

A23 L 1/266



1970

Nº 380.774

380774

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>607</u>
SUBCLAS. <u>d</u>

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Museumpark 1, ROTTERDAM, Holanda.

ENUNCIADO: METODO PARA PREPARAR TIA-ALCANOTIOLES  
 ESPECIALMENTE UTILES PARA COMUNICAR O  
 INTENSIFICAR UN SABOR CARNICO A LOS  
 ALIMENTOS.

Prioridad: Patente Luxemburguesa n.º 58.893 del 17-6-69

MP.

POOR  
QUALITY



1970

# 380774

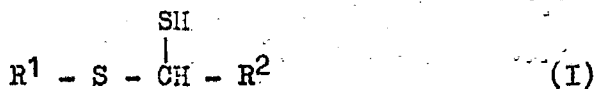
1

Este invento se refiere a métodos de saborización de alimentos y a métodos de preparación de los agentes saborizantes utilizados para este fin.

5

Se ha descubierto que los compuestos de azufre que contienen un radical tioéter y un radical mercapto secundario, cuando son incluidos en los alimentos les comunican un sabor a carne o refuerzan el sabor cárnico de estos alimentos. El invento se caracteriza por incorporar a un alimento un tia-alcanotiol de fórmula general I

10



15

donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, iguales o diferentes, representan un radical metilo o etilo, o una sal de un compuesto de este tipo. Los compuestos correspondientes a la fórmula I son nuevos. Como sal se utiliza la formada con un catión fisiológicamente aceptable, preferiblemente sodio.

20

De preferencia, se utiliza el 2-tiabutano-3-tiol, de fórmula CH<sub>3</sub>-S-CHSH-CH<sub>3</sub>. También pueden incorporarse al alimento dos o más tia-alcanotioles de acuerdo con el invento. El invento se refiere más especialmente a la intensificación del sabor cárnico de los alimentos. Es conocido el método de agregar ciertos compuestos a los alimentos como sopas, carnes, salsas, cubitos de caldo, productos cárnicos de imitación, productos para espolvorear sobre los alimentos, cubitos de salsa, croquetas y comidas preparadas con objeto de comunicarles un sabor cárnico o intensificar dicho sabor cárnico. Por ejemplo, para este fin se utilizan los hidrolizados de proteína, glutamato monosódico, 5'-nucleótidos, ácidos orgánicos carboxílicos y productos de la

25

30

380774



1970

1 reacción de pentosas con aminoácidos, especialmente cisteína. Además, se ha sugerido el uso de 2-metil- ó 2,5-dimetil-4-hidroxi-2,3-dihidrofuran-3-ona para este fin. Aunque  
5 los productos a los que se agregan estos compuestos con frecuencia poseen un sabor cárnico por sí mismos, frecuentemente este sabor no está suficientemente redondeado. El método del presente invento permite remediar este inconveniente.

10 Un homólogo inferior de los compuestos de este invento, es decir el tiapropanotiol, ha sido descrito como poseedor de un olor aliáceo. El olor del 2-tiabutano-3-tiol, por ejemplo, no solamente es menos pronunciado sino que también es de un tipo totalmente diferente. El homólogo inferior mencionado no puede sustituir a los compuestos de  
15 este invento para los fines establecidos. Esta diferencia de propiedades puede ser atribuida a la naturaleza del radical mercapto. Este radical es primario en el tiapropanotiol y secundario en los compuestos de este invento. El sabor cárnico obtenido con el 2-tiabutano-3-tiol, por ejemplo, está completamente ausente en el caso del tiapropanotiol. También se ha observado que el 2-tiapentano-3-tiol, el 3-tiapentano-2-tiol y el 3-tiahexano-4-tiol, que también  
20 contienen un radical mercapto secundario, producen el efecto requerido.

25 Los alimentos que pueden ser saborizados de acuerdo con el invento son, especialmente, los alimentos preparados para consumo en los cuales es apropiado agregar un sabor cárnico, como sopas, comidas preparadas, croquetas, cubitos de salsa y cubitos de caldo. Los compuestos del invento pueden agregarse también a composiciones saborizantes concen-  
30

380774



1 tradas, como polvos para espolvorear de los que se utilizan  
para corregir el sabor de un plato, en la cocina o en la  
mesa.

5 La cantidad de agente saborizante presente en el  
alimento preparado para consumo varía entre 0,1 y 1000 mg  
por cada 1000 kg, preferiblemente entre 0,2 y 100 mg por  
1000 kg. La cantidad exacta puede ser determinada experi-  
mentalmente en cada caso. La sal sódica, por ejemplo, que  
es sólida y no volátil, es adecuada para las pesadas en pe-  
10 queñas cantidades.

La cantidad de agente saborizante en una composición  
saborizante concentrada, por ejemplo un polvo para espol-  
vorear sobre los alimentos, también puede variar entre am-  
plios límites, dependiendo entre otras cosas de la natura-  
15 leza de las demás sustancias presentes, siendo una canti-  
dad adecuada, por ejemplo, de 1 a 25 mg/kg.

Los compuestos del invento no son estables en un me-  
dio acuoso y además son muy volátiles. Cuando se cumplen  
condiciones estrictas de temperatura y tiempo, puede deter-  
20 minarse qué cantidad de agente saborizante queda después de  
la esterilización de un producto enlatado. Como los produc-  
tos de degradación no presentan aparentemente aromas ni sa-  
bores desagradables, puede introducirse una dosis excesiva  
en el producto que ha de ser enlatado y esterilizado, que-  
25 dando la cantidad saborizante adecuada después del procesa-  
do y preparación del alimento. Por ejemplo, se ha encontra-  
do que una cantidad de 0,1 mg/kg en el caso de una sopa con-  
teniendo grasa, antes de la esterilización a 120°C durante  
30 minutos, es aceptable.

