformo, los extractos reuni-  
 dos se lavan con agua, se seca con sulfato sódico anhi-  
 5 dro y se evapora a sequedad, produciéndose un jarabe -  
 que cristaliza por reposo. Después de recristalizado en  
 diclorometano, se obtienen cristales blancos de 4-hidro-  
 xi-5-metil-2,3-dihidrotiofeno-3-ona; p.f. 152-153°C; ren-  
 dimiento = 40%.

10 Datos de absorción infrarroja: máximos a 3200,  
 3000, 2930, 1665, 1615, 1400, 1368, 1360, 1305, 1190, 1600  
 1133, 858, 848, 780, 640, 560 cm<sup>1</sup>.

Datos de resonancia magnetica nuclear (NMR):

	$\delta$	M
15	a: 2,24	multiplete 3H
	b: 3,60	" 2H

Datos de masa:m/e i.%		m/e i.%		
132	5	58	5	
131	6	57	6	
20	130	100	46	5 i.=intensidad
	71	6	45	7
	60	5	43	8
	59	42	41	6

Ejemplo A2

25 Preparación de 4-hidroxi-2,5-dimetil-2,3-dihidrotiofeno  
3-ona

30 Se disuelven 34,2 g de 3-hexino-2,5-diol (pun-  
 to de ebullición 103°C a 2 mm de mercurio) en 200 ml de  
 piridina seca. La solución se agita y se enfría hasta -  
 10°C en un baño de hielo-sal. Agitando se añade gota a



1969

1 gota (temp. - 5°C) una solución fría de 172 g (0,9 moles)  
de cloruro de p-toluenosulfonilo en 350 ml de diclorome-  
tano seco. Una vez terminada la adición (2 horas), se -  
continúa la agitación a 0°C durante 1 hora, y la solución  
5 se mantiene durante toda la noche a 0°C, en ausencia de  
humedad. Después de la adición de agua (20 ml) en porcio-  
nes, tal como se ha descrito anteriormente, y de la agita-  
ción durante 30 min., se aísla el producto, tal como se  
ha descrito. La recristalización en diclorometano/penta-  
10 no suministra el ditosilato puro con p.f. 118-120°C; ren-  
dimiento = 101 g (80%).

70 g (0,16 m) de 3-hexino-2,5-ditosilato se  
disuelven en una mezcla de 1700 ml de etanol y 750 ml de  
dioxano. A esta solución, que se enfría en hielo-agua,  
15 se añade a 20-22°C a lo largo de 45 min. una solución -  
de 63 g de permanganato potásico y 91 g de sulfato mag-  
nésico heptahidratado en 1600 ml de agua. Se continúa la  
agitación durante 30 min. y se añaden 600 ml de agua y  
la mezcla de reacción parduzca se extrae cinco veces con  
20 porciones de 200 ml de cloroformo frío. Los extractos --  
reunidos se lavan con agua, se secan con sulfato sódico  
anhidro y se evaporan. El residuo sólido se recristaliza  
en tetraclorometano suministrando 46 g = 64% de crista-  
les amarillos con p.f. 128-130°C. (desc)

25 23 g de hexano-3,4-diona-2,5-ditosilato se  
disuelven en una mezcla de 30 ml de agua y 50 ml de eta-  
nol a 90°C.

A esta solución se añaden 18 g de sulfuro só-  
dico noahidratado. Se agita la mezcla a 90°C durante 1,5  
30 horas y se diluye luego con 300 ml de agua. Después de



1 acidificada con ácido clorhídrico diluido, la mezcla se  
 extrae cinco veces con diclorometano. Los extractos reu-  
 nidos se lavan con agua, se secan con sulfato sódico y  
 se evaporan. El residuo cristalino se recrystaliza en -  
 5 diclorometano-petróleo ligero; rendimiento = 4,32 g = 60%,  
 p.f. = 77-79°C.

Datos de absorción infrarroja; máximos a 3.300, 2.980,  
 2.940, 1670, 1600, 1.450, 1.430. 1.395, 1.360, 1.265, -  
 1.130, 1.052, 955, 840, 760 cm<sup>1</sup>.

10 Datos de NMR:      δ                      M  
                          a: 1,55                      doblete 3H  
                          b: 2,26                      multiplete 3H  
                          c: 3,70                      "              1H  
                          d: 5,6                      singlete ancho      1H

15 Datos de masas: m/e i%              m/e i%      m/e i%      m/e i%

145	10	61	12	58	15	45	15
144	60	60	25	57	19		
85	32	59	100	55	15		

i. = intensidad

20 Ejemplo A3

Preparación de una 4-hidroxi-2-etil-5-metil-2,3-dihidrotio-  
feno-3-ona

25 0,5 moles de 1-butin-3-ol se acoplan con 0,5 moles  
 de propionaldehido bajo la influencia de bromuro de etil-  
 magnesio de acuerdo con Bull. Soc. Chim. (Fr.) 425 (1956),  
 obteniéndose 3-heptino-2,5-diol (p.e. 109-110°C a 2 mm  
 de Hg con un rendimiento del 64%. El alquino diol se este-  
 rifica con cloruro de p-toluenosulfonilo según se describe  
 en el Ejemplo A1, obteniéndose 3-heptino-2,5-ditosilato  
 30 (p.f. 69,5-70,5°C) con un rendimiento del 76%. El alquino



1969

1 ditosilato se oxida con permanganato potásico acuoso,  
 tal como se describe en el Ejemplo A2, a una tempera-  
 tura de 52°C, obteniéndose heptano-3,4-diona-2,5-dito-  
 silato con un rendimiento del 55% p.f. 120-121, 52°C  
 5 (en tetraclorometano). Se disuelven 9,36 g (0,02 m) de  
 heptano-3,4-diona-2,5-ditosilato en 200 ml de tetrahi-  
 drofurano a 40°C. Durante 45 minutos se agregan a esta  
 solución 4,5 g (0,02 m) de sulfuro sódico nonahidratado  
 disuelto en 50 ml de agua. La mezcla se agita durante  
 10 15 minutos a 40°C y luego se acidifica a un pH 5,5 con  
 ácido clorhídrico acuoso. La mezcla se extrae cinco ve-  
 ces con diclorometano y los extractos reunidos se lavan  
 con agua, se secan sobre sulfato sódico y se evapora. El  
 residuo se cromatografía sobre una columna poliamídica  
 15 (50 x 2 cm). La elución con diclorometano suministra -  
 el producto con un rendimiento del 40%, que es puro --  
 según el análisis por cromatografía gaseosa.

Datos de absorción infrarroja: máximos a 3.350, 2.965,  
 2.925, 2.870, 1.670, 1.600, 1.455, 1.435, 1.400, 1.360,  
 20 1.280, 1.260, 1135, 1.060, 1.025, 970, 945, 885, 860,  
 775, 760, 750 cm<sup>1</sup>.

Datos de masas:

m/e	i%	m/e	i%
158	100	57	65
130	80	43	50
99	63	41	48
85	63	39	43
73	100		
59	62	i=intensidad	

25 Ejemplo A4  
 30 Preparación de 4-mercapto-5-metil-2,3-dihidrotiofeno-3-ma



1 y de 4-mercapto-5-metil-2,3-dihidrofuran-3-ona.

Una mezcla de 2 g de 4-hidroxi-5-metil-2,3-dihidro-  
tiofeno-3-ona, 60 ml de sulfuro de hidrógeno líquido y -  
200 ml de agua se coloca en un autoclave y el conjunto  
se calienta a 100°C durante 4 horas. Una vez enfriada, la  
mezcla sazonante así obtenida se extrae cinco veces con -  
diclorometano y los extractos reunidos se lavan y se secan  
sobre sulfato sódico anhidro, se concentran a unos 10 ml  
y se deja en reposo toda la noche en la nevera. El preci-  
pitado formado se recoge por filtración, se lava y se se-  
ca para dar 0,8 g de material de partida.

De las aguas madres se aislan 0,5 g de los compues-  
tos señalados en el título por medio de cromatografía de  
gases preparativa, utilizando una columna de 600 x 0,4  
cm, un soporte de Diatoport S (una gel de sílice silana-  
da) de la Hewlett Packard cargada con .1% de Carbowax 20  
M (un éter polietilen glicólico con un peso molecular su-  
perior a 20.000) de la Hewlett Packard y 10% de Apiezon  
(una mezcla de alcanos estables) de la Shell Comp. Se uti-  
liza nitrógeno como gas portador a una velocidad de 40  
ml por minuto. Se programa la temperatura; temperatura  
inicial 60°C; aumento de temperatura 4°C por minuto. El  
tiempo de retención encontrado para la 4-mercapto-5-metil-  
2,3-dihidrofuran-3-ona es de 34,0 minutos y para la 4-mer-  
capto-5-metil-2,3-dihidrotiofeno-3-ona de 53,4 minutos  
frente a 27,2 y 32,5 minutos para el decano y undecano  
respectivamente.

Datos de absorción infrarroja de 4-mercapto-5-metil-2,3-  
dihidrofuran-3-ona: máximos a 2920, 2850, 2530 (débil),  
1510, 1435, 1375, 1175, 1090, 890, 855, 715 cm<sup>1</sup>.



1	Datos de masas:	m/e	i:%	m/e	i:%
		132	10	96	10
		131	14	85	14
		130	100	59	12
5		129	46	52	39
		98	10	51	36
		97	51	50	27
				45	28

i. = intensidad

10 Datos de absorción infrarroja de 4-mercapto-5-metil-2,3-dihidrotiofeno-3-ona: máximos a 2920, 2860, 2530, 1665, 1565, 1450, 1395, 1375, 1265, 1200, 1150, 1085, 860, 800, 730,  $\text{cm}^{-1}$ .

