



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0715049-0 B1



(22) Data do Depósito: 31/07/2007

(45) Data de Concessão: 13/11/2018

(54) Título: NOVOS FURILTIOALCANAIS ÚTEIS NA INDÚSTRIA DE FLAVORIZANTES

(51) Int.Cl.: C07D 307/64; A23L 27/00; A23L 27/20; A23L 27/26; A23L 27/27.

(30) Prioridade Unionista: 04/08/2006 IB PCTIB2006052695; 25/08/2006 EP 06119514.5.

(73) Titular(es): FIRMENICH SA.

(72) Inventor(es): ALAIN CHAINTREAU; CHRISTIAN STARKENMANN; SABINE ROCHAT; FRANÇOIS BENZI.

(86) Pedido PCT: PCT IB2007053019 de 31/07/2007

(87) Publicação PCT: WO 2008/015638 de 07/02/2008

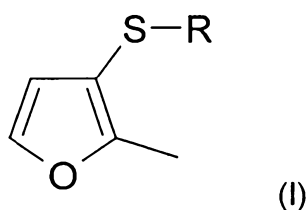
(85) Data do Início da Fase Nacional: 15/01/2009

(57) Resumo: NOVOS FURILTIOALCANAIS ÚTEIS NA INDÚSTRIA DE FLAVORIZANTES. A invenção se relaciona com novos derivados do 2-metil-3-furantiol, que são úteis como ingredientes flavorizantes para conferir gosto suculento e de sensação de carne e uma grande variedade de produtos comestíveis para consumidor, gomas de mascar e produtos de cuidados orais, sem conferir a estes notas destoantes indesejáveis, típicas dos derivados do furantiol anteriormente conhecidos.

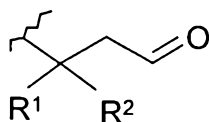
NOVOS FURILTIOALCANAIS ÚTEIS NA INDÚSTRIA DE FLAVORIZANTES

Campo técnico

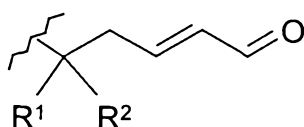
A presente invenção se relaciona com a indústria de flavorizantes e, mais particularmente, se refere a novos ingredientes capazes de conferir gosto útil a alimentos e outros produtos comestíveis para o consumidor. Os compostos da invenção são derivados de 2-metil-3-furantiol e obedecem à fórmula geral



em que R representa um grupo de fórmula



10 ou



R¹ representa um átomo de hidrogênio ou um grupo metil e R² representa um grupo de hidrocarbonetos insaturados lineares ou ramificados de C₁ a C₆.

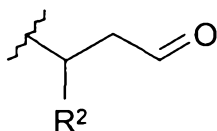
A presente invenção também se relaciona ao uso de tais compostos (I) para conferir gosto e outras propriedades organolépticas a produtos para consumidor pretendidos para consumo animal ou humano e às composições ou produtos finais que resultam de tal uso.

Arte Prévia

Embora existam vários derivados de 2-metil-3-furantiol descritos no arte prévia referente à indústria de flavorizantes em particular, nominalmente os sulfetos de alquil descritos em US 3,933,863 ou ainda as tioalcanonas relatadas em US 5,145,703, não descobrimos nenhuma menção ou sugestão de qualquer um dos compostos da fórmula (I) citados acima. Até onde se sabe, não há nenhum relato na arte prévia de qualquer derivado de aldeído do tipo mencionado acima, nem de sua utilidade potencial para criar novas composições flavorizantes capazes de modificar ou melhorar a palatabilidade de produtos comestíveis para o consumidor.

Descrição da invenção

Estabelecemos agora surpreendentemente que os compostos da fórmula (I), como descritos acima, possuem propriedades organolépticas bastante úteis e que são capazes de conferir notas bastante suculentas e cárneas a composições flavorizantes e alimentos, bebidas e outros produtos comestíveis. Quando comparados com seus análogos conhecidos anteriores, nominalmente as tioalcanonas descritas em US 5,145,703, que são os compostos mais próximos em estrutura, descobriu-se que os compostos (I) acarretam conotações bastante originais, e um gosto mais puro que muitos outros derivados conhecidos do furantiol. Esse último, quando ligeiramente superdosado, tende a acarretar notas de verduras ou do tipo de gerânio, diferentemente dos compostos (I). Devido à sua semelhança estrutural, isso foi um resultado realmente surpreendente. De acordo com uma incorporação particular da invenção, os compostos da fórmula (I) são usados como ingredientes flavorizantes, em que R representa um grupo de fórmula



(Ia)

em que R^2 representa um grupo de hidrocarbonetos saturados ou insaturados lineares ou ramificados de C_1 a C_6 .

Entre esses últimos compostos (Ia), o 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal é particularmente apreciado por sua capacidade de conferir notas cárneas potentes com um caráter de suco de carne acentuado. As propriedades flavorizantes desse ingrediente são tais que tornam possível obter um efeito que lembra o obtido com o sulfurol, ou 2-(4-metil-1,3-tiazol-5-il)-1-etanol, um ingrediente flavorizante atual bem apreciado, com um caráter gustativo do tipo de côco e sabor de nozes. No entanto, o composto da invenção é muito mais potente em gosto e, portanto, pode ser dosado em concentrações mais baixas para produzir efeitos semelhantes. Além disso, fomos capazes de estabelecer que esse composto não confere as notas de folhas mofadas de gerânio e naftalênicas indesejáveis, que são típicas do sulfurol e de outros flavorizantes que contêm enxofre conhecidos, quando usados em concentrações mais altas (tipicamente acima 1 ou 2ppm, com relação ao peso total do produto ao consumidor ao qual são incorporados).

Apesar da grande variedade de ingredientes flavorizantes que são usados geralmente em aplicações do tipo de ervas aromáticas, em particular, para conferir um gosto cárneo a alimentos e outros comestíveis, há sempre a necessidade na indústria de flavorizantes de novos ingredientes capazes de trazer notas originais à paleta dos flavoristas, ou ainda combinações originais de vários caracteres flavorizantes, e é exatamente por isso que o 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal se revelou ser um material flavorizante tão valioso. Devido à força e ao caráter de sua nota gustativa, o uso desse composto é muito mais versátil em dosagem, em comparação com seus análogos, e, particularmente, em comparação com seu análogo estruturalmente mais próximo, a cetona 4-[2-metil-3-(furiltio)]-2-pentanona, conforme

mostrado nos exemplos apresentados adiante. Descobriu-se que, quando provado em água salgada (0,5% p/p de sal), em concentração de 1ppm, o 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal confere uma nota cárnea mais forte (2 a 3 vezes mais forte) e mais harmoniosa, com um caráter artificial e semelhante ao do sulfurol, enquanto que a 4-[2-metil-3-(furiltio)]-2-pentanona, na mesma concentração, proporcionou uma nota de enxofre natural e mais metálica.

Os compostos da fórmula (I) são todos novos ingredientes, com cada um deles tendo suas propriedades organolépticas, conforme resumido na Tabela I, com vários desses compostos.

