

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 589**

51 Int. Cl.:
C07D 307/64 (2006.01)
A23L 1/226 (2006.01)
A23L 1/227 (2006.01)
A23L 1/231 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07805273 .5**
96 Fecha de presentación: **31.07.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2049509**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.04.2009**

54 Título: **NUEVOS TIOALCANALES DE FURILO ÚTILES EN LA INDUSTRIA DE LOS AROMAS.**

30 Prioridad:
04.08.2006 WO PCT/IB2006/052695
25.08.2006 EP 06119514

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.02.2012

73 Titular/es:
FIRMENICH SA
1, ROUTE DES JEUNES CASE POSTALE 239
1211 GENÈVE 8, CH

72 Inventor/es:
CHARENTREAU, Alain;
STARKENMANN, Christian;
ROCHAT, Sabine y
BENZI, François

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 373 589 T3

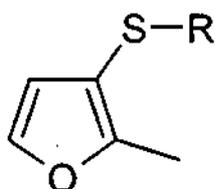
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nuevos tioalcanales de furilo útiles en la industria de los aromas

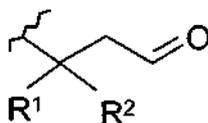
Campo técnico

5 La presente invención se refiere a la industria de los aromas y, más particularmente, concierne a nuevos ingredientes capaces de dotar de sabores útiles a los alimentos y a otros productos comestibles. Los compuestos de la presente invención son derivados del 2-metil-3-furanotiol y obedecen a la fórmula general

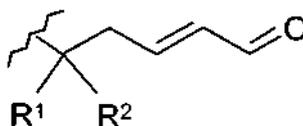


(I)

en la que R representa un grupo de fórmula



10 o



R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R² representa un grupo hidrocarburo C₁ a C₆ insaturado, de cadena lineal o ramificado.

15 La presente invención también se refiere al uso de los compuestos citados (I) para dotar de sabor u otras propiedades organolépticas a los productos de consumo concebidos para el consumo animal o humano y a las composiciones o productos finales que resulten de tal uso.

Técnica anterior

20 Aunque hay varios derivados del 2-metil-3-furanotiol descritos en la técnica anterior relacionada en particular con la industria de los aromas, en concreto los sulfuros de alquilo descritos en la Patente de Estados Unidos N° 3.933.863 o incluso las tioalcanonas presentadas en la Patente de Estados Unidos N° 5.145.703, los inventores no han encontrado ninguna mención ni sugerencia de ninguno de los compuestos de fórmula (I) citados anteriormente. Hasta donde conocemos, en la técnica anterior no hay ningún informe de ningún derivado aldehído de la clase mencionada anteriormente, ni de su utilidad potencial para crear nuevas composiciones aromatizantes capaces de modificar o mejorar la palatabilidad de los productos de consumo comestibles.

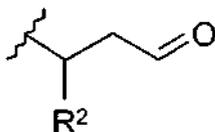
25 La Patente de Estados Unidos N° 3.930.044 se refiere a la producción *in situ* de un sabor similar al de la carne en productos alimentarios pero no desvela los productos reivindicados. La Patente de Estados Unidos N° 3.697.291 se refiere a las composiciones de furanona con sabor a carne y tampoco desvela los productos reivindicados.

Descripción de la invención

30 Los inventores han establecido ahora, de manera sorprendente, que los compuestos de fórmula (I) como se ha descrito anteriormente poseen propiedades organolépticas muy útiles y que son capaces de transmitir a los condimentos y a los alimentos, bebidas y otros productos comestibles notas muy jugosas y cárnicas. Cuando se comparan con sus análogos conocidos anteriormente, en concreto las tioalcanonas descritas en la Patente de Estados Unidos N° 5.145.703, que son los compuestos con estructura relacionada de manera más próxima, se descubre que los compuestos (I) presentan connotaciones muy originales y un gusto más limpio que el de algunos derivados conocidos del furanotiol. Cuando se emplea una ligera sobredosis de éstos, presentan tendencia a dar notas tipo de color verde geranio no deseado, a diferencia de los compuestos (I). Dada su semejanza estructural, esto fue un resultado realmente sorprendente.

De acuerdo con una realización particular de la invención, se usan como ingredientes saporíferos los compuestos de

fórmula (I) en que R representa un grupo de fórmula



(Ia)

en la que R² representa un grupo hidrocarburo C₁ a C₆ saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado.

5 Entre los últimos compuestos (Ia), se aprecia particularmente el 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal por su capacidad de transmitir potentes notas cárnicas, con un carácter pronunciado de jugo de carne. Las propiedades aromatizantes de este ingrediente son tales que le capacitan para obtener un efecto parecido al obtenido con sulfurool, o 2-(4-metil-1,3-tiazol-5-il)-1-etanol, un ingrediente saporífero actual muy apreciado con un carácter gustativo a nuez y cacao. Sin embargo, el compuesto de la invención es mucho más potente en cuanto al gusto en boca y puede, por tanto, dosificarse en bajas concentraciones para producir efectos similares. Además, hemos podido establecer que este compuesto no transmite las indeseables notas de hojas de geranio húmedas ni las notas naftalénicas típicas del sulfurool y otros saporíferos conocidos que contienen sulfuro cuando se usan en altas concentraciones (típicamente por encima de 1 ó 2 ppm, con relación al peso total del producto de consumo en que se incorporan).

15 A pesar de la gran variedad de ingredientes saporíferos que se emplean generalmente en aplicaciones de tipo salado, en particular para transmitir a los alimentos y a otros comestibles un sabor cárnico, en la industria del sabor siempre existe la necesidad de nuevos ingredientes capaces de dar lugar a notas originales en la paleta de los catadores, o incluso combinaciones originales de una diversidad de caracteres saporíferos y esto es exactamente por lo que el 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal ha resultado ser un material saporífero tan valioso. Debido a la intensidad y carácter de su nota gustativa, el uso de este compuesto es mucho más versátil en cuanto a su dosificación, comparado con los análogos del mismo, y en particular en comparación con su análogo estructural más cercano, la cetona 4-[2-metil-3-(furiltio)]-2-pentanona, como se muestra en los ejemplos que se presentan más adelante. Cuando se degusta en agua salada (0,5% p/p de sal), en una concentración de 1 ppm, se descubrió que el 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal transmitía una nota cárnica fuerte (2 a 3 veces más fuerte) y redondeada, con un carácter de tipo cocinado y sulfurool, mientras que la 4-[2-metil-3-(furiltio)]-2-pentanona, en la misma concentración, proporcionaba una nota más metálica y de azufre nativo.

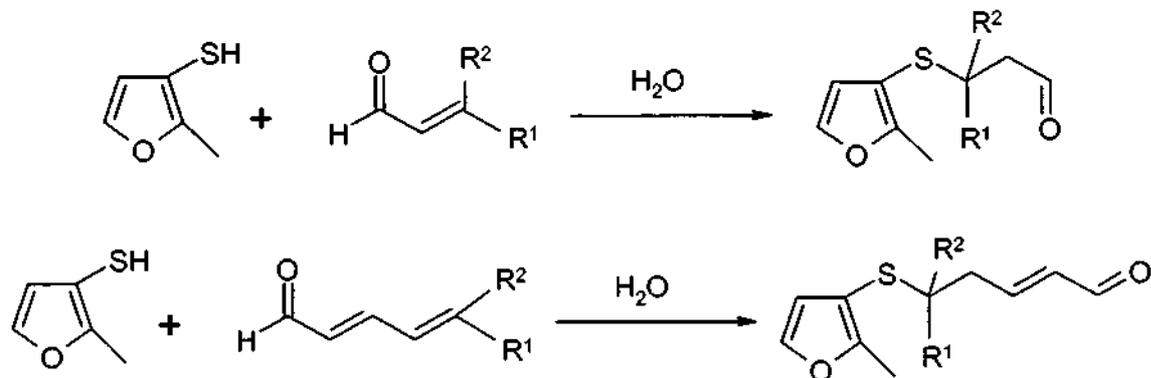
25 Los compuestos de fórmula (I) son todos ingredientes nuevos, cada uno de los cuales tiene sus propiedades organolépticas propias; en la Tabla I se resumen varios de estos compuestos.