30

- 5 -  
380774



1970

1 Los compuestos son más estables en soluciones en di-  
solventes no polares, tales como grasas glicéridas. Su ve-  
locidad de descomposición en un medio acuoso no es tan gran-  
de que no puedan persistir después de la preparación de los  
5 alimentos. Su descomposición es retardada cuando están di-  
sueltos en grasa y de esta forma escapan al ataque por el  
agua. Los compuestos saborizantes de la invención pueden  
ser utilizados muy bien en productos secos como las mezclas  
secas para sopas y los polvos para espolvoreo.

10 La estabilidad durante el almacenamiento puede ser  
aumentada recubriendo los compuestos en cuestión, por ejem-  
plo con maltosa-dextrina, gelatina, goma arábiga y/o grasa.  
Esto puede conseguirse por emulsificación del compuesto sa-  
borizante en una solución acuosa de maltosa-dextrina, gela-  
15 tina o goma arábiga y eliminación del agua en la forma ade-  
cuada o disolviéndolo en una grasa y pulverizando esta so-  
lución. También se obtienen productos satisfactorios em-  
pleando mezclas de estos agentes recubrientes. Se obtienen  
productos muy satisfactorios cuando una solución de un tia-  
20 alcanotiol en grasa se recubre con maltosa-dextrina, gela-  
tina, goma arábiga o mezclas de estos productos. Un ejemplo  
preferido de un producto de este tipo es el obtenido por  
emulsificación de una solución del tia-alcanotiol en grasa  
en una solución acuosa concentrada de maltosa-dextrina y/o  
25 goma arábiga, de cuya emulsión es posteriormente expulsada  
el agua. Son especialmente adecuadas las mezclas de malto-  
sa-dextrina y goma arábiga.

30 Puede utilizarse cualquier agente emulsionante acep-  
table en la industria alimentaria, pero se obtienen buenos  
resultados cuando se emplea leche en polvo.

- 6 -  
380774



1970

1           Se obtiene un producto muy satisfactorio emulsionando 12 g de una solución solidificada del tía-alcanotiol en grasa en una solución acuosa concentrada de 24 g de malto-  
5           sa-dextrina y 24 g de goma arábiga, utilizando 4 g de leche en polvo desengrasada como emulgente y eliminando el agua de la emulsión obtenida en cualquier forma adecuada, v.g. por liofilización o secado por atomización. El agente savorizante es disuelto a continuación en los glóbulos de grasa que son protegidos por los agentes recubrientes.

10           Los productos así obtenidos son al parecer polvos estables, que también son muy adecuados para dosificar los agentes savorizantes de acuerdo con el invento. La cantidad de agente savorizante presente en estos polvos no está limitada estrictamente; una cantidad adecuada preferida es  
15           la comprendida entre 0,1 y 10 mg por g de polvo, pero también son adecuadas cantidades menores o mayores.

20           También es posible dosificar los compuestos del invento mezclándolos con uno de los constituyentes utilizados en la preparación de los alimentos o con una proporción de tales constituyentes o con una mezcla de los mismos. En lugar de los agentes savorizantes propiamente dichos, también pueden utilizarse las formas recubiertas estabilizadas antes mencionadas. Estos ingredientes tienen que contener la cantidad de agente savorizante requerida para obtener el  
25           alimento adecuadamente savorizado.

30           Los compuestos del invento pueden ser utilizados en combinación con otras sustancias útiles para el fin requerido. Así, es posible utilizar uno o más de los compuestos pertenecientes a una o más de las clases indicadas a continuación, aunque la elección no está limitada a estos com-



380774

1

puestos:

5

a) aminoácidos, que pueden ser obtenidos por cualquiera de los procesos tradicionales a partir de proteínas vegetales o animales, como gluten, caseína, zeína, proteína de soja, etc.

10

b) péptidos de origen similar, así como péptidos como alamilalanina, alanilfenilalanina, alanilasarparagina, carnosina y anserina;

15

c) nucleótidos como adenosina, guanosina, inosina, xantosina, uridina y 5'-monofosfatos de citidina, así como sus amidas, desoxiderivados, sales, etc.

d) ácidos monocarboxílicos, como los ácidos grasos saturados o insaturados, por ejemplo los que contienen de 2 a 12 átomos de carbono, ácido láctico, ácido glicólico y ácido  $\beta$ -hidroxibutírico, así como ácidos dicarboxílicos como el ácido succínico y el ácido glutárico;

20

e) ácido pirrolidincarboxílico y sus precursores;

f) edulcorantes naturales como monosacáridos y disacáridos y edulcorantes artificiales como sacarina y ciclamatos;

25

g) 4-hidroxi-5-metil-2,3-dihidrofuran-3-ona y 4-hidroxi-2,5-dimetil-2,3-dihidrofuran-3-ona;

h) productos de la reacción de aminoácidos sulfurados o sulfuro de hidrógeno con azúcares reductores o ácido ascórbico o los compuestos mencionados en (g) o aldehidos y cetonas alifáticos inferiores;

30

i) compuestos de azufre, como sulfuro de hidrógeno, tioles, sulfuros y disulfuros, por ejemplo sulfuro de dimetilo y sulfuro de dialilo; también 2-acetiltiazol y 2-acetil-2-tiazolina;

j) guanidinas, como creatina y creatinina;

