

Ref.: 6510/63

404328

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE _____

SUBCLASE _____

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

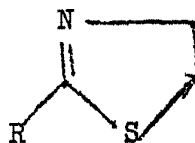
por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DELTA³-TIAZOLINAS"
a favor de la firma suiza L. Givaudan & Cie. S.A., residente
en VERNIER-GENEVE (Suiza).

Int Cl.²: C07D 11 A 23 L
= : =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a tiazolinas. Más particularmente, el invento atañe a Δ^3 -tiazolinas y a un procedimiento para prepararlas. El invento atañe también a composiciones saporificantes que contienen dichas Δ^3 -tiazolinas y a un método para aromatizar alimentos utilizando dichas Δ^3 -tiazolinas.

Las Δ^3 -tiazolinas proporcionadas por este invento tienen la fórmula general



(I)

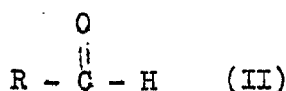
en la que

R representa un grupo alquílico de C₃₋₇, el grupo bencílico o el grupo 2-metiltilioetílico.

5. Dicho grupo alquílico de C₃₋₇ puede ser de cadena lineal o de cadena ramificada. Ejemplos de tales grupos son los grupos de propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo secundario, pentilo y hexilo.

Según el procedimiento proporcionado por este invento, las Δ^3 -tiazolinas de la fórmula I anterior se preparan haciendo reaccionar un aldehído de la fórmula general

10.



en la que

R tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes,

15. con amoníaco o una sal amónica y alfa-mercaptoacetaldehído.

Ejemplos de sales amónicas son las sales amónicas de ácidos minerales (por ejemplo, ácidos halohídricos, como el ácido clorhídrico, el ácido bromhídrico o el ácido yodhídrico; ácido sulfúrico, ácido nítrico, etcétera). El

20. alfa-mercaptoacetaldehído puede también engendrarse in situ a partir de precursores apropiados, como, por ejemplo, a partir del dímero (bis-mercaptoacetaldehído) o también a partir de otras acetaldehídos alfa-substituidos (como, por ejemplo, los alfa-haloacetaldehídos), por reacción, por ejemplo, con
25. hidrosulfuro sódico.

La reacción de los materiales de partida de este procedimiento puede efectuarse en presencia o ausencia de disolventes. Ejemplos de disolventes que pueden usar-

se son los alcoholes (por ejemplo, alcanoles como el metanol, el etanol, etcétera), los éteres (por ejemplo, éter dietílico, éter diisopropílico, dioxano, tetrahidrofurano, etcétera), los hidrocarburos alifáticos o aromáticos (por ejemplo, penteno, hexano, benceno, tolueno, etcétera), las aminas secundarias y terciarias (por ejemplo, dietilamina, trietilamina, etcétera), las amidas (por ejemplo, dimetilformamida, etcétera), el agua o también el amoníaco líquido. Un disolvente preferido es el éster dietílico.

10. La relación molar de aldehído de la fórmula II a alfa-mercaptoacetaldéhído es convenientemente de 1:1, pero cualquiera de los dos reactivos puede también usarse en exceso, por ejemplo. en la proporción de 2:1.

15. El amoníaco puede usarse en cantidades arbitrarias; pero se recomienda utilizar un exceso de él respecto al aldehído de la fórmula II y el alfa-mercaptoacetaldéhído. Según una modalidad preferida del procedimiento; se hace pasar amoníaco gaseoso por la mezcla reaccional que contiene el aldehído de la fórmula II, el alfa-mercaptoacetaldéhído y disolvente.

20. La reacción puede efectuarse en presencia o ausencia de un agente eliminador de agua. Si la reacción se realiza en un disolvente orgánico, se usa convenientemente como agente eliminador del agua el sulfato sódico anhidro.

25. La reacción se efectúa cómodamente a temperatura entre más o menos -30°C y 100°C . Un intervalo prefe-

rido de temperatura es el de 0°C aproximadamente a 40°C, de conveniencia calentando la mezcla con intensidad algo mayor (por ejemplo, a 60°C) hacia el final de la reacción. El tiempo de reacción se halla entre 5 minutos y 24 horas según la temperatura de reacción; de preferencia es de unos 10 a 30 minutos a la temperatura del ambiente.

5.

El aislamiento del producto de la reacción puede efectuarse por los métodos ya conocidos; por ejemplo, separando por filtración el sulfato sódico que se halle presente y destilando el filtrado fraccionadamente.

10.