Tabla 1: Propiedades organolépticas de algunos compuestos (I)

Compuesto	Evaluación de sabor	
	Dosificación ppm*	Descriptorios
3-[(2-metil-3-furil)tio]propanal	0,1	Oleaginoso, linoleico, jugoso, común.
3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal	0,1	Cárnico, jugoso, potente, bueno, fuera de la nota
3-[(2-metil-3-furil)tio]pentanal	0,1	Carne cocida, vacuno.
3-[(2-metil-3-furil)tio]hexanal	0,1	Carne cocida, vacuno.
3-metil-3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal	0,1	Asado, carne, salsa
3-[(2-metil-3-furil)tio]nonanal	0,1	Verde; graso; aldehídico; vegetal; semilla
E-5-[(2-metil-3-furil)tio]-2-decenal	0,1	Asado; carne; jugo de carne, graso; salsa, nivel. Sin especificación de la nota

*evaluado en una disolución acuosa salada (5% de contenido en sal p/p)

30 Los compuestos de la invención se pueden preparar usando materias primas fácilmente disponibles, mediante una reacción conocida como adición de tipo Michael, como se ilustra en el Esquema I a continuación.

Esquema 1

Éstas son esencialmente reacciones entre el 2-metil-3-furanotiol y un aldehído adecuado, en condiciones conocidas por los químicos expertos y de las cuales no se garantiza una descripción más detallada, presentando ejemplos específicos en la sección respectiva de esta solicitud.

De acuerdo con la invención, el tiol precursor y el aldehído adecuado se pueden generar también *in situ* en una composición alimentaria o de sabor por adición con criterio de materias primas comunes en las reacciones de tipo Maillard. Estas últimas suponen calentar una mezcla de cisteína y/o hidrogenosulfuro de sodio (NaHS) con una composición de azúcar adecuada, para producir el 2-metil-3-furanotiol deseado, al que hay que adicionar el aldehído adecuado en la cantidad suficiente para producir estequiométricamente el compuesto deseado (I).

Las reacciones de tipo Maillard pueden ocurrir al procesar los alimentos de una manera simple y natural como fritura, cocido, parrilla o asado de los productos comestibles. La presencia de aminoácidos y azúcares en alimentos naturales como carne y pescado conduce a la formación de una diversidad de compuestos que contienen carbonilo, nitrógeno y azufre al cocinar dichos alimentos. Uno de los precursores de azufre que se encuentran más comúnmente es el 2-metil-3-furanotiol. Sin embargo, al cocinar tales alimentos, se producen mezclas muy complejas de productos químicos y, derivados que contienen azufre y es imposible controlar la cantidad de cada ingrediente presente en la mezcla.

Preferentemente, cualquier mezcla química que resulte directamente de una síntesis química, por ejemplo sin una purificación adecuada, en la que el compuesto de la invención estaría involucrado como un producto inicial, intermedio o producto final, no se consideraría como una composición aromatizante de acuerdo con la invención.

Sin embargo, con los comentarios citados anteriormente, la invención incluye un producto de las reacciones químicas de tipo Maillard entre la cisteína, u otra fuente apropiada de producción de sulfuro como el hidrogenosulfuro de sodio (NaHS), con una calidad alimentaria de azúcar apropiada y una calidad alimentaria de aldehído, empleados en cantidades capaces de producir en un alimento el compuesto deseado (I) *in situ*, o por separado en una forma que permita la adición del mismo a un producto comestible o composición, en una cantidad de al menos 0,01 ppm, preferentemente comprendido entre 0,01 y 2 ppm, más preferentemente entre 0,1 y 1 ppm, y aún más preferentemente entre 0,2 y 0,5 ppm, con relación al peso total del alimento mencionado o producto comestible.

De hecho, ahora se ha establecido que, en ciertas condiciones, una reacción como se ha descrito anteriormente conduce a la formación de los compuestos de la invención. Este es un resultado provechoso, que no se podía esperar con el conocimiento general de la técnica, dado que no hay mención ni sugerencia en la técnica anterior de la existencia de ninguno de estos compuestos en alimentos naturales cocinados, ni generados sintéticamente, a pesar de la gran cantidad de estudios llevados a cabo en alimentos cocinados, tales como carne o pescado, que se sabe que contienen 2-metil-3-furanotiol.

Además, añadido al hecho de que ninguno de estos compuestos han sido mostrados en la técnica anterior, no hay tampoco un contenido estricto ni sugerencia sobre la posible utilidad de alguno de los compuestos (I) cuando se adicionan a una composición aromatizante preparada por mezcla de otros ingredientes comunes con uno o más compuestos (I), para desarrollar composiciones aromatizantes capaces de transmitir notas cárnicas a una variedad de productos comestibles.

Por consiguiente, la invención también se refiere a condimentos, composiciones aromatizantes o productos saporíferos a los que los compuestos (I) han sido añadidos adrede, o en los que han sido generados adrede *in situ* mediante la adición de los precursores adecuados, en concentraciones tales que su efecto permita potenciar el sabor del producto alimentario o con sabor.

De acuerdo con realizaciones ventajosas de la invención, los compuestos (I) se preparan de forma separada mediante los procedimientos que se ilustraron anteriormente en el Esquema I, y se añaden a la composición

aromática o alimentaria que se desee aromatizar, en cantidades suficientes para conseguir el efecto organoléptico deseado.

5 Por consiguiente, los compuestos (I) se usan de manera ventajosa en una forma que evite la presencia de cualquier otro derivado, en particular un derivado de azufre, que posiblemente se genere en una reacción de tipo Maillard entre cisteína, un azúcar adecuado y un aldehído adecuado, y/o entre hidrogenosulfuro (NaHS), un azúcar adecuado y un aldehído adecuado.

La reivindicación de un compuesto de fórmula (I), sin embargo, no significa que incluya cualquier compuesto (I) generado de modo natural por un suceso fortuito en una sustancia natural, alimento o ingrediente, tal o cual sustancia natural, alimento o ingrediente que por la presente no se reivindique.

10 La invención que se reivindica incluye, sin embargo, cada composición o producto alimentario en que cualquier compuesto (I) es generado a propósito con tal reacción, es decir, se engendra de modo planificado *in situ* mediante la adición al mismo de los materiales precursores de partida apropiados, en condiciones que les permitan reaccionar y generar el compuesto mencionado (I) cuando el alimento es cocinado, en una cantidad de al menos 0,01 ppm, preferentemente comprendido entre 0,01 y 2 ppm, más preferentemente entre 0,1 y 1 ppm, y todavía más preferentemente entre 0,2 y 0,5 ppm, con relación al peso total del alimento mencionado o producto comestible.

15 Como se ha mencionado anteriormente, la invención también hace referencia al uso de ingredientes saporíferos de los compuestos de fórmula (I). En otras palabras, hace referencia a un procedimiento para conferir, mejorar o modificar las propiedades de sabor y el carácter gustativo de una composición aromatizante o de un artículo con sabor, cuyo procedimiento comprende la adición de una cantidad eficaz de al menos un compuesto de fórmula (I) a dicha composición o artículo.

20 Por "uso de un compuesto de fórmula (I)" se entiende aquí que se incluye el uso de cualquier composición que contenga el compuesto (I) junto con disolventes o adyuvantes de uso actual en la industria de sabores, y que también pueden contener co-ingredientes que tengan por objeto transmitir otros caracteres gustativos. Es, de hecho, algo común para el catador experimentado mezclar una gran diversidad de compuestos para obtener una composición terminada o un sabor, que después puede ser usado ventajosamente para transmitir sabor y/o textura a los alimentos, bebidas, productos de higiene bucal, tales como pastas dentífricas o enjuagues bucales, productos farmacéuticos, productos para la alimentación animal y cualquier otro producto de consumo cuyo sabor pueda modificarse y/o mejorarse con tal adición de la composición aromatizante o sabor. Los compuestos (I) que contienen sabores son también objeto de la presente invención. Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es una composición aromatizante compuesta de:

- i) como ingrediente saporífero, al menos un compuesto de fórmula (I) como se ha definido anteriormente;
- ii) al menos un ingrediente seleccionado entre el grupo que consiste en un soporte de sabor y una base de sabor; y
- iii) opcionalmente al menos un adyuvante de sabor.

35 Por "soporte de sabor" se entiende aquí un material que es esencialmente neutro desde un punto de vista gustativo, es decir, que no altera de modo significativo las propiedades organolépticas de los ingredientes saporíferos. Tales soportes se pueden presentar en estado sólido o líquido.