380774



1970

- 1 k) sales como cloruro sódico y fosfato monosódico, disódico y amónico;
- l) fosfatos orgánicos, como aminoácidos conteniendo fósforo;
- 5 m) compuestos nitrogenados no mencionados anteriormente, como amoniaco, aminas, urea, indol y escatol; . . . .
- n) 4-alcanolidas y 5-alcanolidas, así como los ésteres y sales de los hidroxiaácidos correspondientes, como 5-decanolida, 5-dodecanolida, 5-hidroxidecanoato sódico y los glicéridos de los ácidos 5-hidroxi-alcanoicos, como el producto de reacción de 5-alcanolidas con glicerol;
- 10 o) aldehidos como etanal, propanal, 4-heptenal, etc.;
- p) cetonas, como metilcetonas de 5 a 15 átomos de carbono, por ejemplo, biacetilo, etc.;
- 15 q) 3-oxoalcanoatos, como ésteres de glicerol;
- r) ácido tricolomínico e iboténico y sus sales;
- s) compuestos saborizantes como O-aminoacetofenona, N-acetilpirrol, maltol, isomaltol, etilmaltol, vainillina, etilvainillina, cicloteno (2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona), etona [1-(p-metoxifenil)-1-penten-3-ona], cumarina, etoximetilcumarina, etc.;
- 20 t) alcoholes, como etanol y octanol;
- u) colorantes, como turmérico y caramelo;
- v) espesadores, como gelatina y almidón;
- 25 w) emulgentes, como los monoglicéridos de ácido diacetiltartárico.

La cantidad utilizada de estas sustancias depende de la naturaleza del alimento y de la de los restantes ingredientes añadidos, tales como hierbas y especias, así como del olor o sabor deseado.

30

380774



CT. 1970

1            Los agentes saborizantes de acuerdo con el invento  
pueden ser recubiertos con las sustancias antes citadas  
mediante el empleo de maltosa-dextrina, gelatina y/o goma  
arábica o grasa con objeto de prepararlos en forma recubier-  
5            ta estabilizada o bien pueden ser incorporados a uno de los  
constituyentes utilizados en la preparación del alimento,  
como ya se ha mencionado.

          Los compuestos de este invento son nuevos. Pueden ser  
preparados por reacción de un alcanal  $R^2-CHO$  y un alcano-  
10            tiol  $R^1-SH$ , en presencia de sulfuro de hidrógeno o de un  
sulfuro o sulfuro hidrógeno de metal alcalino o de metal  
alcalino-térreo, en un medio acuoso a un pH comprendido en-  
tre 3 y 8. Esta reacción no se encuentra en la bibliogra-  
fía. Para aumentar la solubilidad de los componentes en el  
15            medio acuoso, puede agregarse metanol o cualquier otro di-  
solvente no carbonílico soluble en agua. Como ya se ha in-  
dicado, los compuestos que han de ser preparados no son muy  
estables en un medio acuoso; por lo tanto es ventajoso apli-  
car un sistema bifásico constituido por el medio acuoso, en  
20            el que tiene lugar la reacción, y un disolvente orgánico co-  
mo diclorometano, en el que el producto de reacción es "al-  
macenado" en espera de la posterior elaboración. El valor  
adecuado del pH se obtiene preferiblemente mediante el em-  
pleo de un regulador; un intervalo de pH preferido es el  
comprendido entre 4 y 7 y todavía mejor entre 5 y 6.

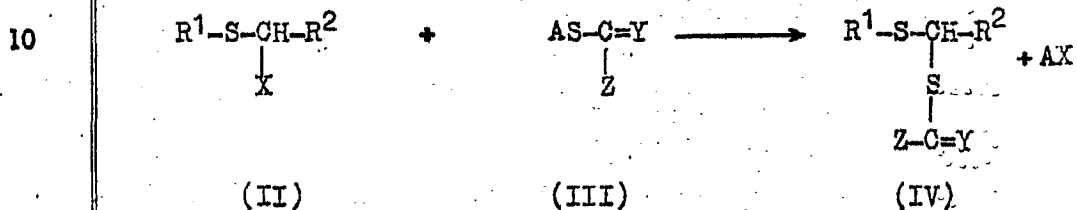
          Los compuestos del invento también pueden ser prepara-  
dos por otros métodos conocidos para compuestos similares.  
Por ejemplo, un 1-alciltio-1-haloalcano puede ser conver-  
tido con sulfuro potásico hidrógeno. Un método muy adecuado  
es la conversión por reacción de un 1-alciltio-1-haloalca-  
30

380774



14 OCT. 1970

1 no de fórmula II con un derivado de ácido tiocarbónico de  
 fórmula III o una forma tautomérica del mismo, donde R<sup>1</sup> y  
 R<sup>2</sup> representan un radical metilo o etilo, X un átomo de  
 5 un grupo amino, Y es oxígeno, azufre o un grupo imino y A  
 es hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalino-térreo,  
 en un medio disolvente orgánico, con lo que se obtiene un  
 1-alquiltio-1-alcanotiol S-sustituído (IV), de acuerdo con  
 la siguiente ecuación:



15 que posteriormente se hidroliza al tia-alcanotiol I. Los  
 compuestos III con los que puede reaccionar el 1-alquiltio-  
 1-haloalcano II de esta forma son, por ejemplo, tiourea  
 (Z = NH<sub>2</sub>, Y = NH, A = H, fórmula tautomérica), o una sal de  
 un monoéster de ácido monotiocarbónico o ditiocarbónico.  
 Por ejemplo, se obtienen buenos resultados con O-etil-ditio  
 20 carbonato potásico y con tiourea.