Las Δ^3 -tiazolinas de la fórmula I proporcionadas por este invento tienen propiedades saporosas particulares. En particular, muestran interesantes notas vegetales, como notas de habichuela, tomate, pimiento, aspárrago y también patatas. Así, por ejemplo la 2-isobutil- Δ^3 -tiazolina se distingue por una fragancia típica al estilo de la habichuela, con una nota débil de pimiento. Si se añade 1 ppm de esta Δ^3 -tiazolina a una solución al 1% de cloruro sódico, la solución resultante sabe típicamente a habichuelas verdes frescas. Por otra parte, si dicha Δ^3 -tiazolina se añade a una sopa de habichuelas (preparada a partir de sopa mezclada empaquetada, lista para el uso, de la que se expende en el comercio), la nota original de habichuelas queda muy mejorada y en especial destaca el aroma de habichuelas verdes frescas.

15.

20.

25.

Las Δ^3 -tiazolinas de la fórmula I pueden en consecuencia usarse para aromatizar alimentos (por ejemplo, sopas, verduras, salsas, etcétera). Las marcadas cualidades de sabor de las Δ^3 -tiazolinas de la fórmula

I permiten usarlas para este fin en pequeñas concentraciones (por ejemplo, en el intervalo de 0,01 a 10 ppm, y preferentemente de 0,1 a 1 ppm) en el producto acabado.

- Las Δ^3 -tiazolinas de la fórmula I pueden mejorarse, optativamente, con otros ingredientes impartidores de sabor, con los materiales de vehículo y/o diluentes que son usuales y, si se desea, emulgentes, para proporcionar agentes aromatizantes que imparten a los alimentos un sabor de verdura o refuerzan tal sabor. Las Δ^3 -tiazolinas de la fórmula I pueden añadirse a los productos que han de aromatizarse, ya sea en la forma que acaba de describirse, ya sea solas. En este caso, debe prestarse atención particular, al efectuar la adición, a que la Δ^3 -tiazolina esté uniformemente distribuída en el producto que haya de aromatizarse. Cuando las Δ^3 -tiazolinas se usan como componentes para la preparación de sabores artificiales, estos sabores pueden formularse, por ejemplo, como líquidos, pastas o polvos. Los productos pueden, por ejemplo, secarse por pulverización, secarse en vacío o liofilizarse. La formulación de dichos sabores artificiales, lo mismo que la aromatización de los alimentos, pueden, en otros aspectos, efectuarse de manera ya conocida (véase J. Merory, "Food flavourings, composition, manufacture and use", Avi Publ. Co. Inc., Westport, 1.968).
5. Los ejemplos que siguen ilustran el procedimiento proporcionado por este invento.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 1

Se introdujo despacio, a 20°C, agitando y en el curso de 20 minutos gas amoníaco en una mezcla de 52 g

de alfa-mercaptoacetaldehido dimérico (M.Thiel, F.Asinger, K. Schmiedel, Ann., 611, 126 -1958-), 97 g de aldehido isovalérico, 30 g de sulfato sódico anhidro y 200 cc de éter. Luego se calentó la mezcla reaccional a 60°C y se hizo pasar por ella gas amoníaco durante 10 minutos más. A continuación se filtró la mezcla para separar el sulfato sódico, se la lavó dos veces con 20 cc de éter cada vez y se destiló el disolvente en una columna, a la presión normal. Mediante destilación fraccionada del residuo en una columna de Vigreux se obtuvieron 53,5 g (55% de rendimiento respecto al alfa-mercaptoacetaldehido) de 2-isobutil- Δ^3 -tiazolina uniforme según la cromatografía gaseosa; punto de ebullición, 73-74°C/8; $n_D^{20} = 1,4956$; IR (líq.): bandas, entre otras, en 1640 y 1465 cm^{-1} .

La Δ^3 -tiazolina anterior manifiesta una fragancia al estilo de la de las habichuelas, verde, débilmente grasa, reminiscentes del pimiento y de los nabos, y asimismo un sabor breoso, terroso, semejante al del pimiento, verde y como de habichuela

EJEMPLO 2

Haciendo reaccionar 52 g de alfa-mercaptoacetaldehido dimérico con 97 g de 2-metilbutiraldehido racémico según el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 69,2 g (72% de rendimiento respecto al alfa-mercaptoacetaldehido) de una mezcla de los dos pares de enantiómeros diastereoméricos de la 2-secubutil- Δ^3 -tiazolina (proporción determinada por cromatografía gaseosa; alrededor de 4:1), de punto de ebullición 74-76°C/9; $n_D^{20} = 1,4943$; IR (líq.): bandas, entre otras, en 1650 y

1460 cm^{-1} .