Datos de masas:

15	m/e	1.%	m/e	i.%	m/e	i.%	m/e	i.%
	148	11	114	28	71	25	55	20
	147	10	113	35	69	10	53	15
	146	100	100	16	61	12	47	10
	145	20	99	18	60	25	46	12
20	132	15	98	13	59	95	45	63
	130	40	97	43	58	30		
	129	15	85	40	57	10		

i = intensidad

Ejemplo A5

25 Preparación de 4-mercapto-2,5-dimetil-2,3-dihidrotiofeno-3-ona

30 Se disuelven 12,8 g (0,1 m) de 4-hidroxi-2,5-dimetil-2,3-dihidrofuran-3-ona en 70 ml de piridina seca. Se agita la solución y se enfría hasta  $-10^{\circ}\text{C}$  en un baño de hielo-sal. Se añade agitando y a gotas (Temp. inferior a  $-5^{\circ}\text{C}$ ) una -



1 solución fría de 22,9 g (0,12 m) de cloruro de p-tolueno-  
sulfonilo en 50 ml de diclorometano seco. Una vez termina  
da la adición (1 hora), se continúa la agitación a 0°C du  
rante 3 horas, y se añade agua (10 ml) en porciones a in-  
5 tervalos de cinco min., agitando y enfriando, para que la  
temperatura no exceda de 5°C. Después se vierte la solu-  
ción en 250 ml de hielo-agua. Se extrae la mezcla cuatro  
veces con diclorometano, los extractos reunidos se lavan  
sucesivamente con porciones de ácido sulfúrico diluido  
enfriado con hielo, agua, solución de carbonato sódico hi  
10 drogenado y agua. Luego se seca la solución de diclorome-  
tano con sulfato sódico anhidro y se evapora a sequedad.  
La cristalización en etanol produce 21,3 g = 75,5% de la  
4-p-tolueno-sulfoniloxi-2,5-dimetil-2,3-dihidrofuran-3-ona  
15 pura con p.f. 70-72°C. 3,5 g (12,4 m-moles) del tosilato  
así obtenido se disuelven en una mezcla de 15 ml de eta-  
nol y 5 ml de agua a 40°C. A esta solución se añade una  
solución de 1,68 g (30 m-moles) de sulfuro hidrogenado  
sodio en 20 ml de etanol, mientras que se pasa una débil  
20 corriente de sulfuro de hidrógeno a través de la mezcla  
de reacción. Una vez terminada la adición, en lo que se  
tarda una hora, se continúa la agitación y el paso de -  
H<sub>2</sub>S en la solución durante 6 horas a 40°C y se diluye la  
mezcla de reacción con 200 ml de agua, se acidifica con áci  
25 do clorhídrico diluido acuoso (pH 5,5) y se extrae conti-  
nuamente con éter durante 18 horas. El extracto se seca  
sobre sulfato sódico anhidro y se evapora a sequedad. Del  
residuo se aísla el compuesto señalado en el título en una  
cantidad de 3 g por medio de cromatografía de gases prepa-  
30 rativa, utilizando una columna de 600 x 0,4 cm. un soporte



1 de Diatoport S (un gel de sílice silanada) de la Hewlett  
 Packard, cargada con 1% de Carbowax 20 M (un éter polie-  
 tilen glicólico con un peso molecular superior a 20.000)  
 de la Hewlett Packard y 10% de Apiezon (una mezcla de al-  
 5 canos estables) de la Shell Com. como gas portador se uti-  
 liza nitrógeno a una velocidad de 40 ml por minuto.

Se programa la temperatura; temperatura inicial 60°C  
 aumento de temperatura 4°C por minuto. El tiempo de reten-  
 ción encontrado para la 4-mercapto-2,5-dimetil-2,3-dihidro  
 10 tiofeno-3-ona es de 40,1 minutos.

Datos de absorción infrarroja de la 4-mercapto 2,5-dimetil-  
 2,3-dihidrotiofeno-3-ona: máximos a 2980, 2860, 2920, 2530,  
 1670, 1565, 1460, 1390, 1375, 1275, 1255, 1130, 1000, 930,  
 875, 770, 740 y 540 cm<sup>-1</sup>.

15 Datos de masas

m/e	i.%	m/e	i.%	m/e	i.%
162	12	111	25	67	26
160	100	99	26	61	31
159	10	85	18	60	34
127	26	72	30	59	95
20 117	17	71	30	58	25
		i = intensidad		57	28

Ejemplo A 6

Preparación de cis-3-mercapto-2-metil-tetrahydrofurano

25 En 20 ml de dimetilformamida se disuelven 2,38 g -  
 (19,75 m-moles) de trans-3-cloro-2-metiltetrahydrofurano,  
 p.f. 130°C (atm) N<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4908, preparado según el método  
 descrito por L. Crombie y S.H. Harper, J. Chem. Soc. 1714  
 (1950). A la solución se añaden 3,42 g (30 m-moles) de tio-  
 30 lacetato potásico y se hierve la mezcla a reflujo durante  
 una hora . Una vez fría, se separa el disolvente por des-



1 tilación a vacío y el residuo se disuelve en 50 ml de agua.  
 La solución acuosa se extrae tres veces con cloroformo y  
 los extractos reunidos se lavan con agua, se secan sobre  
 sulfato sódico anhidro y se evaporan. El residuo se desti  
 5 la a través de una columna Vigreux de 10 cm, formándose  
 1,71 g de cis-3-tioacetoxi-2-metiltetrahidrofurano (54%)-  
 p.e. = 52-53°C/0,2 mm Hg.

Se disuelven 1,5 g (9,2 mmoles) de cis-3-tioacetoxi-2-  
 metiltetrahidrofurano en 46 ml. de una solución en metanol  
 10 de metóxido sódico 0,4 M, dejando reposar la mezcla duran  
 te toda la noche a la temperatura ambiente.

Después de esto se acidifica la mezcla de reacción con  
 ácido sulfúrico acuoso y se extrae varias veces con cloro-  
 formo. Se lavan con agua los extractos reunidos de cloro-  
 15 formo, se secan sobre sulfato sódico y se evaporan. El re-  
 siduo se fracciona, utilizando una columna Vigreux de 10  
 cm, formándose 0,72 g (67%) de cis-3-mercapto-2-metilte  
 trahidrofurano, p.e 64-65°C/13 mm. Hg,  $n_D^{20} = 1,4904$ . Da-  
 tos de absorción infrarroja del cis-3-mercapto-2-metilte-  
 20 trahidrofurano: máximos a 2975, 2930, 2870, 2540, 1453,  
 1385, 1355, 1320, 1110, 1070, 1020, 990, y 850  $cm^{-1}$ .

Datos de masa:				
	m/e	i.%	m/e	i.%
	84	30	55	40
	74	100	46	30
25	73	20	45	80
	59	20	43	90
	56	25	41	100

i = intensidad.

El tiempo de retención relativa es de 29,2 minutos frente  
 30 a 43,1 minutos encontrado para el dodecano.



Ejemplo A 7

Preparación de trans-3-mercapto-2-metiltetrahidrofurano

Por medio del procedimiento utilizado para el elisó  
 mero cis (cf. ejemplo anterior) 3,92 g (32,5 mmoles) --  
 de cis-3-cloro-2-metil-tetrahidrofurano p.e. 145°C (atm.)  
 $n_D^{20}$  1,4520, se tratan con tiolacetato potásico, obte-  
 niéndose 2,34 g (45%) de trans-3-tio-acetoxi-2-metil-te-  
 trahidrofurano p.e. 49-50°C/3 mmHg. Se hidroliza este  
 producto (1,8 g ) con metóxido sódico según se describe  
 en el Ejemplo anterior, formándose 0,85 g de trans-3-mer-  
 capto-2-metiltetrahidrofurano p.e. 62°C/20 mm Hg,  $n_D^{20}$  =  
 1,4798.

Datos de absorción infrarroja: máximos a 2975, 2930, 2870,  
 2540, 1453, 1385, 1355, 1195, 1140, 1120, 1075, 1018 y  
 860  $cm^{-1}$ .

Datos de masas:	m/e	intensidad %	m/e	int.%
	84	30	55	40
	74	100	46	30
	73	20	45	80
	59	20	43	90
	56	25	41	100

El tiempo de retención relativa es de 25,5 minutos fren-  
 te a 43,1 minutos encontrados para el dodecano.

Ejemplo A 8

Preparación de cis y trans-3-mercapto-5-metil-tetrahidro-  
furano

5 g (50 mmoles) de 3-hidroxi-5-metiltetrahidrofurano,  
 p.e. 92°C/23 mm Ag, preparado según el método de F. G.  
 Hartman y R. Baker, J. Org. Chem. 29, 873 (1964), se -  
 disuelven en 30 ml de piridina y 11,5 g (60 mmoles) de



1           cloruro de p-tolueno-sulfonilo se añaden a -10°C. Se de-  
 ja en reposo la mezcla durante 18 horas a la temperatura  
 ambiente, se trata la mezcla de reacción de la forma nor-  
 mal, obteniéndose 11,6 g (90%) de 3-p-tolil-sulfoniloxi-5  
 5           metil-tetrahidrofurano. Se disuelven 10 g del p-tolueno-  
 sulfonato en 80 ml de acetona y se tratan con 5,7 g (50  
 mmoles) de tiolacetato potásico. Después que la mezcla -  
 de reacción ha estado a la temperatura de reflujo duran-  
 te 24 horas, se elimina la acetona por evaporación. El -  
 10          residuo se disuelve en agua y la solución acuosa se ex-  
 trae tres veces con diclorometano; los extractos reuni-  
 dos se lavan, se secan y evaporan a sequedad. La destila-  
 ción del residuo dio 5,55 g (89%) del 3-tioacetoxi-5-me-  
 til-tetrahidrofurano, p.e. 62-63°C/1,3 mm Hg.