Los siguientes ejemplos ilustran el invento.

EJEMPLO 1

25 Se añaden gota a gota 66 g (0,6 moles) de 1-metiltio-  
 1-cloroetano (que, por ejemplo, puede ser preparado por el  
 método descrito por H. Böhme y H. Bentler en Chem. Ber. 89  
 1465 (1956)) a una solución de 45,7 g (0,6 moles) de tio-  
 urea y 1600 ml de acetona, a la temperatura ambiente. Trans-  
 curridos algunos minutos, se obtiene una solución turbia de  
 la que pueden aislarse 100 g de un compuesto cristalino  
 30 blanco, cloruro de S-(metiltioetil)isotiouronio, enfriando

380774



OCT. 1970

1 con agua de hielo, filtrando y secando. Rendimiento, 89 %, p.f. 92,5-93°C.

5 La sal de isotiouronio obtenida (25 g) se disuelve en 26,8 ml de NaOH 5 N, en atmósfera de nitrógeno. Esta solución se mantiene durante 1 hora a la temperatura ambiente, a continuación se vierte sobre 50 ml de NaOH 5 N y se extrae con tres porciones de éter de 100 ml cada una. La solución acuosa se acidula con ácido clorhídrico al 37 % y el 2-tiabutano-3-tiol desprendido se recupera por extracción  
10 con tres porciones de éter de 100 ml cada una. Este extracto etéreo (300 ml) se lava con tres porciones de agua de 25 ml cada una y después se seca sobre sulfato magnésico anhidro, después de lo cual el éter se expulsa por destilación a la presión atmosférica, en corriente de nitrógeno.

15 El líquido residual se destila a presión reducida en corriente de nitrógeno, recogiéndose la fracción que hierve a 66°C a una presión de 60 mm Hg. De esta forma se obtienen 5 g de 2-tiabutano-3-tiol en forma de líquido transparente móvil, con un  $n_D^{20}$  de 1,5236; el rendimiento es del 34 % sobre la  
20 sal de isotiouronio y del 30 % sobre el 1-metiltio-1-cloroetano.

25 Las principales bandas de absorción en el espectro infrarrojo se encuentran a 2968, 2916, 2540, 1447, 1375, 1190, 1055, 952 y 693  $\text{cm}^{-1}$ . Los picos principales del espectro de masas para m/e se encuentran a 110 (3), 109 (1,5), 108 (34), 75 (100), 61 (57), 60 (36), 59 (45), 49 (12), 48 (19), 47 (45), 46 (10), 45 (56), 41 (23) y 35 (15), indicando las cifras entre paréntesis las intensidades relativas al pico más alto para una relación m/e de 75. El espectro de resonancia  
30 magnética nuclear en tetracloruro de carbono dio los siguientes



380774

1 tes resultados: un simplete para  $\delta = 2,20$ , un doblete para  
 5 para  $\delta = 1,64$ , un doblete para  $\delta = 1,87$  y un multiplete para  
 para  $\delta = 3,94$ , indicando la presencia de un radical  $\text{CH}_3\text{-S}$ ,  
 un radical  $\text{CH}_3$ , un radical  $\text{-S-H}$  y un radical  $\text{-C-H}$ , respec-  
 tivamente (los valores  $\delta$  están expresados en ppm respecto  
 a tetrametilsilano como patrón interno).

EJEMPLO 2

Los siguientes compuestos se preparan en la forma  
descrita en el Ejemplo 1:

10 A) 3-tiapentano-2-tiol, p.e.  $35^\circ$  a 8 mm Hg,  $n_D^{20} = 1,5133$ ,  
 a partir de 1-etiltio-1-cloroetano. Rendimiento: 14%.

15 Las principales bandas de absorción en el espectro  
 infrarrojo se encuentran a 2962, 2920, 2865, 2538, 1445,  
 1423, 1372, 1260, 1185, 1062, 970, 872 y  $703 \text{ cm}^{-1}$ . Los pi-  
 cos principales del espectro de masas para m/e son 124 (0,5),  
 122 (6,5), 93 (1,5), 91 (2,5), 90 (2,5), 89 (47), 76 (13),  
 64 (2), 63 (7,5), 62 (49), 61 (72), 60 (67), 59 (77), 58  
 (44), 57 (30), 56 (6,5), 55 (3), 49 (2,5), 48 (1,5), 47 (42),  
 46 (14), 45 (100) y 41 (1,5), indicando las cifras entre pa-  
 20 réntesis la intensidad del pico relativa al pico más alto  
 para m/e = 45.

B) 2-tiapentano-3-tiol, p.e.  $52\text{-}53^\circ\text{C}/18 \text{ mm Hg}$ ,  $n_D^{20} = 1,5177$ ,  
 a partir de 1-metiltio-1-cloropropano obtenido por halo-  
 genación de sulfuro de metilpropilo.

25 Las principales bandas de absorción en el espectro in-  
 frarrojo se encuentran a 2962, 2918, 2540, 1455, 1438, 1422,  
 1315, 1183, 1095, 1075, 958, 802, 745 y  $710 \text{ cm}^{-1}$ . Los picos  
 principales del espectro de masas para m/e están en 124 (1),  
 122 (8,5), 93 (2), 91 (3,5), 89 (28), 88 (2), 76 (17), 75  
 30 (11), 74 (59), 73 (18), 72 (2), 71 (6), 69 (5), 61 (5,5),



CT. 1970

380774

1 59 (16), 58 (11), 57 (5,5), 50 (3,5), 49 (6,5), 48 (67),  
47 (100), 46 (27), 45 (99), 42 (3,5) y 41 (83), indicando  
las cifras entre paréntesis la intensidad del pico relati-  
va a la del pico más alto para  $m/e = 47$ .