40 Como ejemplos no restrictivos de soporte líquido se pueden citar, un sistema emulsionante, es decir, un disolvente y un sistema tensioactivo, o un disolvente empleado frecuentemente en sabores. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de disolventes frecuentemente empleados en sabores no puede ser exhaustiva. Sin embargo, se pueden citar, como ejemplos no restrictivos, disolventes tales como dipropilenglicol, triacetina, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo, que son los usados más comúnmente. Como ejemplos no restrictivos de disolventes empleados comúnmente en sabores, se pueden citar compuestos como propilenglicol, triacetina, citrato de etilo, alcohol bencílico, etanol, aceites vegetales, en particular Neobee[®], o terpenos.

45 Como soporte sólido se pueden citar, como ejemplos no restrictivos, gomas absorbentes o polímeros, o incluso materiales de encapsulado. Ejemplos de tales materiales, por ejemplo, pueden comprender materiales formadores de paredes o plastificantes, tales como mono-, di- o trisacáridos, almidones naturales o modificados, hidrocoloides, derivados de celulosa, acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, proteínas o pectinas, o incluso los materiales que se citan en textos de referencia como el de H. Scherz, Hydrokolloids: Stabilisatoren, Dickungs und Gehermittel en Lebensmittel, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittel-telqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburg, 1996. La encapsulación es un procedimiento bien conocido para un experto en la materia de la creación y procesamiento de sabores, y se puede realizar usando técnicas como, por ejemplo, secado por pulverización, aglomeración o incluso extrusión; o puede consistir en procedimientos de encapsulación por recubrimiento tradicionales, que incluyen técnicas de coacervación y coacervación compleja.

50 Otros soportes que se usan comúnmente por ejemplo en comestibles de higiene bucal, se forman a partir de láminas comestibles basadas, por ejemplo, en pululano. Los nuevos productos de este tipo son muy populares para refrescar el aliento.

En términos generales, en el presente documento entendemos como "composición o base de sabor" una composición que comprende al menos un co-ingrediente saporífero.

5 Dicho co-ingrediente saporífero de un compuesto elegido (I) puede ser otro compuesto de fórmula (I), pero con mayor frecuencia será un compuesto con una fórmula diferente a la última y que complementa y armoniza con el efecto saporífero que aporta dicho compuesto elegido (I).

10 Además, en el presente documento se entiende por "co-ingrediente saporífero" un compuesto que se usa en composiciones y preparados saporíferos para dotar de un efecto gustativo, y posiblemente también de textura, a la composición y por lo tanto modifica su sabor. En otras palabras, dicho co-ingrediente se reconocerá por una persona experta en la materia como capaz de dotar o modificar de forma positiva y agradable el sabor y/o textura de una composición o producto, y no solamente porque tenga sabor.

15 En el presente documento no se garantiza una descripción más detallada de la naturaleza y tipo de los co-ingredientes saporíferos presentes en la base, que en ningún caso sería exhaustiva, siendo cualquier persona experta capaz de seleccionarlos en base a sus conocimientos generales y de acuerdo con el uso o aplicación y sabor deseados que se desea dotar a ello. En términos generales, estos co-ingredientes saporíferos pertenecen a clases químicas tan diversas como alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, acetatos, nitrilos, hidrocarburos de terpeno, compuestos heterocíclicos de nitrógeno o azufre y aceites esenciales, y dichos co-ingredientes saporíferos pueden ser de origen natural o sintético. En todo caso, muchos de estos co-ingredientes se citan en textos de referencia tales como el libro de S. Arctander, "Perfume and Flavor Chemicals", 1969, Montclair, New Jersey, USA, o "Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients", 1975, CRC Press; "Synthetic Food Adjuncts", 1947, de M.B. Jacobs, editado por Van Nostrand, o sus versiones más recientes, o en otros trabajos de naturaleza similar, así como en las numerosas patentes y otra literatura relacionada con la industria de los aromas e ingredientes saporíferos en general. También se entiende que dichos co-ingredientes pueden ser también materiales y sustancias que se conoce que liberan de modo controlado diversos tipos de compuestos saporíferos, tanto mediante reacciones químicas, que pueden ser desencadenadas por calor, variación de pH u otros mecanismos conocidos, o a través de un cambio físico de dicho material, tal como disolución, fusión u otros.

20 De acuerdo con una realización de la invención, son, en concreto, sabores y bases de sabor especialmente útiles aquellos capaces de dotar de notas saladas y especiadas a los productos comestibles o masticables, en concreto sabores de tipo cárnico, e incluso más específicamente notas de vacuno, en combinación, si es factible, con "caracteres tostados, caramelo, de nueces y/o jugosos". Los ejemplos de la solicitud presentados más adelante, ilustran, sin la intención de describir la utilización completamente detallada de los compuestos y composiciones de la invención, los tipos de efectos gustativos y texturas que los compuestos de la invención ayudan a crear y su efecto en los alimentos y otros productos de consumo que se ilustran.

30 Sin embargo, está claro que otros tipos de efectos organolépticos pueden ser creados con los compuestos (I) y con los sabores y las composiciones saporíferos que los contengan, siendo los expertos en sabor y los tecnólogos en aplicaciones alimentarias totalmente capaces de alterar, y sin un esfuerzo excesivo, los procedimientos que ellos utilizan en estos compuestos, y las concentraciones en que son empleados, en función del sabor deseado para el producto al consumidor y de la modificación del gusto particular que se desee conseguir.

35 En líneas generales, en el presente documento "adyuvante de sabor" significa un ingrediente o mezcla de ingredientes capaces de dotar de beneficios adicionales añadidos tales como color, una especial resistencia a la luz, estabilidad química, etc., al sabor que se incorpora a un compuesto (I). Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de adyuvante empleados comúnmente en bases de sabor no puede ser realizada de modo exhaustivo, pero tiene que ser mencionado que dichos ingredientes son bien conocidos para un experto en la materia.

40 La invención también se refiere a composiciones que consisten en al menos un compuesto de fórmula (I) y al menos un soporte de sabor, que representan realizaciones particulares del mismo. El soporte de sabor puede ser un líquido, como se ha mencionado anteriormente, o un componente de tipo matriz sólida como es típico cuando el sabor se encapsula, por ejemplo, para retener sus propiedades en un estado intacto hasta su aplicación, o para modificar simplemente las propiedades físicas del compuesto (I) o de cualquier sabor que lo contenga. Otros ejemplos actuales de soporte de sabor son combinaciones de sabores con alimentos sólidos rellenos o ingredientes compatibles con el sabor.

45 En el presente documento es de utilidad mencionar que la posibilidad de combinación en los sabores o composiciones aromatizantes de la invención de más de un compuesto de fórmula (I) es muy útil ya que permite al catador preparar acordes y sabores que posean el matiz de sabor de diversos compuestos de la invención, creando de esta manera nuevos instrumentos para su paleta de sabores.

50 De acuerdo con las realizaciones preferidas de la invención, las composiciones comprenderán 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal en una cantidad suficiente para modificar el gusto y sensación en boca del producto final en el que este compuesto y/o el sabor que lo contiene, están incorporados. Se ha descubierto que este compuesto crea un sabor a carne mejorado que se parece al gusto transmitido por el sulfurol, con un carácter de jugo de carne potenciado y un efecto redondo y de sensación en boca potenciado. Además, este compuesto se puede emplear en

cantidades por encima de 2 ppm., o por encima a 6 ppm y superiores, en un producto terminado, sin ninguna nota de hojas de geranio húmedas y de tipo naftalénico, característico de algunos sulfuros que contienen ingredientes útiles en sabores de tipo cárnico, incluyendo sulfuro.

5 Un compuesto de fórmula (I) también puede ser incorporado, ventajosamente, en productos sazonados tradicionalmente, o modificar el gusto y/o textura y sensación en boca de dichos productos. Por lo tanto, un producto con sabor o artículo que comprende:

- i) como ingrediente saporífero, al menos un compuesto de fórmula (I), como se ha definido anteriormente, o una composición aromatizante que contenga este compuesto; y
- ii) un producto alimentario o un producto base masticable, o un producto base para higiene bucal,

10 también es un objeto de la presente invención.

Para una mayor claridad, debe mencionarse que, por "producto alimentario o un producto base masticable", queremos decir en el presente documento la base de la composición o un producto comestible, por ejemplo, un alimento, bebida o producto comestible, o un artículo masticable, tal como un chicle o comprimido, en concreto, una formulación farmacéutica. Esto hace referencia a la composición o formulación básica del producto comestible o masticable, sin los compuestos o composiciones aromatizantes, tal que la invención reivindicada es la combinación de dicha base con el compuesto o compuestos (1), o con las composiciones aromatizantes que los contengan. En el presente documento, como formulaciones básicas para higiene bucal pretenden incluirse pastas dentífricas y preparaciones para refrescar el aliento en forma de láminas comestibles, así como enjuagues bucales.