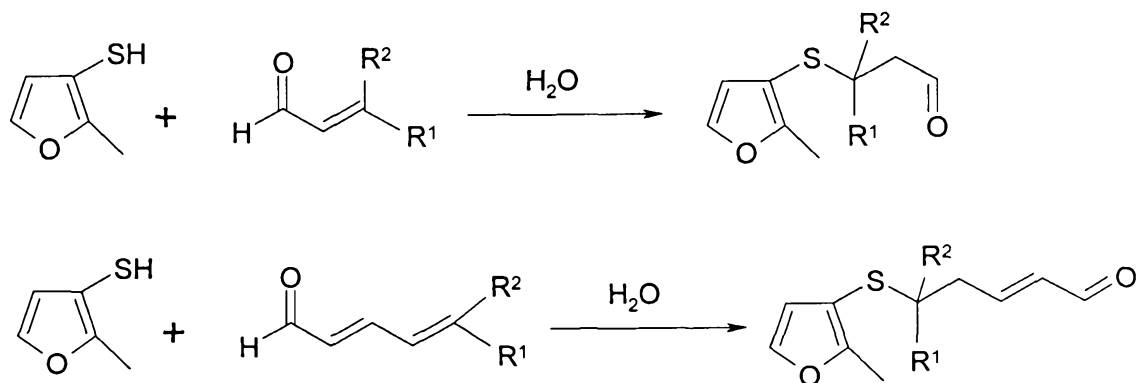
10 **Tabela 1:** Propriedades organolépticas de alguns compostos (I)

Composto	Avaliação do Flavorizante	
	Dosagem em ppm*	Elementos de descrição
3-[(2-metil-3-furil)tio]propanal	0,1	Oleoso, linoléico, suculento, comum.
3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal	0,1	Cárneo, suculento, potente, agradável, sem nota destoante
3-[(2-metil-3-furil)tio]pentanal	0,1	Carne cozida, carne bovina.
3-[(2-metil-3-furil)tio]hexanal	0,1	Carne cozida, carne bovina.
3-metil-3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal	0,1	Assado, carne, molho de carne
3-[(2-metil-3-furil)tio]nonanal	0,1	Verduras; gordura; aldeídico; vegetais; sementes
E-5-[(2-metil-3-furil)tio]-2-decenal	0,1	Assado; carne; suco de carne, gordura; molho de carne, sem nota destoante

* avaliado em solução salgada aquosa (5% de teor de sal p/p)

Os compostos da invenção podem ser preparados usando-se matérias-primas facilmente disponíveis, através de uma reação do chamado tipo de adição de Michael, conforme ilustrado no Esquema I abaixo.

Esquema 1



5 São essencialmente reações entre 2-metil-3-furantiol e um aldeído apropriado, sob condições conhecidas para o químico capaz e das quais não se justifica uma descrição mais detalhada aqui, com exemplos específicos sendo relatados na seção respectiva desta solicitação.

De acordo com a invenção, o precursor tiol e o aldeído apropriado também
 10 podem ser gerados *in situ* em um alimento ou composição flavorizante por meio de adição proposital de matérias-primas comuns na reações do tipo de Maillard. Estas últimas envolvem aquecimento de uma mistura de cisteína e/ou hidrogenossulfeto de sódio (NaHS) com uma composição de açúcar apropriada para gerar o 2-metil-3-furantiol desejado, ao qual se pode acrescentar o aldeído apropriado em uma
 15 quantidade suficiente para gerar estequiometricamente o composto (I) desejado.

As reações do tipo de Maillard podem ocorrer por meio de processamento alimentar natural simples, tal como fritar, ferver, grelhar ou assar produtos alimentícios. A presença de aminoácidos e açúcares em alimentos naturais tais

como carne e carne de peixe leva à formação de vários compostos que contêm carbonila, nitrogênio e enxofre após o cozimento de tais alimentos. 2-metil-3-furantiol é um dos precursores do enxofre mais comumente encontrados. No entanto, após o cozimento de tais alimentos, geram-se misturas bastante complexas de substâncias químicas e, particularmente, derivados que contêm enxofre, e é impossível controlar a quantidade de cada ingrediente presente na mistura.

Preferivelmente, qualquer mistura química diretamente resultante de uma síntese química (por exemplo, sem purificação adequada) em que o composto da invenção estaria envolvido como um produto inicial, intermediário ou final não seria considerada uma composição flavorizante, de acordo com a invenção.

No entanto, devido aos comentários acima, a invenção inclui um produto das reações químicas do tipo de Maillard entre a cisteína, ou qualquer outra fonte de enxofre apropriada tal como hidrogenossulfeto (NaHS), com um açúcar e um aldeído de grau alimentar apropriados, usados em quantidades capazes de gerar o composto (I) desejado *in situ* em um alimento, ou separadamente em uma forma que permita a adição deste a um produto ou composição comestível, em quantidade de pelo menos 0,01ppm, preferivelmente compreendida entre 0,01 e 2ppm, mais preferivelmente entre 0,1 e 1ppm, e ainda mais preferivelmente entre 0,2 e 0,5ppm, com relação ao peso total de tal alimento ou produto comestível.

Foi agora estabelecido de fato que, sob determinadas condições, uma reação como a descrita acima leva à formação dos compostos da invenção. Isso é um resultado vantajoso, que poderia não ter sido previsto a partir do conhecimento geral no assunto, já que não há menção ou sugestão no conhecimento anterior da ocorrência de qualquer um desses compostos em alimentos naturais cozidos, nem gerados sinteticamente, apesar da grande quantidade de estudos empreendidos em

alimentos cozidos, tais como carne e carne de peixe, que se sabe que contêm 2-metil-3-furantiol.

Além disso, somando-se ao fato de que nenhum desses compostos foi demonstrado no conhecimento anterior, também não há estritamente nenhum conhecimento ou sugestão da possível utilidade de qualquer um dos compostos (I) quando adicionados a uma composição flavorizada preparada por meio da mistura de outros ingredientes comuns com um ou mais compostos (I) para criar composições flavorizantes capazes de conferir notas cárneas a vários produtos comestíveis.

Logo, a invenção também se relaciona com flavorizantes, composições flavorizantes ou produtos flavorizados aos quais os compostos (I) tenham sido propositalmente adicionados, ou em que tenham sido propositalmente gerados *in situ* por meio da adição dos precursores apropriados, em concentrações que permitem seu efeito para intensificar o gosto do alimento ou produto flavorizado.

De acordo com as incorporações vantajosas da invenção, os compostos (I) são preparados separadamente pelos métodos ilustrados acima no Esquema I e acrescentados ao alimento ou composição aromática que se quer aromatizar em quantidades suficientes para conferir o efeito organoléptico desejado. Portanto, os compostos (I) também são usados vantajosamente em uma forma que é desprovida da presença de qualquer outro derivado, particularmente de um derivado de enxofre, possivelmente gerado em uma reação do tipo de Maillard entre cisteína, um açúcar apropriado e um aldeído apropriado e/ou entre hidrogenossulfeto (NaHS), um açúcar apropriado e um aldeído apropriado.

No entanto, a reivindicação de um composto da fórmula (I) não significa incluir nenhum composto (I) naturalmente gerado por ocorrência casual em uma substância

natural, alimento ou ingrediente, de forma que tal substância natural, alimento ou ingrediente é por meio deste retratado.

No entanto, a invenção reivindicada inclui qualquer composição ou produto alimentício em que qualquer composto (I) é gerado propositalmente por tal reação, ou seja, é produzido propositalmente *in situ* por meio da adição ao mesmo de precursores de matérias-primas apropriados, sob condições que lhes permitam reagir e gerar tal composto (I) quando o alimento é cozido, em uma quantidade de pelo menos 0,01ppm, preferivelmente compreendida entre 0,01 e 2ppm, mais preferivelmente entre 0,1 e 1ppm, e ainda mais preferivelmente entre 0,2 e 0,5ppm, com relação ao peso total de tal alimento ou produto comestível.

Como mencionado acima, a invenção também se refere ao uso dos compostos da fórmula (I) como ingredientes flavorizantes. Em outras palavras, ela se refere a um método para conferir, intensificar, aprimorar ou modificar as propriedades flavorizantes e o caráter gustativo de uma composição flavorizante ou de um item flavorizado, com tal método compreendendo a adição de uma quantidade efetiva de pelo menos um composto da fórmula (I) de dita composição ou item.