5 C) 3-tiahexano-4-tiol, p.e. 56-58°C a 12 mm Hg;  $n_D^{20} = 1,5053$   
a partir de 1-etiltio-1-cloropropano.

10 Las bandas de absorción principales en el espectro  
infrarrojo se encuentran a 2967, 2928, 2872, 2535, 1713,  
1452, 1376, 1263, 1179, 1096, 1076, 1046, 970, 804 y 734  
cm<sup>-1</sup>. Los picos principales del espectro de masas se encuen-  
tran a  $m/e$  138 (2), 136 (24), 103 (78), 76 (56), 75 (100),  
74 (35), 62 (41), 59 (28), 58 (26), 47 (65), 45 (78) y 41  
(89), indicando las cifras entre paréntesis la intensidad  
del pico relativa a la del pico más alto para  $m/e = 75$ .

15 EJEMPLO 3

20 Se añaden gota a gota 18,9 g (0,17 moles) de 1-metil-  
tio-1-cloroetano a una suspensión de 27,4 g (0,16 moles) de  
O-etilditioarbonato potásico en 100 ml de diclorometano a  
-5°C, con agitación. Una vez terminada la adición, se con-  
tinúa agitando durante 20 horas, manteniendo la temperatura  
a -5°C durante 1 hora y después dejando que ascienda hasta  
0°C; se filtra la mezcla de reacción y el disolvente se eva-  
25 para mientras se introduce nitrógeno gaseoso, quedando un  
producto de reacción líquido que se destila fraccionadamente  
a presión reducida manteniendo la corriente de nitrógeno ga-  
seoso; se obtiene ditioarbonato de S-(1-metiltioetilo) y  
O-etilo en forma de líquido transparente de color amarillo  
claro, rendimiento 21,6 g (65 %), p.e. 76°C/0,25 mm Hg,  
 $n_D^{20} = 1,5695$ .

30 Se disuelven 11,85 g (0,06 moles) de ditioarbonato



380774

1970

1 de S-(1-metiltioetilo) y O-etilo en 300 ml de una solución  
0,4 M de metóxido sódico en metanol, a la temperatura am-  
biente y en atmósfera de nitrógeno, y se deja en reposo du-  
rante la noche. Se añaden 900 ml de agua y la mezcla turbia  
5 se extrae tres veces con porciones de 100 ml de diclorome-  
tano. La capa acuosa se acidula con ácido sulfúrico al 10 %  
y se extrae tres veces con porciones de 100 ml de dicloro-  
metano. Estos extractos se secan con sulfato magnésico an-  
hidro. Se evapora el disolvente mientras se introduce ni-  
trógeno gaseoso. El producto de reacción líquido residual  
10 se destila fraccionadamente a presión reducida, manteniendo  
la corriente de nitrógeno; se obtiene 2-tiabutano-3-tiol  
en forma de líquido móvil transparente como el agua, rendi-  
miento 2,5 g (38 %, o 18 % respecto al 1-metiltio-1-cloro-  
etano),  $n_D^{20} = 1,5236$ , p.e. 66°C/60 mm Hg.

EJEMPLO 4.

Se disuelven cantidades equimoleculares (0,125 mo-  
les) de etanal (5,5 g), metanotiol (6 g) y nonahidrato de  
20 sulfuro sódico (30 g) en una mezcla bifásica de 50 ml de  
diclorometano y 100 ml de una solución acuosa de 23,5 g de  
ácido acético y 20,5 g de acetato sódico (regulador de ace-  
tato, pH 5), introducida en un matraz de reacción de 250 ml  
provisto de un condensador enfriado con hielo seco/etanol,  
25 en atmósfera de nitrógeno y cerrado con mercurio. La mezcla  
se agita con un agitador magnético. Transcurridas algunas  
horas, deja de ser necesaria la refrigeración con hielo se-  
co. Se continúa agitando durante 3 días; después se separan  
las dos capas. La capa acuosa se extrae con 20 ml de diclo-  
30 rometano, agregando el extracto a la capa de diclorometano,

380774



OCT. 1970

1

que después de lavada con agua y secada con sulfato sódico anhidro, se evapora y se trabaja en la forma descrita en el Ejemplo 3 dando 4,16 g (38 %) de 2-tiabutano-3-tiol, p.e. 66°C/60 mm Hg.

5

EJEMPLO 5

En la forma descrita en el Ejemplo 4 se preparan los siguientes compuestos:

10

A) 3-tiapentano-2-tiol a partir de etanal y etanotiol. Rendimiento, 26 %; p.e. 57-59°C/20 mm Hg.

B) 2-tiapentano-3-tiol a partir de propanal y metanotiol. Rendimiento, 31 %; p.e. 52-53°C/18 mm,  $n_D^{20} = 1,5177$ .

15

EJEMPLO 6

De forma prácticamente igual a la descrita en el Ejemplo 4, a excepción de que el diclorometano es sustituido por 50 ml de metanol, se prepara 3-tiahexano-4-tiol a partir de propanal y etanotiol. Rendimiento 2 %; p.e. 56-58°C/12 mm Hg.