20 La naturaleza y tipo de los constituyentes de los productos alimentarios, bebidas y otros productos de consumo comestibles o masticables, no garantiza una descripción más detallada en el presente documento, que en cualquier caso no sería exhaustivo, siendo la persona experta capaz de seleccionarlos en base a su conocimiento general y de acuerdo con la naturaleza de dicho producto.

Los compuestos (I) y los sabores que los contienen se pueden incorporar en todo tipo de producto sazonado de manera tradicional para modificar su gusto y/o textura. Los ejemplos no limitantes de productos alimentarios adecuados y bases masticables incluyen productos de panadería y de confitería, chicles y láminas refrescantes del aliento, concentrados de carne, vegetales o pescado en cubitos para la preparación de sopas, salsas de carne, alimentos listos para cocinar o listos para comer tales como sopas, salsas de carne, pizzas, preparaciones a base de carne, preparaciones a base de queso, adobos y recubrimientos para carne y pescado, preparaciones para inyectar en carne y pescado, patatas fritas y galletas saladas, preparaciones vegetales, etc. En particular, el compuesto preferido de la invención, 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal, se considera muy útil en todos estos tipos de productos de consumo, así como en aplicaciones de tipo lácteo tales como leche, leche cocinada, caramelo, natillas, sabayón y aplicaciones de tipo yogur. También se aprecia mucho su efecto de sabor en golosinas como los caramelos duros.

35 Las proporciones en que los compuestos de acuerdo con la invención se pueden incorporar en los distintos artículos o productos mencionados varían dentro de un amplio intervalo de valores. Estos valores dependen de la naturaleza del artículo a sazonar y del efecto organoléptico deseado, así como de la naturaleza de los co-ingredientes en una base dada, cuando los compuestos de acuerdo con la invención se mezclan con co-ingredientes saporíferos, disolventes o aditivos empleados comúnmente en la técnica.

En el caso de las composiciones aromatizantes o sabores, es decir mezclas de ingredientes capaces de dotar de sabor y junto con sólidos comunes o soportes de líquido, tales como disolventes, las concentraciones típicas de los compuestos (I) son del orden de 0,001% a 5% en peso, o incluso superiores, de los compuestos de la invención, basados en el peso de la composición saporífero. Concentraciones inferiores a ésta, como del orden de 0,01% a 0,5% en peso, se pueden emplear cuando estos compuestos se incorporen en los productos saporíferos, con un porcentaje en relación al peso del producto. De esta manera, las concentraciones típicas de los compuestos (I), y en particular del 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal preferido, estará en una cantidad de al menos 0,01 ppm, preferentemente comprendido entre 0,01 y 2 ppm, más preferentemente entre 0,1 y 1 ppm, e incluso más preferentemente entre 0,2 y 0,5 ppm, con relación al peso total de dicho alimento o producto comestible.

La invención se describirá ahora en más detalle por medio de los ejemplos siguientes, donde las abreviaturas tienen el significado habitual en la técnica, las temperaturas se indican en grados centígrados ($^{\circ}\text{C}$); los datos espectrales de RMN se registraron en CDCl_3 (si no se indica de otro modo) con un aparato a 400 MHz para ^1H y ^{13}C , los desplazamientos químicos δ se indican en ppm con respecto al TMS como patrón, las constantes de acoplamiento J se expresan en Hz.

Ejemplos 1-8

Síntesis de compuestos de fórmula (I) usando las materias primas adecuadas en las reacciones representadas en el esquema (I)

55 **A. Síntesis de 3-[(2-metil-3-furil)tio]alcanales y 3-metil-3-[(2-metil-3-furil)tio]alcanales**

5 Como una síntesis típica, el 2-metil-3-furanotiol (en lo sucesivo en este documento designado como MFT), un 2-alquenal, agua destilada y etanol se agitaron a temperatura ambiente durante varias horas (24-95 h) de acuerdo con las proporciones presentadas en la Tabla II. Después, la mezcla de reacción se extrajo con éter dietílico (2 veces) y las fases orgánicas se lavaron con una solución saturada de NaCl. La fase orgánica combinada se secó sobre Na₂SO₄ y se concentró. El compuesto puro se obtuvo en columna de cromatografía (SiO₂, heptano / éter dietílico 8:2)

Tabla II: Condiciones de preparación de 3-metil-3-[(2-metil-3-furil)tio]alcanales.

Aldehído / Conc. mMol	MFT mmol	Agua ml	EtOH ml	Tiempo de agitación / h	Purificación	Rendimiento %
E-2-propenal / 26,31	26,31	15,0	9,0	24	SiO ₂	50,8
E-2-butenal / 26,31	26,31	15,0	9,0	24	SiO ₂	40,1
E-2-pental / 22,00	22,00	12,5	7,5	24	SiO ₂	61,1
E-2-hexenal / 29,10	26,31	15,0	9,0	48	SiO ₂	53,6
E-2-nonenal / 31,52	26,27	15,0	---	95	Destilación	46,7
E-3-metil-2-butenal / 39,50	26,31	15,0	9,0	48	SiO ₂	42,8

B. Síntesis de (2E)-5-[(2-metil-3-furil)tio]-2-alquenes

10 El 2-metil-3-furanotiol (MTF), el (E,E)-2,4-alcadienal y agua destilada se agitaron a temperatura ambiente durante varias horas en las condiciones presentadas en la Tabla III. El compuesto resultante se purificó primero en columna de cromatografía (SiO₂, tolueno / acetato de etilo 9:1) para dar una mezcla de (±)-(2E)-5-[(2-metil-3-furil)tio]-2-alquenal y (E,E)-2,4-alcadienal. La destilación matraz a matraz dio el (E,E)-2,4-R-dienal y permitió la recuperación del (2E)-5-[(2-metil-3-furil)tio]-2-alquenal en los residuos. Una segunda columna de cromatografía (SiO₂, tolueno/acetato de etilo 9:1) produjo el producto deseado puro.

15

Tabla III: Condiciones de preparación de (2E)-5-[(2-metil-3-furil)tio]-2-alquenes

Aldehído / Conc. mMol	MFT mMol	Agua ml	EtOH ml	Tiempo de agitación / h	Purificación	Rendimiento %
E-E-2,4-nonadienal / 23,90	26,27	15	No	24	Dest.+SiO ₂	
E-E-2,4-decadienal / 17,36	17,54	10	No	63	Dest.+SiO ₂	36,64

C. Datos analíticos

I. 3-[(2-metil-3-furil)tio]propanal

20 RMN ¹³C 200,53 (d); 155,55 (s); 140,89 (d); 114,91 (d); 109,14 (s); 43,62 (t); 28,28 (t); 11,77 (c).

RMN ¹H 9,74-9,71 (t, J = 1,28, 1H); 7,29 (d, J = 2,1, 1H); 6,34 (d, J = 2,1, 1H); 2,93-2,86 (t, J = 7,2, 2H); 2,69-2,63 (t, J = 6,9, 2H); 2,33 (s, 3H).

EM Me = 170 (68); m/e: 114 (100); 86 (26); 81 (8); 71 (15); 69 (12); 59 (10); 53 (8); 51 (15); 45 (17); 43 (23); 39 (5); 29 (8); 27 (10).

25 II. 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal

RMN ¹³C 200,56 (d); 156,69 (s); 140,74 (d); 115,98 (d); 107,79 (s); 50,18 (t); 37,99 (d); 14,12 (c); 11,90 (c).

RMN ¹H 9,74-9,72 (t, J = 1,8, 1H); 7,30 (d, J = 2,1, 1H); 6,33 (d, J = 2,1, 1H); 3,43-3,33 (s, J = 7,0, 1H); 2,68-2,46 (m, 2H); 2,34 (s, 3H); 1,30 (d, J = 6,7, 3H).

30 EM M⁺ = 184 (60); m/e: 114 (100); 86 (38), 81 (12); 71 (18); 69 (12); 59 (9), 53 (8); 51 (12); 45 (13); 43 (30); 41 (19); 39 (15); 29 (6); 27 (9).

III. 3-[(2-metil-3-furil)tio]pentanal

RMN ¹³C 200,92 (d); 156,66 (s); 140,75 (d); 115,93 (d); 107,57 (s); 48,16 (t); 45,07 (d); 27,59 (t); 11,93 (c); 11,49 (c).