15          4,0 g (25 mmoles) del tiolacetato se hidrolizan según  
 se describe en el Ejemplo A 6, produciendo 2,38 g (80%)  
 del cis/trans-3-mercapto-5-metil-tetrahidrofurano p.e.  
 57-58°C/14 mmHg;  $N_D^{20} = 1,4795$ .

20          Datos de absorción infrarroja: máximos a 2970, 2925,  
 2860, 2540, 1440, 1380, 1350, 1080, 1050, 1015, 890 y -  
 810  $\text{cm}^{-1}$ .

Datos de masas:		m/e	intensidad %	m/e	intensidad %
		85	46	54	21
		73	33	47	20
25		60	20	45	48
		59	17	43	72
		55	100	41	100

30          Los tiempos de retención relativa son de 27,3 minutos pa-  
 ra el compuesto trans y de 27,7 minutos para el compuesto  
 cis, frente a 43, 1 minutos encontrados para el dodecano.



Ejemplo A 9

Preparación de 3-mercapto-2-metil-4,5-dihidrofurano

13,65 g (0,1 m) de 3-cloro-3-acetilpropanol (p.e. 90-110°C/2 mm Hg;  $n_D^{20}$  1,4740), preparados según el método descrito por J.R. Stevens y G. A. Stein, J. Am. Chem. Soc. 62, 1045 (1940), se hierven a reflujo con 18,6 g (0,15 m) de tiolacetato potásico en 100 ml de acetona durante unas 2 horas. Después de enfriada se filtra la mezcla de reacción se evapora el filtrado a sequedad y el residuo se disuelve en agua. La solución acuosa se extrae 5 veces con cloroformo y los extractos reunidos se lavan, secan y evaporan. La destilación del residuo formó 3-tioacetoxi-2-metil-4,5-dihidrofurano, p.e. 57-59°C/0,6 mm Hg.

Se disuelven 5 g (31,6 moles) de 3-tioacetoxi-2-metil-4,5-dihidrofurano en 156 ml de un metóxido sódico 0,4 N en metanol y se deja a la temperatura ambiente durante 24 horas. Se purifica el producto de reacción de la forma normal obteniéndose el compuesto citado en el título que podría ser aislado mediante cromatografía de gases preparativa.

Datos de absorción infrarroja: máximos a 2960, 2920, 2890, 2860, 1740, 1663, 1635, 1480, 1435, 1400, 1380, 1365, 1220, 1060, 1030, 980, 960, 905 y 680  $\text{cm}^{-1}$ .

Datos de masas:	m/e	intensidad %	m/e	intensidad %
	116	70	60	24
	84	22	45	55
	83	20	43	100
	73	36	42	20
	71	19	41	20

El tiempo de retención relativa es de 30,6 minutos frente



19 NOV 1960

1 a 43,1 minutos encontrado para el dodecano.

Ejemplo A 10

Preparación de 3-mercapto-5-metil-4,5-dihidrotiofeno.

5 2 g de 5-metil-tetrahidrotiofeno-3-ona (p.e. 68-69, 50°C/11 mm Hg;  $n_D^{20}$  1,5062), preparado según el método - descrito por M. A. Gianturco, c.s., Tetrahedron, 20 1763 (1964), se disuelven en 25 ml de etanol (saturado de cloruro de hidrógeno) y se tratan con sulfuro de hidrógeno a -80°C según el método dado por S. Bleisch y Mayer, Chem Ber. 100,100 (1967). Después de purificar la mezcla de -

10 reacción el compuesto del título puede aislarse por cromatografía de gases preparativa.

Datos de absorción infrarroja: máximos a 2960, 2920, -- 2860, 2510, 1540, 1445, 1425, 1400, 1375, 1260, 1205, -

15 1080, 930, 825, 790, 720, 680  $cm^{-1}$ .

Datos de masas:

m/e	intensidad %	m/e	intensidad %
132	100	84	36
117	95	59	38
99	58	58	28
20 97	38	45	100
85	37	41	42

El tiempo de retención relativa es de 43,1 minutos frente al de 43,1 minutos encontrado para el dodecano.

Ejemplo A 11

25 Preparación de 3-mercapto-5-metil-4,5-dihidrofurano.

30 2,75 g de 5-metil-tetrahidrofuran-3-ona, p.e. 88 -- 89°C/112 mm Hg, preparados según el método descrito -- por H. Wijnberg, J Amer. Chem. Soc. 80, 364 (1958), se disuelven en 3,5 ml de etanol (saturado de gas HCl). La solución se enfría hasta -80°C y se trata con sulfuro de



1 hidrógeno según describe R. Mayer, Angw. Chem., Intern. Edition 3,277 (1964).

Después de purificar el producto de reacción, el compuesto del título se aísla por destilación a presión reducida en atmósfera de nitrógeno y por cromatografía -  
5 de gases preparativa.

Datos de absorción infrarroja: máximos a 2980, 2930, 2862, 2540, 1620, 1455, 1385, 1270, 1235, 1110, 1080, 1050, 1035, 945, 899, 825, 650  $\text{cm}^{-1}$ .

10	Datos de masas	m/	i. %	m/e	i. %	m/e	i. %
		116	17	55	11	42	50
		73	13	45	32	41	26
		72	22	43	100	39	25
		71	34				

15 El tiempo de retención reletiva es de 29,0 minutos frente al de 43,1 encontrado para el dodecano.

Ejemplo A 12

Preparación de 3-mercapto-2,5-dimetil-4,5 dihidrofurano.

2,0 g de 2,5-dimetil-tetrahidrofurano-3-ona (p.e. 143°C/atm.;  $n_D^{20}$  1,4240) preparada según el método descrito G. Dupont, Ann de Chimie et de Physique, 8<sup>e</sup> serie, Tôme 30,535 (1913), se transforman en el compuesto del título con sulfuro de hidrógeno, según se describe en el -  
Ejemplo A 11. Del producto de reacción se aísla el compues  
25 to del título por cromatografía de gases preparativa.

Datos de absorción infrarroja: máximos a 2975, 2925, 2862, 2540, 1610, 1460, 1450, 1378, 1330, 1262, 1218, 938, 875, 830  $\text{cm}^{-1}$ .

30	Datos de masas:	m/e	i. %	m/e	i. %	m/e	i. %
		130	14	55	10	43	100



1	88	10	53	14	41	13
	87	12	45	20	39	14
	71	24				

5 El tiempo de retención relativa es de 28,5 minutos frente al de 43, 1 minutos encontrando para el dodecano.

Ejemplo A 13

Preparación de 3-mercapto-2,5-dimetil-4,5-dihidrotiofeno

10 Según el método descrito por H. A. Gianturco, Tetrahedron 64, 1763 (1964), se prepara 2,5-dimetil-tetrahidrotiofeno-3-ona (p.e. 72-82°C/12 mm Hg;  $n_D^{20}$  1,4908) a partir de 4,6 g (0,2 moles) de sodio, 26 g (0,2 m) de metil-mercapto-propionato y 22 g (0,22 moles) de metil-crotonato. Una vez purificado el producto de reacción produjo 39 g de un residuo aceitoso que, después de destilado, dio 21,7 g (58%) de 2,5-dimetil-3-carbometoxi-tetrahidrotiofeno-4-ona, p.e. 80-84°C/0.2 mm Hg. La hidrólisis descarboxilizadora del b-cetoester se efectúa hirviendo a reflujo durante una hora en H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> acuoso al 10%. Una vez purificado el producto de reacción produjo 2,5-dimetil-tetrahidrotiofeno-3-ona con un rendimiento casi cuantitativo; p.e. 80°C/12 mm Hg.

20 La cetona preparada según se ha señalado anteriormente se transforma en el compuesto del título y puede aislarse por cromatografía de gases preparativa.

25 Datos de absorción infrarroja: máximos a 2960, 2920, 2882, 1837, 1450, 1440, 1290, 1250, 1210, 1152, 1015, 1000, 688, cm<sup>-1</sup>.

30	Datos de masas:	m/e.	i. %	m/e	i. %.
		146	90	61	25
		131	44	59	100



1	i= intensidad	113	60	45	55
		98	38	41	28
		85	24	39	36

5 El tiempo de retención relativa es de 43,1 minutos frente a 43,1 min. encontrado para el dodecano.

Ejemplo A 14

Preparación de cis/trans 3-mercapto-2-metil-tetrahidrotiofeno

10 23,2 g (0,2 m) de 2-metil-tetrahidrotiofeno-3-ona (p.e. 68-70°C/11 mm Hg;  $n_D^{20}$  1,5079) preparada según el método descrito por P. Karrer y H. Schmid, Helv. Chim. Acta 27,124 (1944), disueltos en 150 ml de éter seco se añaden gota a gota durante 45 min. a una suspensión de 7,8 g (0,2 m) de  $LiAlH_4$  en 300 ml de éter seco.

15 Una vez terminada la adición la mezcla de reacción se hierve durante dos horas en atmósfera de nitrógeno, se enfría en un baño de hielo y se añade una mezcla de 30 ml de etilacetato y 100 ml de éter. Después de la filtración, se lava la capa orgánica con agua, se seca y se evapora. Del residuo puede aislarse la mezcla cis/trans de 20 3-hidroxi-2-metil-tetrahidrotiofeno.

La mezcla cis/trans de los alcoholes preparada según se ha señalado anteriormente se transforma en sus p-toluenosulfonatos por el método descrito antes.