20

EJEMPLO 7

Se preparan unos cubitos de salsa en la forma habitual, a partir de los siguientes ingredientes:

25

30

	<u>partes en peso</u>
gelatina en polvo	3
almidón de patata	5
cebolla en polvo	2,5
glutamato monosódico	3
grasa de buey	10
caramelo	0,8
pimienta	0,02
laurel en polvo	0,02
clavo en polvo	0,02



380774

partes en peso

1	sal	8
	hidrolizado de proteína en polvo	4
	extracto de levadura en polvo	1,5
5	tomate en polvo	5

La salsa se prepara llevando a ebullición 43 g de estos cubos de salsa en 1 litro de agua. La salsa así obtenida se divide en dos porciones iguales. A la primera porción se agregan 0,5 µg de 2-tiabutano-3-tiol disuelto en 0,25 ml de agua. Las dos porciones de salsa son sometidas a un ensayo organoléptico realizado por un panel de 13 personas, 10 de las cuales prefirieron la salsa saborizada con 2-tiabutano-3-tiol debido a su sabor más completo y más rico que recordaba al de la carne asada.

EJEMPLO 8

Como en el Ejemplo 7, se prepara 1 litro de salsa y se divide en dos porciones iguales. A la primera porción se agregan 0,5 µg de 3-tiapentano-2-tiol disuelto en 10 ml de agua y a la segunda 10 ml de agua. Las dos porciones se comparan en un ensayo organoléptico, en el que la salsa saborizada con 3-tiapentano-2-tiol fue preferida debido a su sabor más completo y más cárnico.

EJEMPLO 9

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

	<u>g</u>
pimientos frescos (dulces), en trozos	80
pimentón en polvo	12
30 cebolla fresca, en trozos	100



380774

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

	<u>g</u>
puré de tomate	30
sal	15
pimienta	1
ajo en polvo	0,1
grasa endurecida	30
harina de trigo	60
carne	250
agua hasta	1000

Se dora la carne con la grasa en una sartén. Después se añaden la cebolla y los pimientos en trozos y se deja estofar suavemente. A continuación se agregan 200 g de agua y los restantes ingredientes a excepción de la harina de trigo y el conjunto se lleva casi a ebullición. Se mezcla la harina de trigo con 200 g de agua para espesar la salsa. A continuación se agrega el resto del agua. Se deja enfriar hasta unos 40°C y después se divide la salsa en dos porciones de medio litro. A la primera porción se añaden 0,2 µg de 2-tiabutano-3-tiol disuelto en 0,1 ml de agua. La salsa de carne saborizada de esta forma es preferida claramente sobre la salsa no saborizada debido a su sabor y aroma que son más completos y más similares a los de la carne.

EJEMPLO 10

Se prepara una sopa de carne y fideos y para este fin se dejan en remojo 250 g de buey con 40 g de sal en 2 litros de agua durante unas 2 horas.

Después se agregan otros 3 litros de agua junto con los siguientes ingredientes:



1970

380774

1		<u>g</u>
	grasa de buey	50
	fideos	200
	zanahorias secas en trozos	25
5	cebollas desecadas	2
	puerros desecados	25
	glutamato monosódico	15
	extracto de carne	5
	hidrolizado de caseína	15
10	laurel	0,2
	pimienta	1,2

Después la sopa se hierve durante 10 minutos.

15 Se toman dos porciones de 1 litro de esta sopa y se saborizan de la siguiente forma: a la primera porción se agrega 1 mg de 2,5-dimetil-4-hidroxi-2,3-dihidrofuran-3-ona disuelto en 1 ml de agua. A la segunda porción se agrega 1 mg de 2,5-dimetil-4-hidroxi-2,3-dihidrofuran-3-ona y 16 µg de 2-tiabutano-3-tiol disueltos juntos en 1 ml de agua. Las dos porciones se someten a un ensayo organoléptico realizado por un panel de 8 personas. La sopa saborizada con la combinación de los dos compuestos fue preferida unánimemente. Esta preferencia es debida al intenso sabor y aroma a buey.

EJEMPLO 11

25 Se prepara 1 litro de salsa en la forma descrita en el Ejemplo 7. La salsa así obtenida se divide en dos porciones iguales que se saborizan en la forma descrita a continuación. A la primera porción se agregan 16 µg de 2-tiapropanotiol disuelto en 8 ml de agua mientras que a

30

380774



1970

1 la segunda porción se agregan 16 µg de 2-tiabutano-3-tiol también disuelto en 8 ml de agua.

5 Las dos porciones se someten a un ensayo organoléptico comparativo realizado por un panel de 12 personas. De este grupo, 10 personas observaron que la salsa saborizada con el 2-tiabutano-3-tiol recordaba más el sabor de la carne asada, mientras que la salsa saborizada con el 2-tiapropanotiol sabía y olía más a cebollas y tomates.

EJEMPLO 12

10 Para preparar una sopa de rabo de buey, se doran 150 g de rabo de buey con 30 g de grasa de buey. Después se añaden alrededor de 200 ml de agua, 16 g de sal, 4 g de glutamato monosódico y 1 g de especias mezcladas y el conjunto se deja hervir suavemente durante 2 horas.

15 Terminada esta operación se sacan los huesos y se añaden los siguientes ingredientes:

hidrolizado de proteína	5 g
cebollas desecadas	5 g
puré de tomate	20 g
20 pimentón en polvo	0,3 g
agua hasta	1800 ml

25 Esta mezcla se lleva después a ebullición y se espesa agitandola con 60 g de harina mezclada con 200 ml de agua. Después el conjunto se hierve durante 10 minutos. La sopa así obtenida se divide en dos partes iguales. A la primera porción se añaden 1 ml de una solución que contiene 1 mg de 3-tiapentano-2-tiol por litro de agua.