Por “uso de um composto da fórmula (I)”, queremos dizer incluir o uso de qualquer composição que contenha o composto (I) junto com solventes ou adjuvantes de uso atual na indústria de flavorizantes, e que também podem conter co-ingredientes flavorizantes pretendidos para conferir outros caracteres gustativos. É de fato atual que o flavorista capacitado misture uma grande variedade de compostos para obter uma composição ou flavorizante final, que pode ser então usado vantajosamente para conferir gosto e/ou textura a alimentos, bebidas, produtos de cuidados orais tais como pastas dentárias e enxaguantes bucais,

produtos farmacêuticos, produtos de alimentação de animais e qualquer outro produto para consumidor cujo gosto possa ser modificado e/ou aprimorado por tal adição da composição flavorizante ou flavorizante. Os flavorizantes que contêm compostos (I) também são objeto da presente invenção. Portanto, outro objeto da presente invenção é uma composição flavorizante que compreende:

- i) pelo menos um composto da fórmula (I) como ingrediente flavorizante, como definido acima;
- ii) pelo menos um ingrediente selecionado a partir do grupo que consiste de um carregador de sabor e uma base de sabor; e
- iii) opcionalmente pelo menos um adjuvante flavorizante.

Por "transportador de sabor" queremos falar aqui de um material que é essencialmente neutro do ponto de vista do gosto, ou seja, que não altera significativamente as propriedades organolépticas de ingredientes flavorizantes. Tais transportadores podem estar em estado sólido ou líquido.

Como transportador líquido, pode-se citar, como exemplo não-limitante, um sistema emulsificante, ou seja, um sistema de solvente e surfactante, ou um solvente comumente usado em sabores. Uma descrição detalhada da natureza e do tipo de solventes comumente usados em flavorizantes não pode ser completa. No entanto, podem-se citar, como exemplos não-limitantes, solventes tais como dipropilenoglicol, triacetina, ftalato de dietila, miristato de isopropila, benzoato de benzila, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol ou citrato de etila, que são os mais comumente usados. Como exemplos não-limitantes dos solventes comumente usados em flavorizantes, podem-se citar compostos tais como propilenoglicol, triacetina, citrato de trietila, álcool benzílico, etanol, óleos vegetais (particularmente Neobee®) ou terpenos.

Como transportadores sólidos podem-se citar, como exemplos não-limitantes, gomas ou polímeros absorventes ou ainda materiais encapsulantes. Exemplos de tais materiais podem compreender materiais formadores de paredes e plasticizantes, tais como mono, di ou trissacarídeos, amidos naturais ou modificados, hidrocolóides, derivados de celulose, acetatos de polivinila, álcoois polivinílicos, proteínas ou pectinas ou ainda os materiais citados em textos de referência, tais como *H.Scherz, Hydrokolloids: Stabilisatoren, Dickungs- und Gehermittel in Lebensmittel, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburg, 1996*. O encapsulamento é um processo bem conhecido para uma pessoa capacitada na arte de criar e processar sabores, e pode ser realizado, por exemplo, usando-se técnicas tais como secagem por *spray*, aglomeração ou ainda extrusão; ou pode consistir de métodos típicos de encapsulamento e revestimento, incluindo técnicas de coacervação e coacervação complexa.

Outros transportadores geralmente usados, por exemplo, em comestíveis de cuidados orais, são formados de filmes comestíveis baseados em uma pululano, por exemplo. Produtos recentes desse tipo são bastante populares para refrescar o hálito.

De modo geral, por “base de sabor ou composição flavorizante” queremos falar aqui de uma composição que compreende pelo menos um co-ingrediente flavorizante.

Tal co-ingrediente flavorizante de um composto (I) escolhido pode ser outro composto de fórmula (I), mas será mais tipicamente um composto com uma fórmula diferente desse último e que complementa e se harmoniza com o efeito flavorizante proporcionado por tal composto (I) escolhido.

Além disso, por “co-ingrediente flavorizante” se quer falar aqui de um composto que é usado em preparações ou composições flavorizantes para conferir um efeito gustativo e, possivelmente, também uma textura à composição e, conseqüentemente, modificar seu gosto. Em outras palavras, tal co-ingrediente será reconhecido por uma pessoa capacitada nesse conhecimento como sendo capaz de conferir ou modificar o gosto de uma composição ou produto em uma maneira desejada e positiva ou agradável o gosto e/ou textura de uma composição ou produto, e não apenas como tendo esse gosto.

A natureza e o tipo dos co-ingredientes flavorizantes presentes na base não justificam uma descrição mais detalhada aqui, a qual, de qualquer forma, não seria completa, com uma pessoa capacitada sendo capaz de selecioná-los com base em seu conhecimento geral e de acordo com o uso ou a aplicação pretendidos e o gosto a ser conferido ao mesmo. Em termos gerais, esses co-ingredientes flavorizantes pertencem a classes químicas tão variadas quanto álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilas, hidrocarbonetos terpênicos, compostos heterocíclicos nitrogenados ou sulfurosos e óleos essenciais, e tais co-ingredientes flavorizantes podem ter origem natural ou sintética. Em qualquer caso, muitos desses co-ingredientes estão listados em textos de referência, tais como o livro de S. Arctander (*Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, New Jersey, USA) ou o livro de Fenaroli (*Handbook of Flavor Ingredients*, 1975, CRC Press), o *Synthetic Food Adjuncts*, 1947, por M.B. Jacobs e editado por Van Nostrand, ou suas versões mais recentes, ou em outros trabalhos de natureza semelhante, bem como nas patentes abundantes e outras literaturas relacionadas à indústria de flavorizantes e a ingredientes flavorizantes em geral. Também se deve entender que tais co-ingredientes também podem ser materiais e substâncias conhecidos por liberarem

tipos variados de compostos flavorizantes de maneira controlada, seja por meio de reações químicas que podem ser disparadas por calor, variação de pH ou outros mecanismos conhecidos, ou através de uma alteração física de tal material, tal como dissolução, derretimento ou outro.

5 De acordo com uma incorporação particular da invenção, flavorizantes e bases de sabor especialmente úteis são aqueles capazes de conferir notas de ervas aromáticas e temperos a produtos comestíveis ou mastigáveis, particularmente gostos do tipo de carne, e ainda mais especificamente gostos de carne bovina, possivelmente combinados com caracteres “de queimado, caramelo, de sabor de
10 nozes e/ou suculentos”. Os exemplos de aplicação apresentados adiante ilustram, sem se pretender que representem o potencial total de aplicação dos compostos e composições da invenção, os tipos de efeitos gustativos e de textura que os compostos da invenção ajudam a criar e seu efeito nos alimentos e outros produtos ao consumidor exemplificados.

15 No entanto, está claro que muitos outros tipos de efeitos organolépticos podem ser criados com os compostos (I) e os flavorizantes e composições flavorizantes que os contêm, com os flavoristas e os tecnólogos de aplicação alimentar capacitados sendo perfeitamente capazes, sem esforço indevido, de variar as maneiras em que usam esses compostos e as concentrações em que são
20 usados, como função do produto para o consumidor que será flavorizado e da modificação de gosto particular que se deseja obter.

De modo geral, por “adjuvante flavorizante” se quer falar aqui de um ingrediente ou mistura de ingredientes capazes de conferir benefícios acrescentados adicionais, tais como coloração, uma resistência luminosa particular, estabilidade
25 química, etc ao flavorizante no qual se incorpora um composto (I). Uma descrição

detalhada da natureza e do tipo de adjuvantes comumente usados em bases flavorizantes não podem ser completos, mas deve-se mencionar que tais ingredientes são bem conhecidos para uma pessoa capacitada nesse conhecimento.

A invenção também se relaciona com composições que consistem de pelo menos um composto da fórmula (I) e pelo menos um transportador de sabor, que representam incorporações particulares do mesmo. O transportador de sabor pode ser um líquido, como mencionado acima, ou um componente do tipo de matriz sólida, como é típico quando o flavorizante está encapsulado, por exemplo, para reter suas propriedades em um estado intacto até a aplicação ou simplesmente modificar as propriedades físicas do composto(I) ou de qualquer flavorizante que o contenha. Outros exemplos atuais de transportadores de sabor são combinações de flavorizantes com recheios de alimentos sólidos ou ingredientes compatíveis com o flavorizante.