25 Se tratan los ésteres p-toluenosulfónicos con tiolacetato potásico en acetona, como se describe para la preparación del Ejemplo A 8 y se purifica de la manera normal.

30 Después de hidrolizado el tiolacetato con metóxido sódico en metanol durante 18 horas a la temperatura ambiente



1969

1 te, se añade agua y se extrae el líquido con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Después de acidificada se extrae de nuevo la fase acuosa con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se seca la capa orgánica con Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> y se evapora, formándose cis/trans 3-mercapto-2-metil-tetrahidrotiofeno.

5 Se aislan los isómeros por cromatografía de gases, tal -- como se describe anteriormente.

Datos de absorción infrarroja: cis: máximos a 2962, 2920, 2895, 2865, 1456, 1442, 1376, 1315, 1260, 1200, 1170, 1020, 960, 680, trans: 2962, 2925, 2880, 2850, 1450, 1440, 1379, 1330, 1270, 1200, 670 cm<sup>-1</sup>.

	Compuesto cis		Compuesto trans	
	m/e	i. %	m/e	i. %
	134	32	134	82
	85	19	74	70
15	74	38	69	54
	69	20	67	35
	59	27	59	26
	55	28	55	48
	47	28	47	26
20	i=int. 45	52	45	36
	41	100	41	100
	39	47	39	45

El tiempo de retención relativa es de 41,6 minutos para el cis y 43, 8 para el trans frente a 43, 1 minutos encontrado para el dodecano.

25 Ejemplo A 15

Síntesis de cis/trans 3-mercapto-5-metil-tetrahidrotiofeno

23,2 g (0,2 m) de 5-metil-tetrahidrotiofeno-3-ona p.e. 88-89°C/112 mm Hg se transforma con LiAlH<sub>4</sub> en la mezcla cis/trans de 3-hidroxi-5-metil-tetrahidrotiofeno me--

30



1

diante el método descrito anteriormente.

5

A partir de esta alcohol/mezcla se obtienen los ésteres p-toluenosulfónicos por el método normal, transformando los últimos en los tioacetatos y posteriormente en el compuesto del título por hidrolización con metóxido sódico en metanol. El aislamiento de 3-mercapto -5-metil-tetrahidrotiofeno se consigue por destilación y por cromatografía de gases preparativa;  $n_D^{20}$  1,5568.

10

Datos de absorción infrarroja: máximos a 2958, 2920, 2860, 2540, 1450, 1435, 1375, 1268, 1205, 1182, -- 1030, 1000, 940, 735, 715, 700  $cm^{-1}$ .

15

Datos de masas:	m/e	i.%	m/e	i.%
	134	100	49	88
	86	42	45	45
	85	46	43	46
	84	62	41	52
	61	36		
	59	38	i= intensidad	

20

El tiempo de retención relativa es de 40,5 minutos frente a 43,1 minutos encontrado para el dodecano.

Ejemplo A 16

Síntesis de 3-mercapto-2,5-dimetiltetrahidrofurano

25

2,5-dimetiltetrahidrofurano-3-ona, p.e. 143°C/atm,  $n_D^{20}$  1,4240, se reducen con  $LiAlH_4$  según se describe anteriormente, dando una mezcla de estereoisómeros de 3-hidroxi-2,5-dimetiltetrahidrofurano. Estos últimos se transforman en los ésteres p-toluenosulfónico y luego se tratan con tioacetato potásico. Después de hidrolizado el éster tioacético con metanolato sódico, se aísla el compuesto del título por cromatografía de gases preparativa.

30



1 Datos de absorción infrarroja: máximos a 2975, 2930, 2870, 2540, 1458, 1448, 1380, 1165, 1125, 1100, 1083, 951, 916, 880  $\text{cm}^{-1}$ .

5 Datos de masas:

	m/e	i.%	m/e	i.%	m/e	i.%
	99	26	73	26	43	53
	98	19	60	24	39	14
	88	50	55	100		
i= intensidad	83	8	45	18		

10 El tiempo de retención relativa es de 20,0 minutos frente a 43,1 minutos encontrado para el dodecano.

Ejemplo A 17

Síntesis de 3-mercapto-2,5-dimetiltetrahidrotiofeno.

15 2,5-dimetiltetrahidrotiofeno-3-ona, p.e. 143°C/atm.,  $n_D^{20}$  1,4240, se reduce con  $\text{LiAlH}_4$ , se transforma en los ésteres p-toluenosulfónicos y en los tioacetatos, y finalmente en el compuesto del título por el procedimiento descrito anteriormente para el correspondiente compuesto oxigenado. El compuesto del título se aísla por cromatografía de gases preparativa.

20 Datos de absorción infrarroja: máximos a: cis: 2965, 2925, 2865, 1458, 1450, 1380, 1310, 1250, 1168, 1025, 1000, 992, 938, 680, trans: 2965, 2920, 2860, 1455, 1448, 1378, 1270, 1190, 1168, 1020, 997, 985  $\text{cm}^{-1}$ .

25 Datos de masas:

	compuesto cis		compuesto trans	
	m/e	intensidad%	m/e	intensidad%
	148	36	148	48
	99	33	99	29
	67	40	67	46
30	61	90	61	88



1	60	39	60	39
	59	70	59	67
	55	100	55	100
	45	68	45	53
5	41	80	41	70
	39	72	39	58

El tiempo de retención relativa es de 42,4 minutos para el cis y 44,7 minutos para el trans, frente a 43,1 minutos en contrado para el dodecano.

10 Ejemplo A 18

Síntesis de 3-mercapto-2-metil-4,5-dihidrotiofeno

2 g de 2-metil-tetrahidrotiofeno-3-ona p.e. 68-70°C/11 mm Hg;  $n_D^{20}$  1,5079, preparados de acuerdo con el método descrito por P. Karrer y H. Schmid, Helv. Chim. Acta, 27  
 15 124, (1944), se disuelven en 25 ml de etanol (saturado de cloruro de hidrógeno) y se tratan con sulfuro de hidrógeno a -80°C según describe R. Mayer, Angew. Chem; Intern. Edition, 3,277 (1964). A partir del producto de reacción, el  
 20 3-mercapto-2-metil-4,5-dihidrotiofeno puede aislarse por cromatografía de gases preparativa.

Datos de absorción infrarroja: máximos a 2960, 2930, 2910, 2840, 1585, 1435, 1400, 1375, 1300, 1265, 1149, 1020, 850, 750, 685, 675  $cm^{-1}$ .

25 Datos de masas:

m/e	i.%	m/e.	i.%. .	m/e.	i.%. .
132	100	98	28	65	19
131	29	97	34	59	70
99	90	71	23	58	18
				45	41

i = intensidad

30 El tiempo de retención relativa es de 48,0 minutos frente



1969

1 a 43,1 minutos encontrado para el dodecano.

Ejemplo A 19

Síntesis de 2,5-dimetil-2,3-dihidrofuran-3-tiona (3-mercaptopo-2,5-dimetilfurano)

5 56 mg de 2,5-dimetil-2,3-dihidrofuran-3-ona p.e. 66-68°C a 10 mm de mercurio,  $n_D^{22} = 1,4785$ , preparada según el método descrito por I. I. Nazarova, B. P. Gusev y V. F. Kucherov. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser Khim 1967 (7) 1850; - Chem. Abstr. 68 2549 P, se hierven a reflujo con 111 mg de pentasulfuro de fósforo en 10 ml de tolueno durante dos -  
10 horas. El compuesto del título se aísla por cromatografía de gases preparativa.

Datos de absorción infrarroja: máximos a 3.115, 2950, 2920, 2880, 2850, 1567, 1430, 1380, 1365, 1330, 1225, 1115, 1065, 15  
1000, 980, 920, 795, 646 y 615  $cm^{-1}$ .

Datos de masas: m/e intensidad% m/e intensidad%

129	4,5	95	10
128	65	85	25
127	22	45	10
20 113	8	43	100
96	4,5	39	9

El tiempo de retención relativa es de 42 minutos frente a 43,1 minutos encontrado para el dodecano

Ejemplo B 1

25 Se disuelven 0,5 g de 4-hidroxi-5-metil-2,3-dihidrofuran-3-ona en 30 ml de agua y se hacen reaccionar con 15 g de sulfuro de hidrógeno durante cuatro horas a 95-100°C en un autoclave con conducciones de vidrio. Al acabar el período de reacción se enfría la mezcla y se vierte sobre 100 ml  
30 de hielo-agua y se extraen cinco veces con diclorometano.



1 Los extractos reunidos (125 ml) se concentran a la presión  
atmósferica hasta 10 ml y el extracto concentrado de di-  
clorometano se analiza por cromatografía gas-líquido so-  
bre una columna de vidrio de 600 - 0,4 cm con Diatoport S  
5 como soporte la fase estacionaria es de Apiezón L al 10%  
y Carbowax 20 M al 1%. La temperatura se programa desde  
60-220°C a 4°C/min., el gas portador es nitrógeno con una  
velocidad de 40 ml/min. y la velocidad de registro es de  
48 cm/h. Pueden recogerse varias muestras de microgramo  
10 de los gases de salida del cromatógrafo y obtenerse de es-  
tas muestras los espectros infrarrojos, según el método  
descrito por H. Copier y J. H. v. d. Maas, Spectro Chemi-  
ca Acta, 23 A 2699 (1967).