30 A continuación las dos sopas se someten a un ensayo organoléptico comparativo realizado por un panel de 9 per-

380774



1

sonas, 8 de las cuales prefirieron la sopa a la que se había agregado 3-tiapentano-2-tiol debido a su sabor y aroma más completos y más similares a los de la carne.

EJEMPLO 13

5

Se prepara una forma fácil de medir de 2-tiabutano-3-tiol mezclando este compuesto con una solución de 50% de maltosa-dextrina en agua y después liofilizando la solución. El polvo así obtenido contiene 1 mg de 2-tiabutano-3-tiol por gramo.

10

EJEMPLO 14

Se disuelven 300 mg de 2-tiabutano-3-tiol en 12 g de grasa endurecida fundida a 55°C.

15

Esta solución se agrega a una solución de 24 g de maltosa-dextrina y 24 g de goma arábica en 40 ml de agua, a la que se han añadido 4 g de leche en polvo desengrasada. La mezcla se combina bien y después se homogeneiza.

20

Cuando se ha formado una emulsión homogénea, la mezcla se enfría en hielo y se prosigue el tratamiento durante 2-3 minutos. La emulsión estable se extiende sobre placas de vidrio en capas de 0,5 mm de espesor, con un aplicador de capas delgadas y se seca en una corriente de aire frío.

25

Rascando, se obtiene un polvo casi inodoro, que fluye libremente, conteniendo alrededor de 6 g de agua.

30

La cantidad de tiabutanotiol presente se determina en experiencias modelo utilizando un compuesto marcado con  $^{35}\text{S}$  o  $^{14}\text{C}$  de radioactividad conocida por métodos conocidos, por ejemplo análisis de dilución isotópica, y se encuentra que es de 258 mg. Las emulsiones así obtenidas se secan también por congelación y por atomización, sin

380774



1970

1 que estos valores sean afectados. La cantidad de tiabutano-  
tiol no disminuye después de almacenamiento a vacío sobre  
KOH durante una noche.

EJEMPLO 15

5 Se prepara un polvo para espolvorear sobre los ali-  
mentos, mezclando el polvo obtenido en el Ejemplo 13 con  
los siguientes ingredientes:

	<u>Partes en peso</u>
10 glutamato monosódico	4
sal	7
hidrolizado de proteína en polvo	4
pimienta	0,02
laurel en polvo	0,02
15 clavo en polvo	0,02
cebolla en polvo	1,0
extracto de levadura	1,5
maltosa-dextrina conteniendo el agente saborizante (1 mg/g)	0,2

20 Cuando se espolvorean 0,5 g de este polvo sobre  
1 litro de sopa de buey (ya preparada) y se mezcla, se ob-  
tiene una sopa de buey con un sabor a buey más completo y  
más intenso.

EJEMPLO 16

25 De la misma forma que en el Ejemplo 15, se prepara  
un polvo para espolvoreo utilizando un polvo de maltosa-dex-  
trina conteniendo 30 mg de 2-tiapentano-3-tiol por gramo.  
Cuando se espolvorean 0,5 g de este polvo sobre 1 litro de  
sopa de buey (ya preparada) y se mezcla, se obtiene una sopa  
30 de buey que, debido a su sabor a buey más completo y más in-



380774 1976

1 tenso, es preferida por un panel de catadores a una sopa de buey a la que se ha agregado un polvo de espolvoreo que no contiene el tiapentanotiol.

EJEMPLO 17

5 En la misma forma que en el Ejemplo 15, se prepara un polvo de espolvoreo utilizando polvo de maltosa-dextrina conteniendo 50 mg de 3-tiahexano-4-tiol por gramo. Cuando se espolvorean 0,5 g de este polvo sobre 1 litro de sopa de buey y se mezcla, se obtiene una sopa que, debido a su sabor más completo y más rico, es preferida por 15 de los 18 miembros de un panel de catadores a una sopa a la que se ha agregado un polvo de espolvoreo que no contiene tiahexanotiol.

EJEMPLO 18

15 Se prepara una mezcla seca para sopa goulash mezclando los siguientes ingredientes:

	<u>Partes en peso</u>
carne desecada	5
sal	8
glutamato monosódico	2
hidrolizado de proteína	1
cebollas desecadas	5
cebollas fritas	5
25 tomate en polvo	4
pimentón en polvo	3
grasa de buey	10
harina de maíz	25
especias mixtas	4
30 polvo de maltosa-dextrina conteniendo 2-tiabutano-3-tiol (0,3 mg/g)	1



380774

EST. 1970

1 Se mezclan 73 g de esta mezcla con 1 litro de agua y el conjunto se hierve suavemente durante 20 minutos.

5 Análogamente se prepara 1 litro de sopa a partir de una mezcla que contiene 1 g de polvo de maltosa-dextrina sin el tiabutanotiol.

10 Ambas sopas son sometidas a un ensayo organoléptico comparativo realizado por un panel de 20 personas, 16 de las cuales prefirieron la sopa saborizada con el 2-tiabutano-3-tiol debido a su sabor más completo, más intenso y más característico del goulash.

EJEMPLO 19

15 Se prepara una mezcla seca para sopa goulash a partir de los mismos ingredientes que en el Ejemplo 13, a excepción de que el polvo de maltosa-dextrina se sustituye por 0,08 partes del polvo de maltosa-dextrina/goma arábica preparado de acuerdo con el Ejemplo 14. La sopa preparada a partir de esta mezcla se prueba en comparación con un blanco preparado con 0,08 partes de polvo de maltosa-dextrina/goma arábica que no contiene el agente saborizante. Se obtienen resultados similares a los del Ejemplo 18.