RMN ¹H 9,75-9,73 (t, J = 2,0, 1H); 7,29 (d, J = 2,0, 1H); 6,32 (d, J = 1,5, 1H); 3,20-3,11 (m, 1H); 2,59-2,54 (m, 2H); 2,33 (s, 3H); 1,64-1,55 (m, 2H); 1,09-1,03 (t, J = 7,4, 3H).

EM M⁺ = 198 (39); m/e: 114 (100); 86 (30); 71 (16); 59 (9); 57 (11); 55 (20); 51 (8); 45 (16); 43 (30); 41 (27); 39 (15); 29 (15); 27 (27).

IV. 3-[(2-metil-3-furil)tio]hexanal

5 RMN ¹³C 200,95 (d); 156,69 (s); 140,76 (d); 115,97 (d); 107,51 (s); 48,61 (t); 43,15 (d); 36,76 (t); 20,17 (t); 13,77 (c); 11,91 (c).

RMN ¹H 9,75-9,72 (t, J = 2,0, 1H); 7,29 (d, J = 2,0, 1H); 6,31 (d, J = 1,5, 1H); 3,27-3,18 (m, 1H); 2,59-2,54 (m, 2H); 2,32 (s, 3H); 1,61-1,42 (m, 4H); 0,96-0,90 (t, J = 7,2, 3H).

EM M⁺ = 212 (31); m/e: 114 (100); 86 (23); 81 (22); 71 (15); 69 (20); 59 (8); 57 (13); 55 (39); 53 (13); 51 (15); 45 (13); 43 (38); 41 (31); 39 (21); 29 (17); 27 (16).

10 V. 3-metil-3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal

RMN ¹³C 201,75 (d); 157,99 (s); 140,62 (d); 116,86 (d); 107,37 (s); 54,22 (t); 46,56 (s); 28,79 (c); 12,11 (c).

RMN ¹H 9,91-9,88 (t, J = 2,8, 1H); 7,32 (d, J = 2,1, 1H); 6,33 (d, J = 2,1, 1H); 2,48 (d, J = 3,1, 2H); 2,35 (s, 3H); 1,40 (s, 6H).

EM M⁺ = 198 (20); m/e: 114 (100); 86 (18); 71 (7); 57 (10); 45 (5); 43 (10); 41 (17); 39 (6); 29(9).

15 VI. (2E)-5-[(2-metil-3-furil)tio]-2-decenal

RMN ¹³C 193,68 (d); 156,17 (s); 155,31 (d); 140,76 (d); 134,56 (d); 115,70 (d); 108,26 (s); 48,32 (d); 37,72 (t); 34,16(t); 31,61 (t); 26,63 (t); 22,56 (t); 14,02 (c); 11,99 (c).

RMN ¹H 9,54 (d, J = 8,19, 1H); 7,30 (d, J = 2,04, 1H); 6,95-6,87 (m, 1H); 6,30 (d, J = 1,54, 1H); 6,16 (c, J = 7,85, 1H); 2,87 (t, J = 6,15, 1H); 2,53 (t, J = 6,91, 2H); 2,33 (s, 3H); 1,35-1,20 (m, 8H); 0,90 (t, J = 6,91, 3H).

20 EM M⁺ = 226 (17); m/e : 197 (12); 153 (15); 140 (7); 127 (9); 114 (97); 95 (11); 81 (100); 67 (25); 55 (31); 43(27); 41 (41); 29 (18).

VII. 3-[(2-metil-3-furil)tio]nonanal

RMN ¹³C 200,95 (d); 156,65 (s); 140,82 (d); 115,95 (d); 107,57 (s); 48,62 (t); 43,43 (d); 34,67 (t); 31,71 (t); 29,02 (t); 26,94 (t); 22,60 (t); 14,06 (c); 11,92 (c).

25 RMN ¹H 9,73 (s, 1H); 7,31-7,26 (m, 1H); 6,39-6,30 (m, 1H); 3,25-3,17 (m, 1H); 2,56 (d, J = 6,66, 2H); 2,32 (s, 3H); 1,53 (t, J = 4,61, 3H); 1,29 (s, 7H); 0,89 (t, J = 0,89, 3H)

EM M⁺ = 254 (24); m/e: 114 (100); 96 (8); 85 (13); 83 (18); 81 (20); 70 (21); 57 (140); 55 (30); 43 (29); 41(25); 29 (11).

Ejemplo 9

30 Síntesis de 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal mediante intermedios por reacción de Maillard

A. Reacción de cisteína con xilosa seguido de la adición de crotonaldehído natural

Se hizo reaccionar un gran exceso de cisteína (2,4 g, 20 mmol) con xilosa (0,3 g, 2 mmol) y NaH₂PO₄ (2 g, 100 mmol). Los componentes se combinaron en seco con hidromatriz (soporte amorfo; pieza Varian 198003) (17 g). En una célula DEA (Disolvente de Extracción Acelerada) de Dionex, se añadió agua (60-70 ml) y la mezcla se calentó a 150°C. La presión se ajustó a 10 MPa con nitrógeno durante un ciclo estático de 30 min. El crotonaldehído natural (1,4 g, 20 mmol) se añadió al procedimiento bruto de liberación del sabor desde la célula (pH 6,5). Antes de la adición de crotonaldehído, una alícuota que representaba el 10% de la mezcla de reacción se extrajo con pentano que contenía 1 mg/ml de octanotiol como un patrón interno, y se analizó con CG-EM. Después de la adición de crotonaldehído, se realizó la misma extracción. Se confirmó la presencia de 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal con la retención esperada en el segundo caso, mientras que no se detectó presencia del producto en ausencia de crotonaldehído.

B. Reacción de hidrogenosulfuro de sodio con xilosa, seguido de la adición de crotonaldehído natural

NaHS (Acros 70%) (128 mg, 2 mmol), xilosa (0,3 g, 2 mmol), NaH₂PO₄ (2 g, 100 mmol) combinados en seco con hidromatriz (pieza Varian 198003) (17 g). En una célula DEA, se añadió agua (60-70 ml) y se calentó a 150°C. La presión se ajustó a 10 MPa con nitrógeno durante un ciclo estático de 30 min. La mezcla de reacción se extrajo con pentano que contenía 1 mg/ ml de octanotiol como un patrón interno, y se analizó con CG-EM.

Se añadió crotonaldehído natural (140 mg, 2 mmol) al procedimiento bruto de liberación del sabor desde la célula

(pH 6,5). La mezcla de reacción se extrajo con pentano (50 ml), se secó en Na₂SO₄ y se concentró. El residuo se volvió a diluir en 2 ml en matraz volumétrico y se analizó con CG-EM. Se confirmó la presencia de 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal (espectro y tiempo de retención). El rendimiento químico de NaHS calculado se estimó en 0,01%.

C. Reacción en un paso de hidrogenosulfuro, xilosa, glucosa y alanina en un recipiente

- 5 Una mezcla de NaHS (17,6 g, 220 mmol), xilosa (22,5 g, 150 mmol), glucosa (27 g, 150 mmol) y alanina (26,7 g, 300 mmol) en agua (1 g), tamponada con NaH₂PO₄ (60 g, 200 mmol), se calentó en un autoclave a 80-100°C durante una hora. Primero se añadió el agua, seguido de NaH₂PO₄, y después se añadió la xilosa, glucosa, alanina y NaHS. El autoclave se selló inmediatamente tras la adición de los reactivos para asegurar que no habría pérdida de productos volátiles formados como el H₂S y acetaldehído. Después de enfriar y extraer con éter dietílico, se confirmó la presencia de 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal en la mezcla de reacción por análisis de CG/EM en modo SIM que dio un pico CG en el tiempo de retención esperado de 21,9 min, mediante la identificación de los fragmentos EM 86, 114 y 184 m/z

Ejemplo Comparativo

Síntesis de 4-[(2-metil-3-(furiltio)]pentanona

- 15 De acuerdo con la patente de Estados Unidos N° 5.145.703, se disolvieron 5 g de 2-metil-3-furantiol (43,85 mmol) y 7,5 g de 3-penten-2-ona (89,28 mmol) en 50 ml de etanol. La solución se agitó durante 60 horas a temperatura ambiente. Después el disolvente se destiló al vacío a 50°C. El residuo, 10,38 g, se purificó por cromatografía en columna (SiO₂, tolueno / acetato de etilo 8:2) y proporcionó 4,41 g (18%) de un aceite de color amarillo (46,70%).

20 RMN ¹³C 206,45 (s); 156,35 (s); 140,57 (d); 116,02 (d); 108,33 (s); 50,49 (t); 38,82 (d); 30,42 (c); 21,06 (c); 11,88 (c).