É útil mencionar aqui que a possibilidade de combinação nos flavorizantes ou composições flavorizantes da invenção de mais de um composto da fórmula (I) é bastante útil, pois permite que o flavorista prepare combinações e sabores que possuem a tonalidade de sabor de vários compostos da invenção, criando assim novas ferramentas para sua paleta de sabores.

De acordo com incorporações preferidas da invenção, as composições flavorizantes compreenderão 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal em uma quantidade suficiente para modificar o gosto e a sensação na boca do produto final em que esse composto, e/ou o sabor que ele contêm, é incorporado. Descobriu-se que esse composto cria um gosto de carne aprimorado, que lembra o gosto conferido pelo sulfurol, com intensificação do caráter de suco de carne e um efeito intensificador de sensação na boca harmonioso. Além disso, esse composto pode ser usado em

quantidades acima de 2ppm, de até 6ppm e mais, em um produto final, sem nenhuma nota destoante do tipo mofado, de folhas de gerânio e naftalênico, característico de muitos ingredientes que contêm enxofre, úteis em flavorizantes do tipo de carne, incluindo o sulfurol.

5 Um composto da fórmula (I) também pode ser vantajosamente incorporado em produtos tradicionalmente flavorizados para conferir positivamente, ou modificar, o gosto e/ou textura e sensação na boca de tais produtos. Conseqüentemente, um produto ou item flavorizado que compreende:

- 10 i) como ingrediente flavorizante pelo menos um composto da fórmula (I), conforme definido acima, ou uma composição flavorizante que contenha esse composto; e
- ii) um ingrediente alimentar ou uma base de produto mastigável ou uma base de produto de cuidados orais, também é objeto da presente invenção.

Com o propósito de clareza, deve-se mencionar que, por “ingrediente
15 alimentar ou base de produto mastigável”, queremos falar aqui da composição básica de um produto comestível, por exemplo, um alimento, bebida ou outro produto comestível ou um item mastigável, tal como goma de mascar ou comprimido, nominalmente um comprimido farmacêutico. Isso se refere à composição ou formulação básica do produto comestível ou mastigável, sem os
20 compostos ou composições flavorizantes, de forma que a invenção reivindicada seja a combinação de tal base com o(s) composto(s) (I) ou com as composições flavorizantes que os contêm. Com formulações básicas de cuidados orais, queremos incluir aqui pastas dentárias e preparações para refrescar o hálito na forma de filmes comestíveis, bem como de enxaguantes bucais.

A natureza e o tipo dos constituintes dos ingredientes alimentares, bebidas e outros produtos para consumidor comestíveis ou mastigáveis não justificam uma descrição mais detalhada aqui, a qual, em qualquer caso, não seria completa, com uma pessoa capacitada sendo capaz de selecioná-los com base em seu conhecimento geral e de acordo com a natureza de tal produto.

Os compostos (I) e os flavorizantes que os contêm podem ser incorporados em qualquer tipo de produto tradicionalmente flavorizado para modificar seu gosto e/ou textura. Exemplos não-limitantes de ingredientes alimentares e bases mastigáveis adequados incluem produtos de padaria e confeitaria, gomas de mascar e filmes para refrescar o hálito, tabletes de caldo de carne, legumes e verdura ou carne de peixe para preparação de sopas, molhos e molhos de carne, alimentos prontos para cozinhar ou comer (tais como sopas, molhos de carne, molhos, pizzas, preparações de carne, preparações de queijo, alimentos em escabeche e coberturas para carne e carne de peixe), preparações para serem injetadas em carne ou carne de peixe, salgadinhos e biscoitos com ervas finas, preparações de legumes e verduras, etc. Particularmente, descobriu-se que o composto preferido da invenção, o 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal, é bastante útil em todos esses tipos de produtos para consumidor, bem como em aplicações do tipo de laticínios tais como leite, leite fervido, caramelo, pudins, musses e aplicações do tipo de iogurte. Seu efeito flavorizante em confeitaria, tal como doces cozidos e duros, também é muito apreciado.

As proporções em que os compostos de acordo com a invenção podem ser incorporados nos vários itens ou produtos já mencionados varia dentro de uma ampla faixa de valores. Esses valores são dependentes da natureza do item a ser flavorizado e do efeito organoléptico desejado, bem como da natureza dos co-

ingredientes em determinada base, quando os compostos de acordo com a invenção são misturados com co-ingredientes flavorizantes, solventes ou aditivos comumente usados nesse conhecimento.

No caso de composições flavorizantes ou flavorizantes, isto é, misturas de
5 ingredientes capazes de conferir gosto e, junto com transportadores sólidos ou líquidos comuns, tais como solventes, as concentrações típicas dos compostos (I) são na ordem de 0,001 a 5% por peso, ou ainda mais, dos compostos da invenção, com base no peso da composição flavorizante. Podem-se usar concentrações mais baixas que essas, tais como as na ordem de 0,01 a 0,5% por peso, quando os
10 compostos são incorporados em produtos flavorizados, com a porcentagem sendo relativa ao peso do produto. Logo, concentrações típicas dos compostos (I) e, particularmente do preferido 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal, ficarão em uma quantidade de pelo menos 0,01ppm, preferivelmente compreendida entre 0,01 e 2ppm, mais preferivelmente entre 0,1 e 1ppm, e ainda mais preferivelmente entre 0,2 e 0,5ppm,
15 com relação ao peso total de tal alimento ou produto comestível.

A invenção será agora descrita em detalhes adicionais, por meio dos seguintes exemplos, nos quais as abreviações possuem o significado usual no conhecimento, as temperaturas estão indicadas em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$); os dados espectrais de NMR foram registrados em CDCl_3 (se não for declarado de outra
20 forma), com uma máquina de 400MHz para ^1H e ^{13}C ; os deslocamentos químicos δ estão indicados em ppm, com relação ao TMS como padrão; e as constantes de acoplamento J estão expressas em Hz.

Exemplos 1-8

Síntese dos compostos da fórmula (I) por meio do uso das matérias-primas
25 apropriadas nas reações representadas no esquema (I)

A. Síntese de 3-[(2-metil-3-furil)tio]alcanais e 3-metil-3-[(2-metil-3-furil)tio]alcanais

Como uma síntese típica, mexem-se 2-metil-3-furanotiol (doravante designado como MFT), um 2-alquenal, água destilada e etanol em temperatura ambiente por várias horas (24-95 h), de acordo com as proporções relatadas na Tabela II. Depois, extrai-se a mistura de reação com éter dietílico (2 vezes) e lavam-se as camadas orgânicas com uma solução saturada de NaCl. Seca-se a camada orgânica combinada com Na₂SO₄ e concentra-se a mesma. Obtém-se o composto puro após cromatografia de coluna (SiO₂, heptano/éter dietílico em 8:2).

Tabela II: Condições de preparação de 3-metil-3-[(2-metil-3-furil)tio]alcanais.

Aldeído/ Concentração em mMol	MFT mMol	Água ml	EtOH ml	Mexida vezes/h	Purificação	Rendi- mento %
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-pentenal/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	Destilação	46,7
E-3-metil-2-butenal/ 39,50	26,31	15,0	9,0	48	SiO ₂	42,8

B. Síntese de (2E)-5-[(2-metil-3-furil)tio]-2-alquenais

2-Metil-3-furanotiol (MTF), o (E,E)-2,4-alcadienal e água destilada foram mexidos em temperatura ambiente por várias horas sob as condições relatadas na Tabela III. O composto resultante foi primeiro purificado por meio de cromatografia em coluna (SiO₂, tolueno/acetato de etila em 9:1) para resultar em uma mistura de (+-)-(2E)-5-[(2-metil-3-furil)tio]-2-alquenal e (E,E)-2,4-alcadienal. Uma destilação de um tubo a outro distribuiu o (E,E)-2,4-R-dienal e permitiu a recuperação do (2E)-5-[(2-metil-3-

furil)tio)-2-alquenal nos resíduos. Uma segunda cromatografia em coluna (SiO_2 , tolueno/acetato de etila em 9:1) rendeu o produto puro desejado.