5. Esta Δ^3 -tiazolina manifiesta una fragancia como de patata, verde y mohosa, en el sentido de las habichuelas frescas y los nabos frescos, y un sabor verde en el sentido de tomate con aspárragos y de patatas fritas.

EJEMPLO 3

10. Haciendo reaccionar 52 g de alfa-mercaptoacetaldhido dimérico con 81,5 g de isobutilaldhido de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 50,1 g (57% de rendimiento respecto al alfa-mercaptoacetaldhido) de 2-isopropil- Δ^3 -tiazolina, de punto de ebullición 60-63°C/9; $n_D^{20} = 1,4991$; IR (líq.): bandas, entre otras, en 1650 y 1470 cm^{-1} .

15. Esta Δ^3 -tiazolina manifiesta una fragancia como de piridina, sulfuroso-metálica, verde, débil y como de disolvente y un sabor breoso, como de nueces, en el sentido de las patatas quemadas.

EJEMPLO 4

20. Haciendo reaccionar 52 g de alfa-mercaptoacetaldhido dimérico con 120 g de 3-metiltiopropionaldehido (metional) de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 65,8 g (60% de rendimiento respecto al alfa-mercaptoacetaldhido) de 2-(2-metiltioetil)- Δ^3 -tiazolina, de punto de ebullición 95-96°C/0,4; $n_D^{20} = 1,5642$; IR (líq.): bandas, entre otras, en 1645, 1430 y 1225 cm^{-1} .

25.

Esta Δ^3 -tiazolina manifiesta una fragancia como de metional, terrosa, verde y metálica, en el sentido de las patatas crudas y los hongos, y un sabor verduzco

en el sentido de las patatas, los tomates, las habichuelas y los hongos.

EJEMPLO 5

5. Haciendo reaccionar 52 g de alfa-mercaptoacetaldhido dimérico con 135 g de fenilacetaldhido de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 20,6 g (17% de rendimiento respecto al alfa-mercaptoacetaldhido) de 2-bencil- Δ^3 -tiazolina, de punto de ebullición 165^o-170^oC/0,1; $n_D^{20} = 1,6015$; IR (líq): bandas, entre otras, en 1640, 1600, 1495 y 1450 cm^{-1} .
10.

Esta Δ^3 -tiazolina manifiesta una fragancia dulce, floral, débilmente melíflua, terrosa, verdosa y como de hongos, y un sabor como de miel, torroso y algo floral.

EJEMPLO 6

15. Haciendo reaccionar 43,8 g de alfa-mercaptoacetaldhido dimérico con 95,2 g de hexanol de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 61,3 g (68% de rendimiento respecto al alfa-mercaptoacetaldhido) de 2-n-pentil- Δ^3 -tiazolina, de punto de ebullición 96-97^oC/5; $n_D^{20} = 1,4945$; IR (líq): bandas, entre otras, en 1645, 1470 y 1220 cm^{-1} .
20.

Esta Δ^3 -tiazolina manifiesta una fragancia verde como de leguminosas y un sabor sulfuroso, como de miel y de guisantes.

25. EJEMPLO 7

Haciendo reaccionar 43,8 g de alfa-mercaptoacetaldhido dimérico con 106,1 g de heptanal de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 54,28 g (55% de rendimiento respecto al alfa-mercaptoace-

taldehido) de 2-n-hexil- Δ^3 -tiazolina, de punto de ebullición 84°C/0,07; $n_D^{20} = 1,4928$; IR (líq): bandas, entre otras, en 1650, 1470 y 1225 cm^{-1} .

5. Esta Δ^3 -tiazolina manifiesta una fragancia verde, como de leguminosas y tenuemente como de pimiento, y un sabor verde, graso, como de aldehido, reminiscente de las habichuelas verdes.

EJEMPLO 8

10. Haciendo reaccionar 52 g de alfa-mercaptoacetaldhido dimérico con 79,2 g de n-butiraldehido de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 70,1 g (80% de rendimiento respecto al alfa-mercaptoacetaldhido) de 2-n-propil- Δ^3 -tiazolina, de punto de ebullición 70°C/6; $n_D^{20} = 1,5031$; IR (líq.): bandas, entre otras, en 1645, 1465 y 1230 cm^{-1} .

15. Esta Δ^3 -tiazolina manifiesta una intensa fragancia verde, como de verdura (habichuelas y guisantes), débilmente reminiscente del hexanal, y un sabor verdoso, como de cacahuete.