RMN ¹H 7,29 (d, J = 1,54, 1H); 6,33 (d, J = 2,05, 1H); 3,39-3,28 (m, 1H); 2,74-2,65 (m, 1H); 2,54-2,45 (m, 1H); 2,34 (s, 3H); 2,13 (s, 3H); 1,23 (t, J = 6,66, 3H).

EM M⁺ = 198 (36); m/e: 114 (100); 85 (22); 71 (13); 69 (62); 59 (6); 53 (10); 51 (10); 45 (11); 43 (78); 41 (31); 39 (19).

- 25 Nota gustativa: el compuesto se valoró en una solución salina (5% sal, p/p) y se comparó con su homólogo aldehído en un ensayo ciegos; ambos compuestos se emplearon a 1 ppm en la solución salina; se descubrió que el compuesto presente tenía más carácter metálico y más azufre sin procesar que el 3-[(2-metil-3-furil)tio] butanal de la invención, y una potencia de sabor de 2 a 3 veces inferior.

Ejemplo 10

- 30 **Uso de 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal como ingrediente saporífero en sabores de tipo salado y aplicaciones del mismo**

El compuesto mencionado anteriormente se añadió a una diversidad de composiciones aromatizantes (origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza) presentando las connotaciones de sabor del tipo indicado en la Tabla IV, en las cantidades indicadas. El efecto organoléptico positivo observado en todos los casos como resultado de las evaluaciones por el empleo de ensayos ciegos, comparándolo con los sabores conocidos sin el compuesto de la invención, se resume en la tabla. Los ensayos de evaluación se realizaron con ensayos ciegos, usando soluciones acuosas compuestas de los ingredientes indicados, en las proporciones listadas (MSG representa glutamato monosódico).

- 40 **Tabla IV:** Rendimiento del 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal en una diversidad de sabores de tipo salado (el número creciente de estrellas indica un nivel aumentado en la mejora del sabor).

Tipo de connotación del sabor	Código de sabor	Dosificación del sabor * (%)	Dosificación del compuesto del título* (ppm)	Disolución de la fórmula de aplicación	Evaluación y clasificación
Humo	502013 T	0,002	0,01-1,0	Sal 0,5% MSG 0,05%	Incluye las duras notas fenólicas, a niveles más elevados transfiere un fuerte carácter de beicon. ***

(continuación)

Tipo de connotación del sabor	Código de sabor	Dosificación del sabor * (%)	Dosificación del compuesto del título* (ppm)	Disolución de la fórmula de aplicación	Evaluación y clasificación
Mortadela	503733 TH	0,002	0,01-1,0	Sal 0,5% MSG 0,05%	Remata las especias y aumenta el toque cárnico de acuerdo con el nivel. Fuera de la nota. ***
Jamón cocido	053072 A	0,008	0,01-0,05	Sal 0,5% MSG 0,05%	Aumenta el toque cárnico, remata la totalidad, confiere duración en boca. ***
Cordero	569261 TH	0,001	0,005-0,03	Sal 0,5% MSG 0,05%	Aumenta el carácter de cordero (puede necesitar una disminución), pero redondo global. **
Sustituto de la proteína vegetal hidrolizada	569251 T	0,003	0,02-0,5	Sal 0,5% MSG 0,05%	Redondo, da autenticidad, a niveles altos dota de un carácter de salsa de soja fermentada y levadura. ***
Carne de vacuno	505443 AH	0,008	0,02-0,1	Sal 0,5% MSG 0,05%	Más jugoso, cárnico, dulce, con un ligero toque a jugo de cebolla. ***
Pollo	569334 TH	0,0015	0,005-0,02	Sal 0,5% MSG 0,05%	Aumenta las notas ligeras (tiol, dimetiltiol) y dota de un carácter de carne tostada. **
Caldo de pollo	569619 TH	0,004	0,02-0,2	Sal 0,5% MSG 0,05%	Aumenta las notas de nuez y mantequilla, convierte el sabor en tipo pavo. **
Pollo cocido	569730 TH	0,002	0,01-0,05	Sal 0,5% MSG 0,05%	Fomenta aldehídos insaturados, dota de un carácter de tipo pavo tostado. ***

(continuación)

Tipo de connotación del sabor	Código de sabor	Dosificación del sabor * (%)	Dosificación del compuesto del título* (ppm)	Disolución de la fórmula de aplicación	Evaluación y clasificación
Champiñón	569221 TH	0,002	0,03-0,5	Sal 0,5% MSG 0,05%	Redondo, total, da gusto en boca y autenticidad. ***
Aros fritos de cebolla	700310 03NF	0,003	0,02-0,2	Sal 0,5% MSG 0,05%	Redondo, da autenticidad y profundidad. Aumenta la duración. ***
Queso	504897 T	0,004	0,02-0,4	Sal 0,5% MSG 0,05%	Aumenta el procesamiento del carácter de queso, desde el de tipo curado al queso fundido. ***
Sopa vegetal	505822 TH	0,003	0,02-0,3	Sal 0,5% MSG 0,05%	Da notas vegetales bien definidas, tales como zanahoria, apio, coliflor. Efecto a alto nivel, aumenta la salivación. ***
Pizza	569163 TH	0,003	0,03-0,3	Sal 0,5% MSG 0,05%	A bajo nivel, el carácter completo de pizza da mejor resultado, totalmente redondo. ***
*en la solicitud, con relación al peso total del producto de sabor al consumidor.					

Ejemplo 11

5 Uso del 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal como ingrediente saporífero en composiciones aromatizantes específicas

a) Sabor de tipo tomate

Se preparó un sabor típico con carácter de tomate mezclando los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas:

Ingredientes	Partes en peso
Ácido octanoico	10,000
Aldehído C6	20,000
Propanal	5,000
Damascenona al 50,00%*	5,000

(continuación)

Ingredientes	Partes en peso
Etilpiridina	5,000
5-Decanolida al 10,00%*	30,000
Guayacol al 10,00%*	15,000
Hidroxiacetofenona al 1,00%*	30,000
Metiltiofurano al 1,00%*	60,000
Disulfuro de dialilo al 1,00%*	5,000
Ortocoloresol al 1,00%*	20,000
Transpental	15,000
Triacetina	305,000
Vainillina al 10,00%*	10,000
Acetato de isobutilo	30,000
Caproato de linalilo	30,000
Eugenol	5,000
Metilfurfural	60,000
Metilheptenona	60,000
Metilmercaptano al 1,00%**	30,000
3-(Metiltio)propanal	70,000
Sulfuro de dimetilo	150,000
Terpineol ord.	30,000
Total	1000,000
* En triacetina	
** En citrato de etilo	

5 A esta composición aromatizante se le añadió 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal en una cantidad suficiente para proporcionar una concentración final de 0,01 a 0,1 ppm de este compuesto en una solución salina de degustación (sal 0,5%, MSG 0,05% p/p) donde el sabor de tomate se usó en una cantidad de 0,010 ppm. Un ensayo de evaluación ciego mostró que el compuesto de la invención proporcionaba un efecto redondo en el sabor y añadía a la composición aromatizante algún gusto en boca.

b) Sabor tipo beicon

10 Se preparó un sabor típico con carácter de beicon mezclando los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas:

Ingredientes	Partes en peso
Acetilpirazina al 1,00%*	25,000
Carvacrol enrojecedor	5,000
Sulfuro de bencilo al 10,00%*	5,000

ES 2 373 589 T3

(continuación)

Ingredientes	Partes en peso
2,4-Nonadienal al 1,00%*	15,000
Dimetil benzofurano al 10,00%*	15,000
2-Etil-3-metil pirazina al 10,00%*	35,000
4,5-Dihidro-2-metil-3(2H)-tiofenona al 10,00%*	25,000
5-Etil-3-hidroxi-4-metil-2(5H)-furanona al 1,00%*	20,000
Octenal al 10,00%*	10,000
Ortocresol al 10,00%*	5,000
Quinoleína al 10,00%*	25,000
Vainillina al 10,00%**	35,000
Acetil propionilo	25,000
Ácido acético	60,000
Ácido nonanoico	60,000
Metilnussol al 1,00%***	15,000
Ácido decanoico	60,000
Ácido isobutírico	35,000
Aceite carbonizado	250,000
5-Dodecanolida	15,000
Furaneol ^{® 1)}	30,000
Guayacol	35,000
Isoeugenol extra	60,000
6-Metil-3,5-heptadien-2-ona	30,000
Isopropilfenol	25,000
Aceite esencial de láudano al 10,00%*	20,000
4-Etil-2-metoxi fenol	20,000
Nussol extra	10,000
Piridina	15,000
2-Metil-1-bencenotiol	15,000
Total	1000,000
* En Neobee [®]	
** En triacetina	
*** En citrato de etilo	
1) Origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza	

A esta composición aromatizante se le añadió 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal en una cantidad suficiente para

proporcionar una concentración final de 0,02 a 1 ppm de este compuesto en una solución salina de degustación (sal 0,5%, MSG 0,05% p/p) donde el sabor de beicon se usó en una cantidad de 0,003 ppm. Un ensayo de evaluación ciego mostró que el compuesto de la invención potenciaba los caracteres de sabor a musgo, nuez, arce y era muy adecuado para su utilización con notas de tipo tostado.