Tabela III: Condições de preparação dos (2E)-5-[(2-metil-3-furil)tio)-2-alquenais

Aldeído/ Concentração em mMol	MFT mMol	Água ml	EtOH ml	Mexida vezes/h	Purificação	Rendi- mento %
E-E-2,4-nonadienal/ 23,90	26,27	15	Não	24	Destilação. + SiO_2	
E-E-2,4-decadienal/ 17,36	17,54	10	Não	63	Destilação. + SiO_2	36,64

C. Dados analíticos

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

^{13}C NMR 200,53 (d); 155,55 (s); 140,89 (d); 114,91 (d); 109,14 (s); 43,62 (t); 28,28(t); 11,77 (q).

^1H NMR 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).

MS $M^+ = 170$ (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).

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

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

^1H NMR 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).

MS $M^+ = 184$ (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

^{13}C NMR 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 (*q*); 11,49 (*q*).

^1H NMR 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).

MS $M^+ = 198$ (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

^{13}C NMR 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 (*q*); 11,91 (*q*).

^1H NMR 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).

MS $M^+ = 212$ (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).

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

^{13}C NMR 201,75 (*d*); 157,99 (*s*); 140,62 (*d*); 116,86 (*d*); 107,37 (*s*); 54,22 (*t*); 46,56(*s*); 28,79 (*q*); 12,11 (*q*).

^1H NMR 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).

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

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

^{13}C NMR 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 (q); 11,99 (q).

^1H NMR 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 (q, $J = 7,85$, 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).

MS $M^+ = 226$ (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

^{13}C NMR 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 (q); 11,92(q).

^1H NMR 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)

MS $M^+ = 254$ (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).

Exemplo 9

Síntese de 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal através de intermediários de reação de Maillard

20 **A. Reação de cisteína com xilose seguida pela adição de crotonaldeído natural**

Reagiu-se um grande excesso de cisteína (2,4g, 20mmol) com xilose (0,3g, 2mmol) e NaH_2PO_4 (2g, 100mmol). Os componentes foram misturados a seco com hidromatriz (transportador amorfo; parte Varian 198003) (17g). Em uma célula ASE
25 (Extração Acelerada de Solvente) da Dionex, acrescentou-se água (60-70mL) e

aqueceu-se a mistura em 150°C. Ajustou-se a pressão a 100bars com nitrogênio durante um ciclo estático de 30 min. Acrescentou-se crotonaldeído natural (1,4g, 20mmol) ao produto flavorizante do processo bruto liberado a partir da célula (pH 6,5). Antes da adição do crotonaldeído, extraiu-se uma alíquota que representava 10% da mistura da reação com pentano, que continha 1 mg/mL de octanotiol como padrão interno, e este foi analisado por CG-MS. Depois da adição do crotonaldeído, realizou-se a mesma extração. A presença de 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal foi confirmada no período de retenção esperado no segundo caso, enquanto que não se detectou presença do produto na ausência de crotonaldeído.

B. Reação de hidrogenossulfeto de sódio com xilose, seguida pela adição de crotonaldeído natural

NaHS (Acros 70%) (128 mg, 2 mmol), xilose (0,3 g, 2 mmol), NaH₂PO₄ (2 g, 100 mmol) foram misturados a seco com hidromatriz (parte Varian 198003) (17 g). Em uma célula ASE, acrescentou-se água (60-70 mL) e aqueceu-se em 150°C. Ajustou-se a pressão em 100 bars com nitrogênio durante um ciclo estático de 30 min. A mistura da reação foi extraída com pentano contendo 1 mg/mL de octanotiol como padrão interno e analisada por meio de CG-MS.

Acrescentou-se crotonaldeído natural (140 mg, 2 mmol) ao flavorizante do processo bruto liberado a partir da célula (pH 6,5). Extraiu-se a mistura da reação com pentano (50 mL), e esta foi secada em Na₂SO₄ e concentrada. O resíduo foi rediluído até 2 mL em um frasco volumétrico e analisado por meio de CG-MS. Confirmou-se a presença de 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal (espectro e período de retenção). Estimou-se o rendimento químico calculado a partir NaHS em 0,01%.

C. Reação de etapa e recipiente únicos de hidrogenossulfeto, xilose, glicose e alanina

Aqueceu-se uma mistura de NaHS (17,6 g, 220 mmol), xilose (22,5 g, 150 mmol), glicose (27 g, 150 mmol) e alanina (26,7 g, 300 mmol) em água (1 g), tamponada com NaH_2PO_4 (60 g, 200 mmol), em uma autoclave em 80-100°C por uma hora. Primeiro acrescentou-se água, seguida por NaH_2PO_4 , e depois xilose, glicose, alanina e NaHS. Selou-se imediatamente a autoclave após a adição dos reagentes para garantir que não ocorresse perda de produtos voláteis formados, tais como H_2S e acetaldeído. Depois de resfriamento e extração com éter dietílico, confirmou-se a presença de 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal na mistura da reação por meio de análise por CG/MS em modo SIM, que resultou em um pico de CG no período de retenção esperado de 21,9 min, através de identificação dos fragmentos de MS m/z 86, 114 e 184.

Exemplo Comparativo

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

De acordo com a Patente nos EUA Nº 5.145.703, foram dissolvidos 5 g de 2-metil-3-furantiol (43,85 mmol) e 7,5g de 3-penteno-2-ona (89,28 mmol) em 50 mL de etanol. A solução foi mexida por 60 horas em temperatura ambiente. Depois, o solvente foi removido por destilação em vácuo em 50°C. O resíduo, 10,38 g, foi purificado por meio de cromatografia em coluna (SiO_2 , tolueno/acetato de etila em 8:2) e proporcionou 4,41g (18%) de um óleo amarelo (46,70%).

^{13}C NMR 206,45 (s); 156,35 (s); 140,57 (d); 116,02 (d); 108,33 (s); 50,49 (t); 38,82 (d); 30,42 (q); 21,06 (q); 11,88 (q).

^1H NMR 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).

MS 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).

Nota gustativa: o composto foi avaliado em solução salina (sal a 5%, p/p) e comparado com seu homólogo aldeídico em um teste cego; ambos os compostos foram usados em 1 ppm na solução salina; descobriu-se que o presente composto possui um caráter mais metálico, com mais enxofre bruto, que o 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal da invenção e uma potência flavorizante cerca de 2 a 3 vezes inferior.

Exemplo 10

Uso de 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal como ingrediente flavorizante em flavorizantes do tipo de ervas aromáticas e aplicações disso.

O composto mencionado acima foi acrescentado a várias composições flavorizantes (origem: Firmenich SA, Genebra, Suíça) que possuem conotações de ervas aromáticas do tipo indicado na Tabela IV, nas quantidades indicadas. O efeito organoléptico positivo observado em todos os casos como resultado de avaliações de teste cegos, em comparação com os sabores conhecidos sem o composto da invenção, está resumido na tabela. Os testes de avaliação foram empreendidos em testes cegos, usando soluções aquosas que compreendem os ingredientes indicados, nas proporções listadas (MSG quer dizer glutamato monossódico).

Tabela IV: Desempenho de 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal em vários flavorizantes do tipo de ervas aromáticas (o número crescente de asteriscos indica nível aumentado de aprimoramento do sabor).