EJEMPLO 20

25 Se prepara un polvo para espolvoreo a partir de los mismos ingredientes del Ejemplo 15, a excepción de que la maltosa-dextrina que contiene el agente saborizante se sustituye por 0,3 partes del polvo obtenido de acuerdo con el Ejemplo 14; 0,5 g de este polvo se espolvorean sobre 1 litro de sopa de buey (ya preparada) y se mezcla. La sopa así saborizada es probada por un panel constituido por 12 miembros en comparación con una sopa patrón en la

30

380774



CT. 1970

1

que se ha espolvoreado un polvo que contiene los mismos ingredientes pero no contiene el polvo del Ejemplo 14. Diez miembros del panel prefirieron la sopa de buey sabo- rizada.

5

En resumen, la Patente de Invención que se soli- cita deberá recaer sobre las siguientes:

10

15

20

25

30



380774



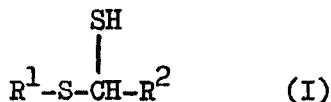
1970

REIVINDICACIONES

1

1. Método para preparar tia-alcanotioles, especialmente útiles para comunicar o intensificar un sabor cárnico a los alimentos, de fórmula general I

5



10

donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan un radical metilo o etilo, caracterizado porque se hace reaccionar un alcanal de fórmula R<sup>2</sup>-CHO con un alcanotiol de fórmula R<sup>1</sup>-SH en presencia de sulfuro de hidrógeno, un sulfuro o un sulfuro hidrógeno de metal alcalino o de metal alcalino-térreo, en un medio acuoso a pH 3-8, representando R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> un radical metilo o etilo.

15

2. Un método según la Reivindicación 1, caracterizado por efectuar la reacción en presencia de un disolvente orgánico.

20

3. Un método según la Reivindicación 2, caracterizado por efectuar la reacción en presencia de un disolvente orgánico que forma un sistema de dos fases con el medio acuoso.

25

4. Un método según las Reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque el pH del medio es 4-7.

5. Un método según la Reivindicación 4, caracterizado porque el pH del medio es 5-6.

30

6. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el valor de pH deseado se obtiene mediante una solución reguladora.

7. Un método para preparar tia-alcanotioles de fórmula general I, especialmente útiles para comunicar o intensificar un sabor cárnico a los alimentos, caracteriza-



14 OCT. 1970

380774

000073

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

do por hacer reaccionar un 1-alquiltio-1-haloalcano de fórmula general  $R^1-S-CHX-R^2$  (II), donde  $R^1$  y  $R^2$  representan un radical metilo o etilo y X un átomo de halógeno, con un derivado de ácido tiocarbónico de fórmula general III



o una forma tautomérica del mismo, donde Z es un grupo alcoxi de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo amino, Y es oxígeno, azufre o un grupo imino y A es un átomo de hidrógeno, de metal alcalino o de metal alcalino-térreo, en un medio disolvente orgánico y el derivado S-sustituído es hidrolizado posteriormente.

8. Un método según la Reivindicación 7, caracterizado por hacer reaccionar un 1-alquiltio-1-haloalcano con tiourea.

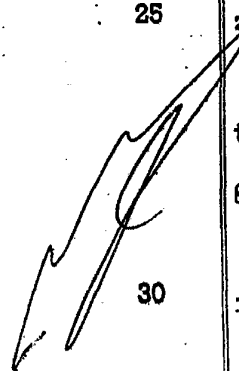
9. Un método según la Reivindicación 7, caracterizado por hacer reaccionar un 1-alquiltio-1-haloalcano con una sal de metal alcalino de un monoéster de ácido tiocarbónico conteniendo 1 ó 2 átomos de azufre.

10. Un método según la Reivindicación 9, caracterizado por hacer reaccionar un 1-alquiltio-1-haloalcano con O-etilditiocarbonato potásico.

11. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el tia-alcanotiol utilizado está encapsulado o recubierto.

12. Un método según la Reivindicación 11, caracterizado porque el agente encapsulante o recubriente es una grasa glicérida.

13. Un método según la Reivindicación 11, caracterizado porque el agente encapsulante o recubriente es malto-





CT. 1970

380774

1 sa-dextrina.

5 14. Un método según la Reivindicación 13, caracterizado porque el tia-alcanotiol encapsulado o recubierto se obtiene dispersándolo en una solución concentrada de mal

10 15. Un método según la Reivindicación 11, caracterizado por utilizar una mezcla de agentes encapsulantes o recubrientes.

15 16. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 11 a 15, caracterizado porque el tia-alcanotiol en capsulado o recubierto se obtiene emulsionando una solución del tia-alcanotiol en una grasa glicérida en una solución concentrada de matosa-dextrina y/o goma arábica, de cuya emulsión se expulsa el agua posteriormente.

20 17. Un método según la Reivindicación 16, caracterizado por utilizar leche en polvo como agente emulsionante.

25 18. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 11 a 17, caracterizado porque el polvo resultante de tia-alcanotiol encapsulado o recubierto contiene de 0,1 a 10 mg de agente saborizante por gramo.

30 19. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: "METODO PARA PREPARAR TIA-ALCANOTIOLES, ESPECIALMENTE UTILES PARA COMUNICAR O INTENSIFICAR UN SABOR CÁRNICO A LOS ALIMENTOS".

380774



1970

1

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

5

Madrid, 15 de Junio de 1.970

BERNARDO UNGRIA

P. D.

10

15

20

25

30