5 c) Sabor de tipo carne de vaca asada a la parrilla

Se preparó un sabor típico con carácter de vaca asada a la parrilla mezclando los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas:

Ingredientes	Partes en peso
Acetiltiazol al 10,00%*	10,000
Ácido oleico	200,000
Ácido fenilacético al 1,00%*	50,000
Hexanal al 0,10%*	25,000
Nonanal al 1,00%*	50,000
3-Metil-butanal al 1,00%*	15,000
Cafeol al 1,00%*	60,000
E,E-2,4 heptadienal al 0,10%*	5,000
2,4-Octadienal al 0,10%*	5,000
Guayacol al 1,00%*	5,000
Indol al 1,00%*	50,000
Etil dimetilpirazina al 1,00%*	40,000
Disulfuro de metilfurilo al 10,00%*	10,000
Pentil vinil cetona al 0,10%*	10,000
Propilmercaptano al 1,00%*	5,000
Ácido butírico	25,000
Vacuno a la parrilla renf nat triac ¹⁾	300,000
Aceite carbonizado	15,000
Furaneol ^{® 1)}	5,000
Ácido láurico	25,000
2,3,5-Trimetilpirazina al 10,00%*	60,000
3-(Metiltio)propanal	10,000
Mercaptometilbutanol al 10,00%*	10,000
Trimetilamina	5,000
Total	995,000
* En ácido oleico	
1) Origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza	

10 A esta composición aromatizante se le añadió 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal en una cantidad suficiente para proporcionar una concentración final de 0,01 a 0,05 ppm de este compuesto en una solución salina de degustación

(sal 0,5%, MSG 0,05% p/p) donde el sabor de beicon se usó en una cantidad de 0,005 ppm. Un ensayo de evaluación ciego mostró que el compuesto de la invención redondeaba el carácter total de la invención y aumentaba el carácter de hamburguesa.

d) Sabor tipo gamba

- 5 Se preparó un sabor típico con carácter de gamba mezclando los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas:

Ingredientes	Partes en peso
Acetonida	5,000
Alcohol furfurílico enrojecedor	120,000
Benzotiazol al 1,00%*	15,000
2,6-Nonadienol al 0,10%*	10,000
3-Octen-1-ol al 10,00%*	20,000
Dimetilfenol	25,000
Poliglicol	60,000
Etil hexanol K al 10,00%*	30,000
Furfural nat	10,000
E-6-metil-3,5-heptadien-2-ona	5,000
2,3-Dietilpirazina al 1,00%*	5,000
Metilheptenona al 10,00%*	40,000
Metiltiobutiraldehído al 10,00%**	20,000
3-(Metiltio)-propanal	10,000
Resinoide Marin rob al 20,00%***	15,000
(Z)-2-nonen-1-ol al 1,00%*	10,000
Sulfuro de dimetilo	20,000
Triacetina	440,000
Trimetilamina 40 AQ	100,000
Nonanal al 0,10%*	20,000
2,4-Nonadienal al 0,10%*	15,000
Heptenal al 0,10%*	5,000
Total	1000,000
* En triacetina ** En citrato de etilo *** En poliglicol 1) Origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza	

- 10 A esta composición aromatizante se le añadió 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal en una cantidad suficiente para proporcionar una concentración final de 0,1 a 1,0 ppm de este compuesto en una solución salina de degustación (sal 0,5%, MSG 0,05% p/p) donde el sabor se usó en una cantidad de 0,008 ppm. Un ensayo de evaluación ciego mostró que el compuesto de la invención daba un sabor más natural y aumentaba su carnosidad. El compuesto combina muy bien con notas de tipo marisco.

ES 2 373 589 T3

e) Sabor tipo ajo tostado

Se preparó un sabor típico con carácter de ajo tostado mezclando los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas:

Ingredientes	Partes en peso
Acetilpirazina al 1,00%*	30,000
Acrilato de etilo al 10,00%*	10,000
Heptanal al 10,00%*	15,000
Bencilmercaptano al 10,00%*	15,000
Cariofileno al 10,00%*	10,000
Cis-3-hexenol formiato al 1,00%*	20,000
2,3,5-Trimetilpirazina al 10,00%*	70,000
2-Etil-3-metilpirazina al 10,00%*	60,000
Tiol al 10,00%*	40,000
Ácido decanoico enrojecedor.	5,000
Aceite esencial de ajo	20,000
Aldehído isovalerianico	5,000
3-Propiliden-1-benzo(C)furanona	10,000
Benzotiazol	20,000
Furancol ^{® 1)}	25,000
Metilfurfural	40,000
Metilnussol al 10,00%**	10,000
Aceite esencial de mostaza	30,000
(E)-2-hexenal	5,000
Sulfuro de dialilo	350,000
Disulfuro de dipipilo	50,000
5-Etil-3-hidroxi-4-metil-2(5H)-furanona al 1,00%*	5,000
Nussol extra	10,000
Propilmercaptano al 10,00%*	100,000
Base de azufre ¹⁾	30,000
Trisulfuro de dimetilo al 10,00%*	15,000
Total	1000,000
* En triacetina	
** En citrato de etilo	
1) Origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza	

5 A esta composición aromatizante se le añadió 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal en una cantidad suficiente para

proporcionar una concentración final de 0,002 a 0,1 ppm de este compuesto en una solución salina de degustación (sal 0,5%, MSG 0,05% p/p) donde el sabor se usó en una cantidad de 0,001 ppm. Un ensayo de evaluación ciego mostró que el compuesto de la invención aumentaba el carácter del sabor tostado-dorado-caramelizado y transfería jugosidad y salivación.

5 f) Composición de sabor de tipo leche agria

Se preparó un sabor típico con carácter de leche agria mezclando los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas:

Ingredientes	Partes en peso
Acetato de etilo al 10,00%*	40
Ácido acético	50
Ácido láctico	300
Ácido tartárico	35
Etanol	220
Alcohol furfurílico	15
Gamma nonalactona	1
Aceite de limón al 10,00%*	60
Maltol	20
Diacetilo	6
Gamma dodecalactona	1
Lactato de etilo	20
Furaneol ^{® 1) a} 15,00%*	65
Indol al 0,1%**	45
Vainillina	20
Propilenglicol	72
Total	970
* En etanol	
** En triacetina	
1) Origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza	

10 Se añadió a esta composición aromatizante 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal (solución al 0,1% en peso en etanol) en una cantidad de 30 partes en peso. En paralelo, se preparó una composición conocida con la misma composición de aromas que la anterior, usando 30 partes en peso de sulfuro (solución al 10% en peso en etanol).

15 Se cataron las dos composiciones preparadas en un ensayo triangular ciego por un jurado de seis catadores experimentados. Las dosificaciones del producto final en los compuestos usados corresponden a 0,003 ppm para el compuesto de la presente invención y 0,3 ppm para el sulfuro, para que se produzcan efectos comparables. El resultado de esta evaluación mostró que la composición que contenía el compuesto de la presente invención se prefirió claramente por el jurado y la comisión por poseer a tales dosis un carácter cremoso mejorado, más leche condensada, casi animal. A partir de las dosis utilizadas, se puede estimar que el impacto del 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal es aproximadamente 100 veces mayor que el del sulfuro.

Ejemplo 12

20 **Uso de 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal como un ingrediente saborizante en productos de consumo comestibles aromatizados**

Se añadió el compuesto mencionado anteriormente a diferentes productos de consumo disponibles en el mercado,

como se describe en adelante. En algunos casos, se prepararon productos similares por adición en lugar de la anteriormente conocida 4-[(2-metil-3-(furlitio)]pentanona, descrita anteriormente en el ejemplo comparativo. Se realizaron ensayos de evaluación ciegos con los distintos tipos de productos y los resultados de la evaluación se presentan más adelante.