Tipo de conotação do sabor	Código do sabor	Dosagem do sabor* (%)	Dosagem do composto-título* (ppm)	Solução da fórmula de aplicação	Avaliação e graduação
Fumaça	502013 T	0,002	0,01-1,0	Sal 0,5% MSG	Cobre as notas fenólicas rudes, em

				0,05%	nível mais alto confere um forte caráter de <i>bacon</i> . ***
Mortadela	503733 TH	0,002	0,01-1,0	Sal 0,5% MSG 0,05%	Completa satisfatoriamente os temperos e aumenta a sensação de carne, de acordo com o nível. Sem notas destoantes. ***
Presunto cozido	053072 A	0,008	0,01-0,05	Sal 0,5% MSG 0,05%	Aumenta a sensação de carne e completa satisfatoriamente o conjunto, confere duração na boca. ***
Carne de cordeiro	569261 TH	0,001	0,005-0,03	Sal 0,5% MSG 0,05%	Aumenta o caráter de carne ovina (pode precisar ser diminuído), mas harmoniza globalmente. **
Substituto de proteína vegetal hidrolisada	569251 T	0,003	0,02-0,5	Sal 0,5% MSG 0,05%	Completa satisfatoriamente, traz autenticidade, em altos níveis confere um caráter fermentado, espumante e de molho de soja. ***
Carne bovina	505443 AH	0,008	0,02-0,1	Sal 0,5% MSG 0,05%	Mais suculento, cárneo, doce, ligeiramente semelhante a suco de cebola. ***
Carne de frango	569334 TH	0,0015	0,005-0,02	Sal 0,5% MSG 0,05%	Aumenta as notas suaves (tiol, dimetiltiol) e confere um caráter de carne escura. **
Caldo de galinha	569619 TH	0,004	0,02-0,2	Sal 0,5% MSG 0,05%	Aumenta as notas de nozes e amanteigadas, transforma o sabor em perfil de carne de peru. **
Carne de frango cozida	569730 TH	0,002	0,01-0,05	Sal 0,5% MSG 0,05%	Ativa aldeídos insaturados, confere um caráter mais escuro e semelhante a carne de peru. ***
Cogumelo	569221 TH	0,002	0,03-0,5	Sal 0,5% MSG 0,05%	Mais harmonizador e completo, traz sensação bucal e autenticidade.

Anel frito de cebola	700310 03NF	0,003	0,02-0,2	Sal 0,5% MSG 0,05%	Completa satisfatoriamente, traz autenticidade e profundidade. Aumenta a duração. ***
Queijo	504897 T	0,004	0,02-0,4	Sal 0,5% MSG 0,05%	Aumenta o caráter de queijo do processo, de queijo tipo maturado a derretido. ***
Sopa de legumes e verduras	505822 TH	0,003	0,02-0,3	Sal 0,5% MSG 0,05%	Confere notas bem definidas de legumes e verduras, tais como cenoura, aipo e couve-flor. Efeito em alto nível, aumenta a salvação. ***
Pizza	569163 TH	0,003	0,03-0,3	Sal 0,5% MSG 0,05%	Em nível mais baixo, o caráter inteiro de pizza tem melhor resultado e completa melhor o todo. ***

* em aplicação, relativo ao peso total do produto para o consumidor flavorizado.

Exemplo 11

Uso do 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal como ingrediente flavorizante em composições flavorizantes específicas

5 a) Flavorizante do tipo tomate

Preparou-se um flavorizante típico que possui caráter de tomate através dos seguintes ingredientes, nas quantidades indicadas:

Ingredientes	Partes por peso
Ácido octanóico	10
Aldeído C6	20,000
Propanal	5,000
Damascenona em 50,00%*	5,000
Etilpiridina	5,000
5-Decanolida em 10,00%*	30,000
Guaiacol em 10,00%*	15,000
Hidroxiacetofenona em 1,00%*	30,000
Metiltiofurano em 1,00%*	60,000
Dissulfeto de dialila em 1,00%*	5,000
Ortocresol em 1,00%*	20,000
Transpentenal	15,000

Triacetina	305,000
Vanilina em 10,00%*	10,000
Acetato de isobutila	30,000
Caproato de linalila	30,000
Eugenol	5,000
Metilfurfural	60,000
Metil-heptenona	60,000
Metilmercaptana em 1,00%**	30,000
3-(Metiltio)propanal	70,000
Sulfeto de dimetila	150,000
Terpineol ord	30,000
Total	1000,000

* Em triacetina

** Em citrato de etila

Para este sabor, acrescentou-se 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal em quantidade suficiente para proporcionar uma concentração final de 0,01 a 0.1 ppm desse composto em uma solução salina forte (sal em 0,5%, MSG em 0,05% p/p) em que o flavorizante de tomate foi usado em quantidade de 0,010 ppm. Uma avaliação de teste cego mostrou que o composto da invenção proporcionou um efeito harmonizador para o flavorizante e acrescentou um pouco de sensação bucal à composição flavorizante.

10 b) Flavorizante do tipo *bacon*

Preparou-se um flavorizante típico que possuía caráter de *bacon* através da mistura dos seguintes ingredientes, nas quantidades indicadas:

Ingredientes	Partes por peso
Acetilpirazina em 1,00%*	25,000
Carvacrol redist	5,000
Sulfeto de benzila em 10,00%*	5,000
2,4-Nonadienal em 1,00%*	15,000
Dimetilbenzofurano em 10,00%*	15,000
2-Etil-3-metilpirazina em 10,00%*	35,000
4,5-Diidro-2-metil-3(2H)-tiofenona em 10,00%*	25,000
5-Etil-3-hidroxi-4-metil-2(5H)-furanona em 1,00%*	20,000
Octenal em 10,00%*	10,000
Ortrocresol em 10,00%*	5,000
Quinoleína em 10,00%*	25,000

Vanilina em 10,00%**	35,000
Acetilpropionila	25,000
Ácido acético	60,000
Ácido nonanóico	60,000
Metilnussol em 1,00%***	15,000
Ácido decanóico	60,000
Ácido isobutírico	35,000
Óleo de carvão animal	250,000
5-Dodecanolida	15,000
Furaneol ^{® 1)}	30,000
Guaiacol	35,000
Isoeugenol extra	60,000
6-Metil-3,5-heptadieno-2-ona	30,000
Isopropilfenol	25,000
Óleo de essencial de ládano em 10,00%*	20,000
4-Etil-2-metoxifenol	20,000
Nussol extra	10,000
Piridina	15,000
2-Metil-1-benzenotiol	15,000
Total	1000,000

* Em Neobee[®]

** Em triacetina

*** Em citrato de etila

1) Origem: Firmenich SA, Genebra, Suíça

5 Para essa composição flavorizante, acrescentou-se o 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal em quantidade suficiente para proporcionar uma concentração final de 0,02 a 1 ppm desse composto em uma solução salina forte (sal em 0,5%, MSG em 0,05% p/p), em que o flavorizante de *bacon* foi usado em quantidade de 0,003 ppm. Uma avaliação de teste cego mostrou que se descobriu que o composto da

10 invenção intensificava o caráter de musgo, noz e bordo do sabor e foi bastante adequado para uso com notas do tipo marrom.

c) Flavorizante do tipo carne bovina grelhada

Preparou-se um flavorizante típico que possui um caráter de carne bovina grelhada através da mistura dos seguintes ingredientes, nas quantidades indicadas:

Ingredientes	Partes por peso
Acetiltiazol em 10,00%*	10,000
Ácido oléico	200,000
Ácido fenilacético em 1,00%*	50,000
Hexanal em 0,10%*	25,000
Nonanal em 1,00%*	50,000
3-Metilbutanal em 1,00%*	15,000
Cafeol em 1,00%*	60,000
E,E-2,4 heptadienal em 0,10%*	5,000
2,4-Octadienal em 0,10%*	5,000
Guaiaacol em 1,00%*	5,000
Indol em 1,00%*	50,000
Etildimetilpirazina em 1,00%*	40,000
Dissulfeto de metilfurila em 10,00%*	10,000
Pentilvinilcetona em 0,10%*	10,000
Propilmercaptana em 1,00%*	5,000
Ácido butírico	25,000
<i>Carne gril renf nat triac</i> ¹⁾	300,000
Óleo de carvão animal	15,000
Furaneol ^{® 1)}	5,000
Ácido láurico	25,000
2,3,5-Trimetilpirazina em 10,00%*	60,000
3-(Metiltio)propanal	10,000
Mercaptometilbutanol em 10,00%*	10,000
Trimetilamina	5,000
Total	995,000