Los espectros infrarrojos se determinaron  
15 utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer 225 y 257. Los  
datos de masas se determinaron utilizando un aparato A.  
E. I. MS-9 a una temperatura de la fuente de 200°C con el  
procedimiento siguiente: sobre una de las entradas del  
espectrómetro de masas se montó un capilar con una con-  
ductancia de 0,1 ml/min. Los tubos de vidrio con el eluen-  
20 te absorbido se conectaron a este capilar por medio de un  
esmerilado, se colocó un calentador alrededor del tubo de  
la muestra y se arrastró el compuesto, con una corriente  
de helio, dentro de la fuente de iones del espectrómetro  
de masas.  
25

A partir de la mezcla de reacción pue-  
den aislarse e identificarse los siguientes produc-  
tos.

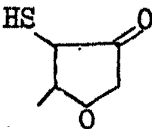
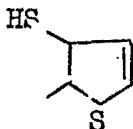
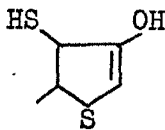
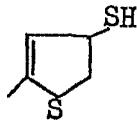
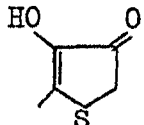
30



1	Datos de masas m/e e intensi- dad %	Datos de infrarro- jo (cm <sup>-1</sup> )	Tiempo de retención min.®)	Estruc- tura su puesta
	114 (100), 113 (50)	2950, 2920, 2850,	26,6	
	85 (60), 71 (45), 69	1585, 1560, 1518,		
5	(36), 59 (35), 53 (44),	1510, 1440, 1387,		
	51 (41), 45 (56), 43	1225, 1195, 1123,		
	(85)	1088, 1018, 940,		
		888, 730		
10	116 (70), 84 (22),	2960, 2920, 2890,	30,6	
	83 (20), 73 (36),	2860, 1740, 1663,		
	71 (19), 60 (24),	1635, 1480, 1435,		
	45 (55), 43 (100),	1400, 1380, 1365,		
	42 (20), 41 (20)	1220, 1060, 1030,		
15		980, 960, 905,		
		680.		
20	Correspondiente a los datos del Ejemplo A 11			
	Correspondiente a los datos del Ejemplo A 7		25,5	
	Correspondiente a los datos del Ejemplo A 6		29,2	
25	Correspondiente a los datos del Ejemplo A 8		27,3	
30	Correspondiente a los datos del Ejemplo A 8		27,7	



19

1	Datos de masas m/e e intensi- dad %	Datos de infrarro- ( $\frac{J_0}{cm^{-1}}$ )	Tiempo de retención min.®)	Estruc- tura su puesta
	132 (20), 117 (100), 100 (12), 99 (12), 85 (25) 59 (40), 58 (14), 45 (30), 43 (12), 41 (27)		37,5	
10	133 (62), 130 (60), 129 (55), 117 (47), 97 (65), 85, (55), 60 (67), 59 (94), 43 (35), 41 (52)		40,7	
15	®) Frente a 43,1 min. para el dodecano.			
20	132 (48), 131 (41) 103 (31), 97 (58), 71 (45), 67 (35), 59 (35), 45 (85), 43 (100), 41 (53)		42,5	
25	132 (48), 131 (41), 103 (31), 97 (58), 71 (45), 67 (35), 59 (35), 45 (85) 43 (100), 41 (53)	2960, 2910, 2850, 1725, 1645, 1420, 1378, 1255, 1115, 940, 780	48,1	
30	Correspondiente a los datos del Ejemplo A 1		47,0	



	Datos de masas m/e e intensi- dad %	Datos de infrarro- jo <sup>o</sup> (cm <sup>-1</sup> )	Tiempo de retención min. <sup>o</sup> )	Estruc- tura su- puesta
1				
	Correspondiente a los datos del Ejemplo A 18		48	HS 
5				
	Correspondiente a los datos del Ejemplo A 10		43,1	SH 

<sup>o</sup>) Frente a 43,1 min. para el dodecano.

10

Ejemplo B 2

Se tratan 0,5 g. de 4-hidroxi-2,5-dimetil-2,3-dihidrofuran-3-ona con 15 g de sulfuro de hidrógeno y se analizan como se describe en el Ejemplo B 1. Del producto de reacción se aislan e identifican los componentes siguientes:

15

	Datos de masas	Datos de infrarro- jo	Tiempo de ret.min. <sup>o</sup> )	Estruc- tura
	Correspondientes a los datos del Ejemplo A 19		42	SH 
20				
	Correspondiente a los datos del Ejemplo A 12		28,5	SH 
	Correspondientes a los datos del Ejemplo A 16		29,0	SH 
25				
	Idénticos a los datos del Ejemplo A 2		45,4	HO O 

30

<sup>o</sup>) Frente a 43,1 min. para el dodecano.



1 Ejemplo B 3

Se tratan 0,5 g de 4-hidroxi-5-metil-2,3-dihidrotiofeno-3-ona con 15 g de sulfuro de hidrógeno, según se describe en el Ejemplo B 1. Del producto de la reacción se aíslan los siguientes componentes de reacción.

5

Datos de masas	Datos de infrarrojo	Tiempo de ret. min)	Estructura
Correspondientes a los datos del Ejemplo A 15		40,5	
Correspondientes a los datos del Ejemplo A 14.		cis 41,6 trans 43,8	
Correspondientes a los datos del Ejemplo A 4		34 <sup>++</sup>	
Correspondientes a los datos del Ejemplo A 4		53,4 <sup>++</sup>	

10

15

20

<sup>+</sup>) Frente a 43,1 minutos para el decano.  
<sup>++</sup>) Frente a 27,2 minutos para el decano.

Ejemplo B 4

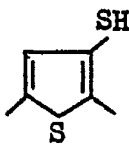
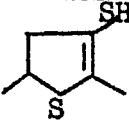
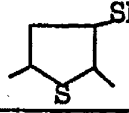
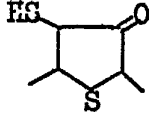
25

Se tratan 0,5 g de 4-hidroxi-2,5-dimetil-2,3-dihidrotiofeno-3-ona con 15 g de sulfuro de hidrógeno, según se describe en el Ejemplo B 1. Del producto de reacción se aíslan los siguientes componentes:

30

-----  
-----  
-----



	Datos de masas	Datos de infrarrojo	Tiempo de ret.min <sup>†</sup> )	Estructura
1	144 (60), 143 (36), 114 (27), 113 (21), 111 (52), 99 (59),	2958, 2920, 2860, 1445, 1378, 1315, 1190, 1153, 1132,	44,5	
5	59 (100), 55 (29), 45 (55), 41 (23)	822, 680, 625		
	Correspondiente a los datos del Ejemplo A 13		43,1	
10	Correspondiente a los datos del Ejemplo A 17		cis 42,4 trans 44,7	
	Correspondiente a los datos del Ejemplo A 5			

<sup>†</sup>) Frente a 43,1 min. para el dodecano.

15 Ejemplo C 1

Se prepara una composición con sabor a carne de vaca añadiendo 250 ml de agua a una mezcla de 5,7 g de 4-hidroxi-5-metil-2,3-dihidrofuran-3-ona y 25 g de cisteína y calentando la mezcla a unos 100°C durante 2 horas y media. La mezcla resultante se enfría y cantidades comprendidas entre 0,2 y 2,0 ml de la mezcla de reacción se rocian sobre porciones de 100 g de proteína vegetal texturada deshidratada que no contiene carne alguna. De este modo se comunica a este material un excelente sabor a carne asada, según estimaron once de un equipo total de doce catadores expertos.

25 Se añade dextrin-maltosa a una porción de la mezcla sazonada que resulta de la reacción anteriormente descrita en una cantidad que proporcione una composición que contenga unas setenta partes en peso de dextrin-maltosa por cada parte de la sustancia calculada sobre la base del sólido. Se liofiliza

30



za la composición y se obtiene un producto con sabor a carne de vaca.

Ejemplo C 2

A 6,4 g de 4-hidroxi-2,5-dimetil-2,3-dihidrofuran-3-ona en una solución tampón que contiene unos 35 g de acetato sódico, unos 14 g de ácido acético y 400 ml de agua (pH 5,0), se añade a lo largo de un período de 30 minutos una solución de 12 g de sulfuro sódico ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) en 200 ml de agua. Después se hierve la mezcla bajo condiciones de reflujo a presión atmosférica durante dos horas y se deja enfriar. El pH es entonces de 6,6. La mezcla de reacción así obtenida posee un buen sabor a carne asada.

Ejemplo C 3

Se calienta una mezcla de 7,2 g de 4-hidroxi-2-hidroximetil-5-metil-2,3-dihidrofuran-3-ona, 12 g de sulfuro sódico ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) y 300 ml de agua, en un matraz de base redonda provisto de condensador de reflujo durante dos horas a una temperatura de 110°C. Se separa después el condensador de reflujo y el contenido se enfría hasta la temperatura ambiente. La solución resultante tiene un sabor que semeja el de la carne asada.

Ejemplo C 4

6,3 g de 3-hidroxi-2-metil-1,4-pirona, 3,8 g de tioacetamida y 100 ml de agua se calientan juntamente en un matraz de fondo redondo a 100°C durante dos horas y media. Luego se deja enfriar la mezcla de reacción (pH 4,3) y se ve que posee un excelente sabor a carne de vaca asada.

Ejemplo C 5

Se prepara una composición con sabor a carne de vaca asada añadiendo 200 ml de agua a una mezcla de 7.0 g de 3-hidroxi-2-etil-1,4-pirona y 4,6 g de mercaptoacetamida



1 y calentando la mezcla a 100°C durante cinco horas. Se ob  
tiene un producto que posee un buen sabor a carne asada.  
Antes de usarlo combinado con el producto alimenticio, se  
ajusta el pH a 5,5 mediante adición de solución de hidró-  
5 xido sódico.