5 Las condiciones en las que se usaron los compuestos aromatizantes, y sus proporciones, se indican posteriormente.

A. Cubito de caldo de pollo

Catado en una solución hirviendo que consta de 10 g de una base de caldo de pollo convencional en 500 ml de agua, usando las siguientes condiciones aromatizantes:

- 10 1) sin aroma
 2) con un aroma tipo de pollo (Pollo 589133 spm, origen: Firmenich SA) al 0,2% rtc (listo para consumir, es decir, porcentaje en peso en el producto final)
 3) con un aroma tipo de pollo (Pollo 589133 spm, origen: Firmenich SA) al 0,2% rtc más 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal a 0,2 ppm rtc
 15 4) con un aroma tipo de pollo (Chicken 589133 spm, origen: Firmenich SA) al 0,2% rtc más la anteriormente conocida 4-[(2-metil-3-(furlitio)]pentanona a 0,2 ppm rtc.

Resultados de la evaluación (los números corresponden a las composiciones aromatizantes 3 y 4 indicadas anteriormente, cuando se comparan, en los ensayos ciegos, con los productos aromatizados y no aromatizados obtenidos con las composiciones 1 y 2, y entre ellos):

Olor:

- 20 3) Más carnoso, cocinado, carácter sulfuroso
 4) Menos rendimiento, menos impacto.

Sabor:

- 25 3) Más redondo, más maduro/aterciopelado, fuerte. Mismo efecto positive incluso a una dosificación de 0,1 ppm.
 4) Más débil, carácter diferente, claramente menor sensación en boca, similar a furanotioles conocidos.

B. Salsa de carne de ternera

Una solución fría preparada que comprende 23,5 g de una base mixta de salsa marrón convencional en 500 ml de agua. La mezcla se lleva hasta su punto de ebullición y se cocina durante 5 minutos. Los productos se probaron usando las siguientes condiciones aromatizantes:

- 30 1) sin aroma
 2) con un aroma tipo carne de ternera (Vacuno 589051 spm, origen: Firmenich SA) a 0,2% rtc
 3) con un aroma tipo de carne de ternera (Vacuno 589051 spm, origen: Firmenich SA) al 0,2% rtc más 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal a 0,3 ppm rtc
 35 4) con un aroma de tipo carne de ternera (Vacuno 589051 spm, origen: Firmenich SA) al 0,2% rtc más la anteriormente conocida 4-[(2-metil-3-(furlitio)]pentanona a 0,3 ppm rtc.

Resultados de la evaluación (los números corresponden a las composiciones aromatizantes 3 y 4 indicadas anteriormente, cuando se comparan en los ensayos ciegos con los productos aromatizados y no aromatizados obtenidos con las composiciones 1 y 2, y entre ellos):

Olor:

- 40 3) Más carnoso, cocinado, buena cobertura del sabor base
 4) Menos rendimiento, menos impacto.

Sabor:

- 45 3) Más redondo, más maduro, buena combinación con las grasas de la base, un poco fuerte. Mejor dosificar a una dosis de 0,2 ppm.
 4) Más débil, carácter diferente, claramente menor sensación en boca, similar a furanotioles conocidos.

C. Sopa de crema de champiñones

Las muestras de las sopas de crema de champiñones esterilizadas se prepararon usando una base de sopa de champiñones estándar adecuada, aromatizadas en las condiciones indicadas posteriormente, y esterilizadas durante 65 minutos a 121°C.

50 Los productos se aromatizaron de la siguiente manera:

- 1) sin aroma
- 2) con un aroma tipo de champiñón (Champiñón 589085 spm, Origen: Firmenich SA) al 0,2% rtc
- 3) con un aroma tipo de champiñón (Champiñón 589085 spm, origen: Firmenich SA) al 0,2% rtc más 3-[(2-metil-3-furil) tio]butanal a 0,3 ppm
- 4) con un aroma tipo de champiñón (Champiñón 589085 spm, origen: Firmenich SA) al 0,2% rtc más 3-[(2-metil-3-furil) tio]butanal a 0,6 ppm.

5

Resultados de la evaluación ciega de estos productos (los números corresponden a las composiciones aromatizantes 3 y 4 indicadas anteriormente, cuando se comparan en los ensayos ciegos con los productos aromatizados y no aromatizados obtenidos con las composiciones 1 y 2):

10 Olor:

- 3) Más sabroso, muy agradable
- 4) Ligera sobredosificación.

Sabor:

- 3) Más redondo, cremoso, sabroso, excelente sensación en boca.
- 4) Sobredosificado, muy cremoso, sensación en boca demasiado fuerte enmascarando el resto del aroma.

15

D. Patatas fritas

Las patatas fritas se trataron de forma normalmente conocida con una condimentación de aperitivo de tomate ketchup convencional, y se aromatizaron en las condiciones indicadas a continuación:

- 1) sin aroma
- 2) con el condimento tomate ketchup al 6% rtc
- 3) con el condimento tomate ketchup al 6% rtc más 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal a 0,15 ppm.

20

Las distintas muestras de patatas fritas (los números corresponden a la composición saborizante 3, cuando se comparan en los ensayos ciegos con las patatas fritas aromatizadas y no aromatizadas obtenidas con las composiciones 1 y 2) y los resultados de las evaluaciones fueron los siguientes:

25 Olor:

- 3) Sensación sabrosa aumentada, más apetecible

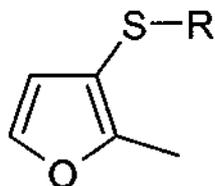
Sabor:

- 3) Se ha enmascarado la acidez y potenciado el carácter sabroso, relativo al condimento con el tomate ketchup.

30

REIVINDICACIONES

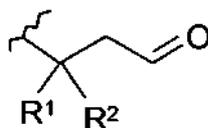
1. Un compuesto de fórmula



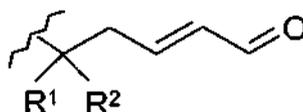
(I)

en la que R representa un grupo de fórmula

5



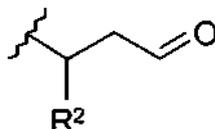
o



representando R¹ un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y representando R² un grupo hidrocarburo C₁ a C₆, saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado.

10

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R representa un grupo de fórmula



en la que R² se define como el la reivindicación 1.

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en una forma que está desprovista de un derivado de azufre, posiblemente generado en una reacción de tipo Maillard entre:

15

- a) cisteína, un azúcar adecuado y un aldehído adecuado; y/o
- b) hidrogenosulfuro (NaHS), un azúcar adecuado y un aldehído adecuado.

4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 que es 3-[(2-Metil-3-furil)tio]butanal.

5. Un ingrediente aromatizante en forma de una composición que comprende

20

- i) al menos un compuesto (I) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4;
- ii) al menos un ingrediente seleccionado entre el grupo que consiste en un soporte de sabor, una base de sabor; y
- iii) opcionalmente, al menos un adyuvante de sabor.

6. Una composición aromatizante como en la reivindicación 5, que comprende 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal.

7. Un artículo con sabor que comprende:

25

- i) un ingrediente aromatizante, al menos un compuesto de fórmula (I), como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4; y
- ii) un producto alimentario o producto base de higiene oral, o cualquier otro producto base masticable o comestible.

30

8. Un artículo aromatizante de acuerdo con la reivindicación 7, en forma de un producto de panadería o repostería, chicle, película para refrescar el aliento, alimento listo para comer o cocinar, bebida, sopa, producto de crema o salsa, mayonesa, pizza, preparado de carne, preparado de queso, adobo o recubrimientos para carne o pescado, preparado para relleno de carne o pescado, patata frita, galleta salada, preparado vegetal, pastilla de caldo, o

producto de higiene bucal.

9. Un artículo aromatizante de acuerdo con la reivindicación 7, en forma de un producto de repostería, concretamente un caramelo duro, o de un producto lácteo, tal como leche, leche preparada, caramelo, natillas, sabayón y yogur.

5 10. Un artículo aromatizante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el compuesto (I) es 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal.

11. Un procedimiento para potenciar, mejorar o modificar el sabor y/o textura de una composición aromatizante o un producto aromatizante, que comprende añadir al mismo un compuesto de fórmula (I) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

10 12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el compuesto citado (I) se genera *in situ* en la composición o producto mediante la adición de precursores adecuados, un compuesto que contenga azufre, un azúcar y un aldehído, y la reacción de dichos precursores en condiciones de temperatura y pH que permitan la formación de dicho compuesto (I).

13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el compuesto (I) es 3[(2-metil-3-furil)tio]butanal.