* Em ácido oléico

1) Origem: Firmenich SA, Genebra, Suíça

Para essa composição flavorizante, adicionou-se o 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal em quantidade suficiente para proporcionar uma concentração final de 0,01 a 0,05 ppm desse composto em uma solução salina forte (sal em 0,5%, MSG em 0,05% p/p), na qual se usou o flavorizante em quantidade de 0,005 ppm. Uma avaliação de teste cego do flavorizante mostrou que se descobriu que o composto da invenção completa satisfatoriamente o caráter inteiro do flavorizante e aumenta o caráter de hambúrguer.

d) Flavorizante do tipo camarão

Preparou-se um flavorizante típico que possui um caráter flavorizante de camarão através da mistura dos seguintes ingredientes, nas quantidades indicadas:

Ingredientes	Partes por peso
Acetodina	5,000
Álcool furfurílico redist	120,000
Benzotiazol em 1,00%*	15,000
2,6-Nonadienol em 0,10%*	10,000
3-Octeno-1-ol em 10,00%*	20,000
Dimetilfenol	25,000
Poliglicol	60,000
Etil-hexanol K em 10,00%*	30,000
Furfural nat	10,000
E-6-metil-3,5-heptadieno-2-ona	5,000
2,3-Dietilpirazina em 1,00%*	5,000
Metil-heptenona em 10,00%*	40,000
Metiltiobutiraldeído em 10,00%**	20,000
3-(Metiltio)-propanal	10,000
<i>Marin resinoine rob</i> em 20,00%***	15,000
(Z)-2-noneno-1-ol em 1,00%*	10,000
Sulfeto de dimetila	20,000
Triacetina	440,000
Trimetilamina 40 AQ	100,000
Nonanal em 0,10%*	20,000
2,4-Nonadienal em 0,10%*	15,000
Heptenal em 0,10%*	5,000
Total	1000,000

* Em triacetina

** Em citrato de etila

5 *** Em poliglicol

1) Origem: Firmenich SA, Genebra, Suíça

Para essa composição flavorizante, acrescentou-se 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal em quantidade suficiente para proporcionar uma concentração final de 0,1 a 1,0 ppm desse composto em uma solução salina forte (sal em 0,5%, MSG em 0,05% p/p), em que o flavorizante foi usado em quantidade de 0,008 ppm. Uma
10 avaliação de teste cego do flavorizante mostrou que se descobriu que o composto

da invenção deixa o sabor mais semelhante ao natural e aumenta sua sensação de carne. O composto combina muito bem com notas do tipo frutos do mar.

e) Flavorizante do tipo assado com alho

Preparou-se um flavorizante típico que possuía um caráter flavorizante do tipo assado com alho através da mistura dos seguintes ingredientes, nas quantidades indicadas:

Ingredientes	Partes por peso
Acetilpirazina em 1,00%*	30,000
Acrilato de etila em 10,00%*	10,000
Heptanal em 10,00%*	15,000
Benzilmercaptana em 10,00%*	15,000
Cariofileno em 10,00%*	10,000
Formato de cis-3-hexenol em 1,00%*	20,000
2,3,5-Trimetilpirazina em 10,00%*	70,000
2-Etil-3-metilpirazina em 10,00%*	60,000
Tiol em 10,00%*	40,000
Ácido decanóico redist.	5,000
Óleo essencial de alho	20,000
Aldeído isovaleriânico	5,000
3-Propilideno-1-benzo(C)furanona	10,000
Benzotiazol	20,000
Furaneol® ¹⁾	25,000
Metilfurfural	40,000
Metilnussol em 10,00%**	10,000
Óleo essencial de mostarda	30,000
(E)-2-hexenal	5,000
Sulfeto de dialila	350,000
Dissulfeto de dipropila	50,000
5-Etil-3-hidroxi-4-metil-2(5H)-furanona	5,000
em 1,00%*	
Nussol extra	10,000
Propilmercaptana em 10,00%*	100,000
Sulfurobase ¹⁾	30,000
Trissulfeto de dimetila em 10,00%*	15,000
Total	1000,000

* Em triacetina

** Em citrato de etila

1) Origem: Firmenich SA, Genebra, Suíça

Para essa composição flavorizante, acrescentou-se 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal em quantidade suficiente para proporcionar uma concentração final de 0,002 a 0,1ppm desse composto em solução salina forte (sal em 0,5%, MSG em 0,05% p/p), na qual se usou o flavorizante em quantidade de 0,001ppm. Uma
 5 avaliação de teste cego do flavorizante mostrou que se descobriu que o composto da invenção aumenta o caráter caramelizado-dourado-assado do flavorizante e confere suculência e salivação.

f) Composição flavorizante do tipo leite azedo

Preparou-se um flavorizante típico que possuía caráter flavorizante de leite
 10 azedo, particularmente útil para aplicações do tipo iogurte, através da mistura dos seguintes ingredientes, nas quantidades indicadas:

Ingredientes	Partes por peso
Acetato de etila em 10,00%*	40
Ácido acético	50
Ácido láctico	300
Ácido tartárico	35
Etanol	220
Álcool furfurílico	15
Nonalactona gama	1
Óleo de limão em 10,00%*	60
Maltol	20
Diacetila	6
Dodecalactona gama	1
Etilactato	20
Furaneol® ¹⁾ em 15,00%*	65
Indol em 0,1%**	45
Vanilina	20
Propilenoglicol	72
Total	970

* Em etanol

** Em triacetina

1) Origem: Firmenich SA, Genebra, Suíça

Para essa composição flavorizante, acrescentou-se 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal (solução em 0,1% por peso em etanol) em quantidade de 30 partes por peso. Paralelamente, preparou-se uma composição conhecida com a mesma composição flavorizante acima, usando 30 partes por peso de sulfurol (solução em 10% por peso em etanol). As duas composições assim preparadas foram provadas em um teste triangular cego por um grupo de seis flavoristas treinados. As dosagens do produto final nesses compostos usados corresponderam a 0,003ppm para o composto da invenção e 0,3ppm para sulfurol, de forma a proporcionar efeitos comparáveis. O resultado dessa avaliação mostrou que a composição que continha o composto da invenção foi distintamente preferido pelo grupo e julgado como possuindo um caráter cremoso aprimorado, mais leite condensado, quase bruto em tal dosagem. A partir das dosagens utilizadas, pode-se estimar que o impacto do 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal é cerca de 100 vezes maior que o do sulfurol.

Exemplo 12

Uso do 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal como ingrediente flavorizante em produtos comestíveis flavorizados para consumidor

O composto mencionado acima foi adicionado a vários produtos para consumidor disponíveis no mercado, conforme descrito abaixo. Em alguns casos, produtos semelhantes foram preparados por meio da adição, ao invés da anteriormente conhecida 4-[(2-metil-3-(furiltio)]pentanona, descrito no exemplo comparativo acima. Testes de avaliação cegos foram empreendidos com os vários tipos de produtos, e os resultados das avaliações estão apresentados abaixo. As condições sob as quais os compostos flavorizantes foram usados e suas proporções estão indicados abaixo.

A. Tablete de caldo de galinha

Provado em uma solução fervente compreendendo 10g de uma base padrão de caldo de galinha em 500 mL de água, usando as seguintes condições flavorizantes:

- 1) sem flavorizante
- 5 2) com um flavorizante do tipo carne de galinha (*Chicken 589133 spm*, origem: Firmenich SA) em 0,2% rtc (pronto para consumo, isto é, porcentagem de peso no produto final)
- 3) com um flavorizante do tipo carne de galinha (*Chicken 589133 spm*, origem: Firmenich SA) em 0,2% rtc mais 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal em 0,2 ppm rtc
- 10 4) com um flavorizante do tipo carne de galinha (*Chicken 589133 spm*, origem: Firmenich SA) em 0,2% rtc mais a anteriormente conhecida 4-[(2-metil-3-(furiltio)]pentanona em 0,2 ppm rtc.