20. EJEMPLO 9

- Haciendo reaccionar 52 g de alfa-mercaptoacetaldhido dimérico con 97 g de n-valeraldehido de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 80,9 g (83% de rendimiento respecto al alfa-mercaptoacetaldhido) de 2-n-butil- Δ^3 -tiazolina, de punto de ebullición 84-85°C; $n_D^{20} = 1,4968$; IR (líq.): bandas, entre otras de 1645, 1465 y 1220 cm^{-1} .

25. Esta Δ^3 -tiazolina manifiesta una fragancia verde, algo terrosa, como de zanahorias y débilmente como de

leguminosas, y un sabor verduzco, terroso, como de patatas.

Los ejemplos que siguen muestran composiciones saporificantes que contienen los derivados de Δ^3 -tiazolina proporcionados por este invento.

5.

Ejemplo A

Composición saporificante (tipo de patata)

	Ingredientes	A	B
10.	Vainillina	2.0	2.0
	Diacetilo	3.0	3.0
	Acido butírico	3.0	3.0
	Acetilmetilcarbinol	5.0	5.0
	Metional	60.0	20.0
15.	2-(2-metiltioetil)- Δ^3 -tiazolina	-	-
	Alcohol	927.0	927.0
		<u>1.000.0</u>	<u>1.000.0</u>

20.

Mediante la substitución parcial del metional en la composición A por 2-(2-metiltioetil)- Δ^3 -tiazolina, se produce una "nota de patata frita" típica (composición B).

Ejemplo B

Composición saporificante (tipo de tomate)

25.

	Ingredientes	A	B
	Aldehido acético	2.0	2.0
	Acido isovalérico	2.0	2.0

	Ingredientes	A	B
	Acido caprílico	2.0	2.0
	Aldehido benzocío	3.0	3.0
5.	Aldehido isovalérico	3.0	3.0
	Acido butírico	3.0	3.0
	Acido propiónico	3.0	3.0
	Vainillina	3.0	3.0
	Aldehido donilacético	5.0	5.0
10.	Linalol	5.0	5.0
	Sulfuro de dietilo (al 1%)	10.0	10.0
	Butirato de terpinilo	10.0	10.0
	cis-3-hexanol	60.0	60.0
	Ester guayacílico de ácido fenilacético	150.0	150.0
15.	Metional	150.0	125.0
	2-(2-metiltioetil)- Δ^3 -tiazolina	-	25.0
	Metilheptenona	270.0	270.0
	Aldehido caproico	319.0	319.0
		1000.0	1000.0
20.			

Mediante la substitución parcial del metional en la composición A por 2-(2-metiltioetil)- Δ^3 -tiazolina se refuerza considerablemente la nota de tomate verde.

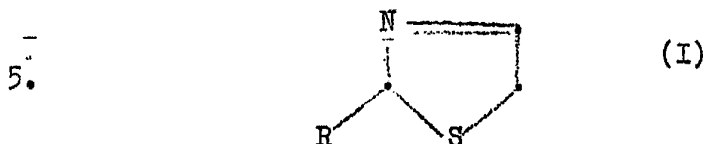
= . =

N O T A

25. Describo el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núm.

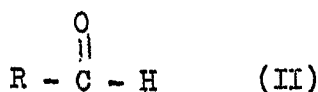
9596/71 del 30 de Junio de 1971

1. Un procedimiento para la preparación de delta³-tiazolinas de la fórmula general



en la que

10. R representa un grupo alquílico de C₃₋₇, el grupo bencílico o el grupo 2-metiltoetílico, caracterizado por hacerse reaccionar un aldehído de la fórmula general



en la que

15. R tiene el mismo significado que antes, con améníaco o una sal amónica y alfa-mercaptoacetaldehído.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usarse, en calidad de aldehído de la fórmula II, el aldehído butírico.

20. 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usarse, en calidad de aldehído de la fórmula II, el aldehído isobutírico.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usarse, en calidad de aldehído de la fórmula II, el aldehído 2-metilbutírico.

25.

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usarse, en calidad de aldehído de la fórmula II, el aldehído valérico.

5. 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usarse, en calidad de aldehído de la fórmula II, el aldehído isovalérico.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usarse, en calidad de aldehído de la fórmula II, el hexanal.

10. 8. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usarse, en calidad de aldehído de la fórmula II, el heptanal.

15. 9. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usarse, en calidad de aldehído de la fórmula II, el aldehído 3-metil-tiopropiónico.

10. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usarse, en calidad de aldehído de la fórmula II, el aldehído fenilacético.

20. 11. Un procedimiento para la preparación de delta³-tiazolinas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 de Junio 1972
P.A.

JAIMÉ ISERN

M. A.

P. P.

Enmendado: JOSE F. NIETO