Ejemplo C 6

3,0 g de una mezcla al 70/30 de 4-hidroxi-2-metil-  
5-etil-2,3-dihidrofuran-3-ona y 4-hidroxi-5-metil-2-etil-  
2,3-dihidrofuran-3-ona, 9,0 g de cisteina y 60 ml de agua  
10 se calientan en un matraz de fondo redondo provisto de -  
condensador de reflujo durante dos horas a 100°C. Luego  
se quita el condensador de reflujo y el contenido se en-  
fria hasta la temperatura ambiente. La solución resultan-  
te tiene un buen sabor a carne asada.

15 Ejemplo C 7

Se prepara una composición con un sabor parecido a  
carne añadiendo 100 ml de agua a una mezcla de 4,0 g de -  
4-hidroxi-2,5-dietil-2,3-dihidrofuran-3-ona y 20,0 g de -  
cisteina y calentando la mezcla a 95-100°C durante cuatro  
20 horas.

Ejemplo C 8

Una mezcla de 1,5 g de 4-hidroxi-5-metil-2,3-dihi-  
drofuran-3-ona y 1,5 g de cisteina en 30 ml de agua se ca  
lienta a unos 100°C durante dos horas y media. A la solu-  
25 ción resultante se añade 33 g de malto-dextrina. La solu-  
ción así obtenida se liofiliza cuidadosamente. El polvo  
obtenido se utiliza como un buen sabor a carne de vaca  
en sopa o en salsa.

Ejemplo C 9

30 6,3 g de 3-hidroxi-2-metil-1,4-pirona, 10,5 g de sulfuro



1       sódico ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) y 100 ml de agua se calientan juntos  
en un matraz de fondo redondo a  $100^\circ\text{C}$  durante dos horas  
y media.

5       A la mezcla reaccionante se añaden 117 g de malto  
dextrina. La solución resultante se deshidrata por pulve  
rización inmediatamente. El polvo así obtenido demuestra  
tener un buen sabor a carne de vaca.

Ejemplo C 10

10       5,0 g de 4-hidroxi-2,5-dimetil-2,3-dihidrofura-3-  
ona, 0,5 g de sulfuro de hidrógeno y 100 ml de agua se -  
colocan en un autoclave y se calentaron durante dos horas  
a  $100^\circ\text{C}$ . A la solución resultante se añaden 100 g de mal-  
todextrina. La solución así obtenida se liofiliza cuida-  
dosamente. El polvo obtenido se utiliza como sabor a car-  
ne de vaca en sopas.

15       Ejemplo C 11

20       1,6 g de 4-hidroxi-2,5-dimetil-2,3-dihidrofuran-3-  
ona, 8,0 g de glutatona y 50 ml de agua se calientan du-  
rante hora y media a  $100^\circ\text{C}$  en un matraz de fondo redondo  
provisto de condensador de reflujo. Se añaden a la solu-  
ción resultante 5,0 g de cisteína, y se calienta de nue-  
vo la mezcla durante 2 horas a  $100^\circ\text{C}$ . La solución resul-  
tante tiene un buen sabor a carne asada.

Ejemplo C 12

25       Una mezcla de 4 g de hidrolizado de caseína en pol-  
vo, 2 g de cisteína, 1 g de xilosa, 1 g de 4-hidroxi-5-me-  
til-2,3-dihidrofuran-3-ona y 50 ml de agua se calientan  
en un matraz con agitación durante dos horas y media a  
30        $95^\circ\text{C}$ . La solución así obtenida resultó poseer un buen sa-  
bor a carne de vaca.



1 Ejemplo C 13

Una mezcla de 5 g de 4-hidroxi-5-metil-2,3-dihidro-  
tiofeno-3-ona (cf Ejemplo A 1), 0,5 g de sulfuro de hidró-  
geno y 50 ml de agua se calientan en un autoclave durante  
5 4 horas a 100°C y luego se deja enfriar. Se obtienen un  
producto con sabor a carne asada que se diluye a un volu-  
men de 1 litro, formando un condimento líquido cárnico.

Ejemplo D 1

10 Se prepara una sopa seca húngara mezclando los si-  
guientes ingredientes:

	<u>gramos</u>
Carne seca	5
Sal	8
Glutamato monosódico	2
15 Hidrolizado proteínico	1
Cebolla seca	5
Cebolla tostada	5
Tomate en polvo	4
Pimentón en polvo	3
20 Sebo de vaca	10
Almidón de maíz	25
Hierbas y especias	4

De acuerdo con esta receta se preparan dos porcio-  
nes, utilizando cada porción en preparar un litro de sopa  
25 húngara hirviéndola con 1 litro de agua durante 20 minu-  
tos. A la primera porción se añade 0,5 ml de etanol, mien-  
tras que a la segunda porción se añade 0,5 ml de etanol  
que contiene 5 mg de 3-mercapto-2-metil-tetrahidrofurano  
(cf. ejemplo A 7). Ambas sopas se han comparado por un equi-  
30 po compuesto por 12 personas. La mayoría de ellas prefería



NOV. 1963

1 la sopa a la que se había incorporado el 3-mercapto-2-  
metiltetrahidrofurano. El equipo señaló como razón pa  
ra esta preferencia el sabor más pronunciado parecido  
a carne del producto pertinente.

5 Ejemplo D 2

Se prepara una sopa de pollo con los siguientes in-  
gredientes:

	<u>gramos</u>
Sal	7
10 Glutamato monosódico	1
Extracto de carne	2
Hidrolizado proteínico	1
Trocitos de pollo	4
Tallarines	25
15 Grasa de pollo	7
Hierbas y especies	4

Estos ingredientes se hierven con 1 litro de agua du-  
rante 10 minutos, añadiendo después una solución de 0,1  
mg de 3-mercapto-5-metiltetrahidrofurano (cf Ejemplo A 8)  
20 en 0,5 ml de etanol. Esto dio por resultado una sopa con  
un sabor más completo y pronunciado a pollo, si se compa  
ra con la sopa a la que no se ha añadido sazónante.

Ejemplo D 3

25 Se prepara un jugo a partir de los ingredientes siguien  
tes:

	<u>gramos</u>
Fécula de patata	15
Cebolla en polvo	2,5
Glutamato monosódico	3
30 Sebo de vaca	20



1		<u>gramos</u>
	Harina	15
	Caramelo	1,6
	Pimienta	0,02
5	Hojas de laurel	0,02
	Clavo	0,02
	Cloruro sódico	8
	Hidrolizado proteínico	4
	Extracto de vaca en polvo	2
10	Tomate en polvo	1

La fécula de patata y la harina se añaden al sebo de vaca fundido agitando continuamente. Los otros ingredientes se mezclan bien y se añaden así mismo al sebo de vaca. Toda la mezcla se hierve en un litro de agua. El jugo así obtenido se divide en dos porciones de 500 ml. A la primera porción se añade 0,5 ml de etanol y a la segunda porción 2,5 mg de 3-mercapto-2-metil-4,5-dihidrofurano (cf. Ejemplo A 9) disuelto en 0,5 ml de etanol.

Ambos jugos se compararon por un equipo compuesto de 14 personas. El jugo que contenía 3-mercapto-2-metil-4,5-dihidrofurano lo prefirieron 12 personas debido a su sabor a carne más pronunciado.

Ejemplo B 4

Se prepara un polvo condimentador con los siguientes ingredientes:

25	Extracto de carne en polvo	4	<u>gramos</u>
	Sal	5	
	Glutamato monosódico	3	
	5 Ribo-nucleótidos	0,1	
30	Hidrolizado proteínico	2	



NOV. 1969

1	Cebolla en polvo	0,2
	Sal de apio	0,2
	Pimienta	0,02
	Malto-dextrina	0,3.

5           Se prepara según esta receta un segundo polvo condimen-  
 tador. La única diferencia es que en este caso la malto-  
 dextrina contiene 10 mg de 3-tioacetoxi-2-metil-4,5-dihid-  
 rofurano por gramo (cf. Ejemplo A 9). Se disuelven 12 g  
 de ambos polvos condimentadores en un litro de agua ca-  
 10       liente, habiendo sido probados por un equipo compuestos  
 de 12 personas. El polvo condimentador que contenía el  
 3-tioacetoxi-2-metil-4,5-dihidrofurano fue unánimemente  
 preferido gracias a su sabor de carne más pronunciado.

Ejemplo D 5

15           Se prepara un jugo a partir de los ingredientes siguien-  
 tes:

		<u>gramos</u>
	Fécula de patata	30
	Cebolla en polvo	5
20	Glutamato monosódico	6
	Sebo	40
	Harina de trigo	30
	Color de caramelo	3,2
	Pimienta	0,04
25	Hojas de laurel	0,04
	Clavo	0,04
	Sal	16
	Hidrolizado proteínico	8
	Extracto de carne en polvo	4
30	comercial	



NOV. 1969

1 Tomate en polvo 2.

5 El sebo se encuentra fundido y la fécula de patata y la harina de trigo se añaden agitando continuamente. Posteriormente se mezcla bien el resto de los ingredientes - y se añaden también, agregando agua a la mezcla hasta un volumen de 2 litros e hierviéndolo durante 10 minutos.

10 El jugo así obtenido se divide en dos partes iguales, añadiendo a la primera parte una solución de 10 ml de -- agua que contiene 10 mg de 4-hidroxi-2,5-dimetil-2,3-dihidrotiofeno-3-ona (cf. Ejemplo A 2), mientras que a la otra parte se añaden 10 ml de agua.

Una vez mezcladas, se probaron ambas muestras por un equipo compuesto por 9 personas, de las cuales 8 preferían la muestra que contenía el derivado de tiofeno.