Os resultados da avaliação (os números correspondem às composições flavorizantes 3 e 4 indicadas acima, quando comparados, em testes cegos, com os produtos não-flavorizados e flavorizados obtidos com as composições 1 e 2 e entre si):

Odor:

- 3) Caráter de sulfuro, mais sensação de carne, cozida
- 4) Menos atuante, menos impacto.

20 Gosto:

- 3) Mais harmonioso, mais adocicado/aveludado, forte. Mesmo efeito positivo mesmo em dosagem de 0,1ppm.
- 4) Caráter mais fraco e diferente, sensação bucal distintamente menor, semelhante a furantióis conhecidos.

25 **B. Molho de Carne Bovina**

Preparou-se uma solução fria compreendendo 23,5g de uma base padrão de mistura de molho de carne marrom em 500 mL de água. A mistura foi levada ao ponto de fervura e cozida por 5 minutos. Os produtos foram provados usando-se as seguintes condições flavorizantes:

- 5 1) sem flavorizante
- 2) com um flavorizante do tipo carne bovina (*Beef 589051 spm*, origem: Firmenich SA) em 0,2% rtc
- 3) com um flavorizante do tipo carne bovina (*Beef 589051 spm*, origem: Firmenich SA) em 0,2% rtc mais 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal em 0,3 ppm rtc
- 10 4) com um flavorizante do tipo carne bovina (*Beef 589051 spm*, origem: Firmenich SA) em 0,2% rtc mais a anteriormente conhecida 4-[(2-metil-3-(furiltio)]pentanona em 0,3 ppm rtc.

Resultados da avaliação (os números correspondem às composições flavorizantes 3 e 4 indicadas acima, quando comparadas em testes cegos aos produtos não-
15 flavorizados e flavorizados obtidos com as composições 1 e 2, e entre si):

Odor:

- 3) Mais sensação de carne, cozida, boa cobertura do gosto básico
- 4) Menos atuante, menos impacto.

Gosto:

- 20 3) Mais harmonioso, mais adocicado, bom casamento com as gorduras na base, um pouco forte. Melhor dosado em dosagem de 0,2 ppm.
- 4) Caráter mais fraco e diferente, sensação bucal distintamente menor, semelhante aos furantióis conhecidos.

C. Sopa de Creme de Cogumelo

As amostras de sopas esterilizadas de creme de cogumelo foram preparadas através do uso de uma base padrão de sopa de cogumelo apropriada, flavorizada sob as condições indicadas abaixo, e esterilizadas por 65 minutos em 121°C. Os produtos foram flavorizados como se segue:

- 5 1) sem flavorizante
- 2) com um flavorizante do tipo cogumelo (*Mushroom 589085 spm*, origem: Firmenich SA) em 0,2% rtc
- 3) com um flavorizante do tipo cogumelo (*Mushroom 589085 spm*, origem: Firmenich SA) em 0,2% rtc mais 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal em 0,3ppm
- 10 4) com um flavorizante do tipo cogumelo (*Mushroom 589085 spm*, origem: Firmenich SA) em 0,2% rtc mais 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal em 0,6ppm.

Resultados da avaliação cega desses produtos (os números correspondem às composições flavorizantes 3 e 4 indicadas acima, quando comparadas em testes cegos com os produtos não-flavorizados e flavorizados obtidos com as composições

15 1 e 2):

Odor:

- 3) Mais ervas aromáticas, bastante agradável
- 4) Um pouco superdosado.

Gosto:

- 20 3) Mais harmonioso, cremoso, de ervas aromáticas, com sensação na boca excelente
- 4) Superdosado, bastante cremoso, sensação na boca rica demais cobrindo o resto do sabor.

D. Batata Chips

Batatas *chips* foram tratadas em uma maneira geralmente conhecida com um tempero de petisco padrão de *ketchup* de tomate, e flavorizado sob as condições indicadas abaixo:

1) sem flavorizante

5 2) com o tempero de *ketchup* de tomate em 6 % rtc

3) com o tempero de *ketchup* de tomate em 6% rtc mais 3-[(2-metil-3-furil)tio]butanal em 0,15 ppm.

As várias amostras de *chips* (os números correspondem à composição flavorizante 3, quando comparada em testes cegos com os *chips* não-flavorizados e
10 flavorizados obtidos com as composições 1 e 2) e os resultados das avaliações foram os seguintes:

Odor:

3) Aumento da sensação de ervas aromáticas, mais apetitosa

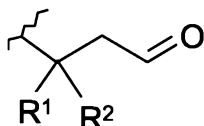
Gosto:

15 3) A acidez foi coberta e o caráter de ervas aromáticas foi intensificado, com relação ao tempero de *ketchup* de tomate.

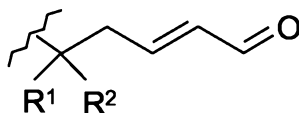
REIVINDICAÇÕES**1. COMPOSTO, CARACTERIZADO** pela fórmula

(I)

em que R representa um grupo de fórmula

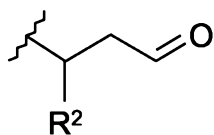


ou



R1 representa um átomo de hidrogênio ou um grupo metílico e R2 representa um grupo de hidrocarbonetos saturados ou insaturados, lineares ou ramificados C₁ a C₆.

2. COMPOSTO, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por R representar um grupo de fórmula



em que R2 é definido conforme a reivindicação 1.

3. COMPOSTO, de acordo com qualquer reivindicação de 1 e 2, **CARACTERIZADO** pelo composto ser 3 - [(2-Metil-3-furil) tio] butanal.

4. COMPOSIÇÃO FLAVORIZANTE, CARACTERIZADO por compreender:

- i) pelo menos um composto de fórmula (I), conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 3;
- ii) pelo menos um ingrediente selecionado do grupo consistindo de um suporte de

sabor, base de sabor; e

iii) opcionalmente pelo menos um adjuvante de sabor.

5. COMPOSIÇÃO FLAVORIZANTE, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** por compreender 3 - [(2-metil-3-furil) tio] butanal.

6. ARTIGO FLAVORIZANTE, CARACTERIZADO por que compreende:

i) como ingrediente aromatizante, pelo menos um composto de fórmula (I), como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 3; e

ii) uma base de produtos alimentares ou de cuidados bucais, ou outra base de produtos comestíveis ou mastigáveis.

7. ARTIGO FLAVORIZANTE, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** por estar sob a forma de um produto de padaria ou confeitaria, uma goma de mascar, um filme refrescante, um preparado para cozinhar ou pronto para comer alimentos, uma bebida, uma sopa, um molho ou um molho produto, uma maionese, uma pizza, uma preparação de carne, uma preparação de queijo, uma marinada ou revestimentos para carne ou peixe, uma preparação para injeção em carne ou peixe, um chip, um biscoito salgado, uma preparação de vegetais, um cubo de sopa ou um produto de cuidados bucais.

8. ARTIGO FLAVORIZANTE, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** por estar sob a forma de um produto de confeitaria que é um doce cozido.

9. ARTIGO FLAVORIZANTE, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** por estar sob a forma de um produto lácteo, leite, leite cozido, caramelo, creme, musse ou iogurte.

10. ARTIGO FLAVORIZANTE, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 9, **CARACTERIZADO** pelo composto (I) ser 3 - [(2-metil-3-furil) tio] butanal.

11. MÉTODO PARA MELHORAR, MELHORAR OU MODIFICAR O SABOR E / OU A TEXTURA DE UMA COMPOSIÇÃO AROMATIZANTE OU UM PRODUTO

AROMATIZADO, CARACTERIZADO pelo fato de que compreende a adição de um composto de fórmula (I) como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4.

12. **MÉTODO**, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo composto (I) ser 3 [(2-metil-3-furil) tio] butanal.

13. **MÉTODO, CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende o composto gerado (I) *in situ* na composição ou produto por adição de precursores apropriados, um composto contendo enxofre, xilose e um aldeído e reação dos referidos precursores sob condições de temperatura e pH permitindo a formação do referido composto.

14. **MÉTODO**, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o composto (I) é 3 [(2-metil-3-furil) tio] butanal.