15 Ejemplo D 6

Se prepara una salsa de carne con pimentón a partir de los siguientes ingredientes:

	<u>gramos</u>
19 Pimentón rojo fresco,	80
20 desmenuzado	
Pimentón en polvo	12
Cebolla, desmenuzada	100
Puré de tomate	30
Sal	15
25 Pimienta	1
Ajo en polvo	0,1
Grasa animal hidrogenada	30
Harina de trigo	60
Carne	250
30 Agua hasta	1000



1969

1           La carne se frie en la grasa y la cebolla y el pimen  
tón se añaden y guisan en la mezcla. Después se añaden --  
200 g de agua y el resto de los ingredientes, salvo la ha  
rina de trigo, y se calienta a ebullición. Se mezcla la  
5           harina de trigo con otros 200 g de agua y esto se añade -  
para espesar la salsa. Luego se añade el agua restante.

          La salsa de carne así obtenida se divide en dos par-  
tes iguales, añadiendo a una de las muestras 10 ml de agua,  
en la que se disuelven 10 mg de 4-hidroxi-2,5-dimetil-2,3-  
10          dihidrotiofeno-3-ona (cf. Ejemplo A 2), mientras que a la  
otra muestra se añaden 10 ml de agua pura. Probadas ambas  
salsas por un equipo compuesto por 9 personas, la mayo-  
ría prefirió la muestra que contenía el derivado de tiofe  
no.

15          Ejemplo D 7

          Se prepara una sopa de pollo mixta con los ingredien  
tes siguientes:

	<u>gramos</u>
20          Sal	3
Glutamato monosódico	2
Sacarosa	1
Extracto de carne	5
Hidrolizado proteínico	2,5
25          Pollo en polvo	3
Grasa de pollo	5
Trozos de pollo seco	2
Tallarines	30
Perejil seco	0,3
30          Especias mixtas	2



NOV. 1969

1

La mezcla se utiliza para preparar un litro aproximadamente de sopa de pollo hirviéndola con un litro de agua durante 10 minutos.

5

La sopa así obtenida se divide en dos porciones. A la primera porción se añaden 2 ml de la mezcla sazonzante preparada de acuerdo con el Ejemplo A 1. Probadas ambas sopas por un equipo compuesto por 12 personas la mayor parte de ellas prefirió la sopa condimentada de acuerdo con la invención.

10

Ejemplo D 8

Se prepara una salsa a partir de los siguientes ingredientes:

	<u>gramos</u>
	Fécula de patata 15
15	Cebolla en polvo 2,5
	Glutamato monosódico 3
	Sebo de vaca 20
	Harina 15
	Caramelo 1,6
20	Pimienta 0,02
	Hojas de Laurel 0,02
	Clavo 0,02
	Cloruro sódico 8
	Hidrolizado proteínico 4
25	Extracto en polvo de carne 2
	de vaca
	Tomate en polvo <u>1</u>
	72,16

30

La fécula de patata y la harina se añaden al sebo de vaca fundido a 60°C con agitación continua. Los demás in-



NOV. 1969

1 gredientes se mezclan bien y se añaden igualmente al sebo de vaca. Toda la mezcla se hierve en un litro de agua.

5 La salsa así obtenida se divide en dos porciones de 500 ml. En la primera porción se disuelven 250 mg de malto-dextrina; la segunda porción, 250 mg del polvo sazonante preparado según el Ejemplo C 8. Ambas salsas se estimaron en un ensayo de comparación aparejado por un equipo compuesto de 12 personas.

10 La salsa que contenía el polvo sazonante la prefirieron 10 de los 12 catadores, debido a su sabor más pronunciado a carne frita.

Ejemplo D9

Se obtiene una composición básica para una sopa seca de carne de vaca mezclando los siguientes ingredientes:

15		<u>gramos</u>
	Cebolla en polvo	0,5
	Especie mixta	0,5
	Grasa	4
	Vegetales secos de sopa	1
20	Glutamato monosódico	2
	Fécula de patata modifi	3
	cada	
	Tallarines	20
	Sal	8

25 Se añade un litro de agua a la mezcla y el total se hierve durante 5 minutos. La sopa así obtenida se divide en dos porciones de 500 ml. En la primera porción se disuelven 150 mg de malto-dextrina y en la segunda porción 150 mg de polvo sazonante preparado según el Ejemplo C 8.

30 Ambas sopas se apreciaron en un ensayo de compara-



NOV. 1969

1 ción aparejado por un equipo compuesto por 8 personas. La  
sopa que contiene el polvo sazonnante tenía un sabor caracte-  
rístico a carne de vaca y fué preferida por 7 de los 8  
catadores.

5 Ejemplo D 10

Se prepara un litro de salsa según el método descrito  
to en el Ejemplo D 8. Se divide esta salsa en dos porcio-  
nes de 500 ml cada una. A la primera porción se añaden  
125 mg de malto-dextrina y a la segunda porción 125 mg -  
10 del polvo sazonnante preparado según el Ejemplo C 9. Des-  
pués se hierven ambas salsas durante 5 minutos. Enjuicia-  
das por un equipo compuesto de 9 catadores especializados,  
7 de ellos prefirieron la salsa con el polvo aromático, -  
mientras que las otras dos no manifestaron preferencia al-  
15 guna. Como razones para la preferencia se dieron un sa-  
bor más completo y un gusto más cárnico.

Ejemplo D 11

100 g de proteína vegetal texturada (T. V. P.) se -  
hiervén durante 15 minutos en 500 ml de agua juntamente -  
20 con:

	<u>gramos</u>
Glutamato monosódico	1,85
Sal	4,0
Hidrolizado proteínico	1,1
25 Polvo sazonnante preparado	6,0
según Ejemplo C 9	
Espicias	0,45

El T. V. P. así obtenido se ha comparado con el pro-  
ducto en el que el polvo sazonnante estaba sustituido por  
30 6,0 g de Malto-dextrina. Ambos productos T. V. P. fueron



NOV. 1969

1 apreciados en un ensayo de comparación aparejado. Generalmente se prefirió el producto con el polvo sazonzante. Como razones para esta preferencia se dieron un sabor más completo y un gusto mayor a carne.

5 Ejemplo D 12

Se prepara carne picada a partir de los siguientes ingredientes:

	<u>gramos</u>
Salchichón	825
10 Sal	10
Huevo entero	82,5
Migas de pan	<u>82,5</u>
	1000,-

15 La carne picada así obtenida se divide en dos porciones de 500 g cada una. A la primera porción se añade una mezcla de 10 g de migas de pan y 0,25 g de malto-dextrina, y a la segunda porción una mezcla de 10 g de migas de pan y 0,25 g de polvo sazonzante preparado según el Ejemplo C 10.

20 Albóndigas preparadas a partir de cada porción se frien en margarina durante 30 minutos. Las albóndigas de ambas porciones se probaron en su ensayo de comparación aparejado por un equipo compuesto de 8 personas. Resultó una preferencia unánime para las albóndigas que contenían el polvo sazonzante, debido al sabor más acusado a carne frita.

25 Ejemplo D 13

Se prepara una base para sopa de carne de vaca en la ta: añadiendo los ingredientes siguientes a 4 litros de agua

	<u>gramos</u>
Tallarines	160
30 Hierbas y especias	1,6



NOV. 1969

1

gramos

5

Sebo	80
Vegetales	400
Glutamato monosódico	16
Hidrolizado proteínico	16
Extracto de carne	16
Sal	64
Carne cruda	400

10

La cantidad total se divide en dos porciones, cada una de 2 litros. A una de las porciones se añaden 1,4 g de la solución sazonada preparada según el Ejemplo C 11. La segunda porción que se utiliza sin adición posterior, sirve como control. Las mezclas así obtenidas se envasan en latas de medio litro y se esterilizan en un autoclave. Una sopa lista para su consumo se prepara añadiendo al contenido de cada lata un volumen igual de agua. Después de calentadas, ambas sopas fueron servidas a un equipo compuesto por 19 personas para su ensayo organoléptico. La sopa con la solución sazonada fué preferida por 15 personas, debido a su mayor sabor a carne.

15

20

Ejemplo D 14

25

Se prepara un litro de salsa según el método descrito por el Ejemplo D 8. Esta salsa se divide en dos porciones de 500 ml cada una. A una de las porciones se añade 0,2 g de la solución sazonada obtenida en el Ejemplo C 11, mientras que la otra se utiliza sin más adiciones. Ambas salsas fueron enjuiciadas por un equipo compuesto por 9 personas, de las cuales 8 prefirieron la salsa con la salsa sazonante. Como razones para la preferencia se dieron un gusto más a carne y un aroma más completo.

30



NOV. 1969

1 Ejemplo D 15

5 Se prepara un litro de salsa según el método descrito en el Ejemplo D 8. Esta salsa se divide en dos porciones de 500 ml cada una. A la primera porción se le añade 0,5 g de la solución sazonada preparada según el Ejemplo C 13, y a la segunda porción, 0,5 g de una solución preparada según el método descrito en el Ejemplo C 13, excepto -  
10 que se omite el gramo de 4-hidroxi-2,3-dihidroxifuran-3-ona. Ambas salsas se han ensayado en una prueba de comparación aparejada por un equipo compuesto de 9 personas. La porción de salsa que contenía la solución sazonada preparada utilizando todos los ingredientes del Ejemplo C 12, fué significativamente preferida debido a su sabor a carne más pronunciado.

15 Ejemplo D 16

20 Se prepara un litro de salsa según el método descrito en el Ejemplo D 8. La salsa se divide en dos porciones de 500 ml cada una. A la primera porción se añade 250 mg del polvo sazonante preparado según el método descrito en el Ejemplo C 8, y a la segunda porción se añaden 12,5 mg de 4-hidroxi-5-metil-2,3-dihidrofuran-3-ona. Ambas salsas han sido apreciadas en un ensayo de comparación aparejado por un equipo compuesto por 16 catadores experimentados. -  
25 La salsa que contenía el polvo sazonante la prefirieron 12 de las 16 personas, en razón a su sabor más acusado a carne frita.

Ejemplo D 17

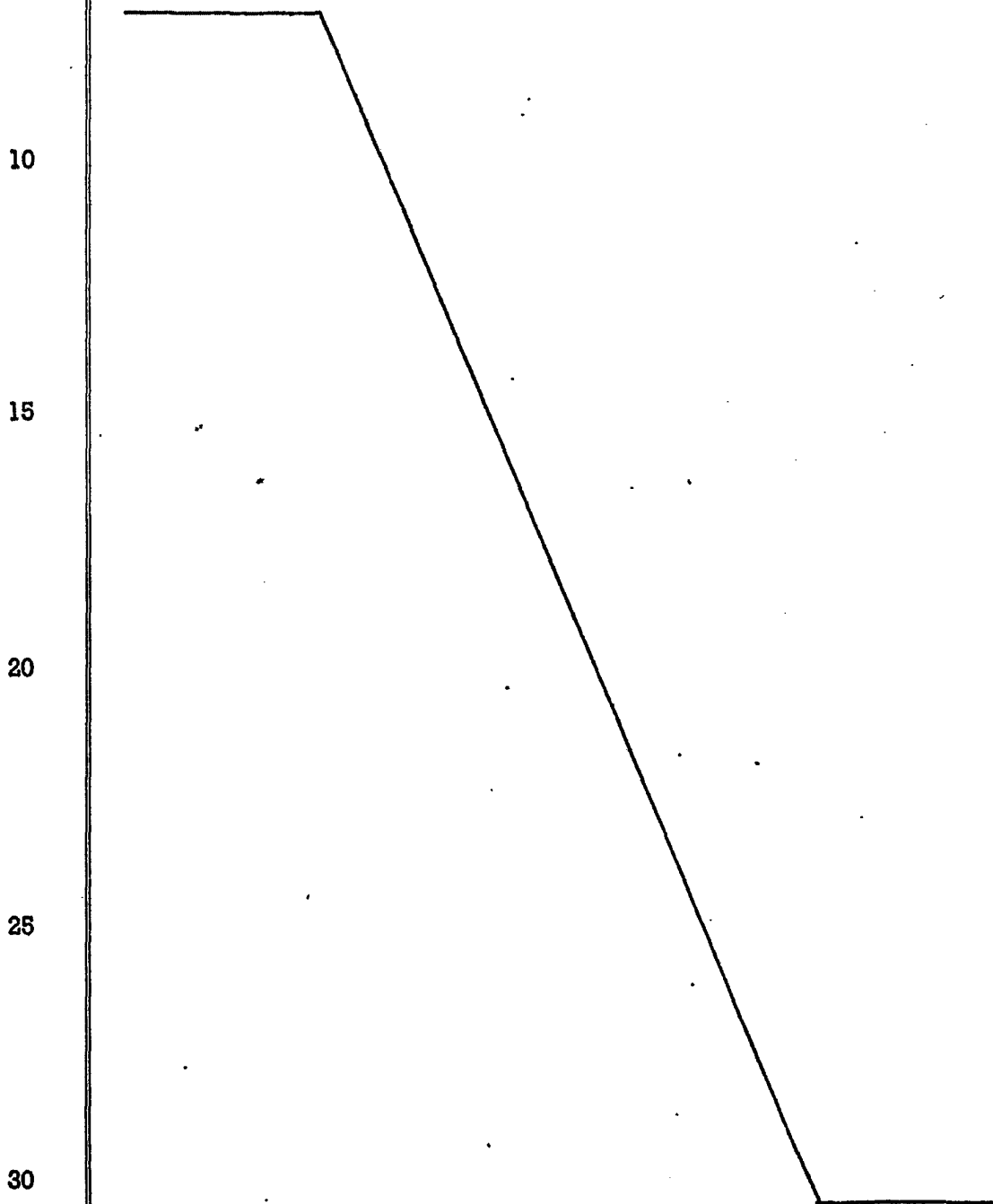
30 Una mezcla de 1,0 g de 4-acetoxi-5-metil-2,3-dihidrofuran-3-ona, 2,0 g de tioacetamida y 20 ml de agua se calientan conjuntamente en un matraz de fondo redondo a 100°C



1969

1 durante 4 horas. Luego se deja enfriar la mezcla de reac-  
ción. Esta posee un buen sabor a carne de vaca asada y se  
considera un aditivo favorable de una sopa de vaca prepara-  
da según el Ejemplo D 9.

5 En resumen la Patente de Invención que se solicita -  
deberá recaer sobre las siguientes



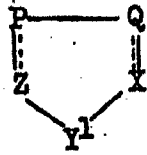


No. 368.982

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una sustancia sazonzante de alimentos, donde un compuesto heterocíclico de la estructura general

5



en donde  $\text{--- P ---}$  y  $\text{--- Q ---}$  representan



10

con la condición que no más de uno puede representar un grupo  $-\text{CH}_2-$ , ó grupo  $=\text{CH}-$ , A representa hidrógeno o un radical de ácido orgánico que contiene 1 a 7 átomos de carbono,  $\text{Y}^1$ ,  $\text{Y}^2$  y  $\text{Y}^3$  representan átomos de oxígeno o de azufre, de los cuales no más de uno representa un átomo de azufre,  $\text{--- Z ---}$  representa  $-\text{CHR}^1-$  ó  $=\text{CR}^1-$ ,

15

$\text{--- X ---}$  representa  $=\text{CR}^2-$ ,  $-\text{CHR}^2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CHR}^2-$ ,  $-\text{CH}-\text{CHR}^2$ ,  $-\text{CR}^2-\text{CH}_2-$  ó  $-\text{CR}^2=\text{CH}-$ ,

20

y  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, con tal que el número total de átomos de carbono sea al menos 1, pero inferior a 9, se hace reaccionar con sulfuro de hidrógeno o un compuesto que contiene azufre y libera sulfuro de hidrógeno en presencia de agua, y, si se desea, hacer reaccionar la mezcla obtenida con un aminoácido por lo menos, que no tenga ningún átomo de azufre en la molécula o con un monosacárido seleccionado entre pentosa y hexosa.

25

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde  $\text{--- P ---}$  representa  $=\text{C}-$

30

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en donde  $\text{--- Q ---}$  representa  $-\text{C}-$



POOR QUALITY



1 4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en  
donde ~~Z~~ Z --- representa  $-CHR^1-$  ó  $-CR^1-$ .

5 5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en  
donde  $R^1$  y  $R^2$  representan un átomo de hidrógeno, un grupo metil-  
lo o un grupo hidroximetilo.

6. Un procedimiento según la reivindicación 4, en  
donde  $Y^1$ ,  $Y^2$  y  $Y^3$  representan átomos de oxígeno.

7. Un procedimiento según la reivindicación 4 en  
donde A representa hidrógeno.

10 8. Un procedimiento según la reivindicación 6 en  
donde el compuesto heterocíclico se selecciona del grupo que  
consiste en:

4-hidroxi-5-metil-2,3-dihidrofuran-3-ona

4-hidroxi-2,5-dimetil-2,3-dihidrofuran-3-ona

15 4-hidroxi-2-metil-5-etil-2,3-dihidrofuran-3-ona

4-hidroxi-5-metil-2-etil-2,3-dihidrofuran-3-ona

4-hidroxi-2,5-dietil-2,3-dihidrofuran-3-ona

4-hidroxi-2-hidroximetil-5-metil-2,3-dihidrofuran-3-  
ona

20 4-acetoxi-5-metil-2,3-dihidrofuran-3-ona

9. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde el compuesto heterocíclico se selecciona del grupo que  
consiste en:

3-hidroxi-2-metil-1,4-pirona

25 3-hidroxi-2-etil-1,4-pirona

10. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde el compuesto heterocíclico se selecciona del grupo que  
consiste en:

4-hidroxi-5-metil-2,3-dihidrotiofeno-3-ona

30 4-hidroxi-2,5-dimetil-2,3-dihidrotiofeno-3-ona



1                   4-hidroxi-2-etil-5-metil-2,3-dihidrotiofeno-3-  
ona

4-hidroxi-2,5-dietil-2,3-dihidrotiofeno-3-ona.

5                   11. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde el compuesto que contiene azufre se selecciona a  
partir del grupo compuesto por cisteina, mercaptoacetamida  
y tioacetamida.

10                   12. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde el compuesto que contiene azufre se selecciona del  
grupo compuesto por sulfuros e hidrosulfuros de metales al-  
calinos, metales alcalinotérreos y amoníaco.

15                   13. Un procedimiento según la reivindicación  
1, que consiste además en hacer reaccionar la cetona he-  
terocíclica y el compuesto que contiene azufre con un ami-  
noácido, por lo menos, que no tenga ningún átomo de azufre  
en la molécula.

20                   14. Un procedimiento según la reivindicación  
1, que consiste además en hacer reaccionar el compuesto  
heterocíclico y el compuesto que contiene azufre con un  
monosacárido seleccionado del grupo compuesto por los mo-  
nosacáridos de pentosa y hexosa.

25                   15. Se reivindica por último, como objeto so-  
bre el que ha de recaer la Patente de Invención que se so-  
licita: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA SUSTANCIA SAZO-  
NANTE DE ALIMENTOS".



1

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

5

Madrid, 30 Junio 1969

BERNARDO UNGRIA

P.P.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'B. Ungria', written over the typed name and 'P.P.'.

10

13

20

25

30