



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101506187 B

(45) 授权公告日 2011.12.21

(21) 申请号 200780028818.2

代理人 刘激扬

(22) 申请日 2007.07.31

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

06119514.5 2006.08.25 EP

PCT/IB2006/052695 2006.08.04 WO

C07D 307/64 (2006.01)

A23L 1/226 (2006.01)

A23L 1/227 (2006.01)

A23L 1/231 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.02.02

(56) 对比文件

US 3697291 A, 1972.10.10, 全文.

US 5145703 A, 1992.09.08, 全文.

US 3930044 A, 1975.12.30, 全文.

US 4031256 A, 1977.06.21, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2007/053019 2007.07.31

(87) PCT申请的公布数据

WO2008/015638 EN 2008.02.07

审查员 胡振

(73) 专利权人 弗门尼舍有限公司

地址 瑞士日内瓦

(72) 发明人 阿兰·尚特罗

克里斯蒂安·斯塔肯曼

萨比娜·罗沙 弗朗索瓦·本齐

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

11216

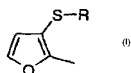
权利要求书 1 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

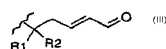
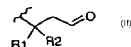
用于香料工业的呋喃基硫醛

(57) 摘要

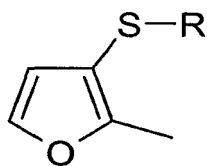
本发明涉及 2-甲基-3-巯基呋喃的新型衍生物,其可用作加香成分以为众多可食用消费品、口香糖和口腔护理产品提供肉质、多汁味道,不会赋予其不期望的现有已知的巯基呋喃衍生物的典型的腐臭味。本发明的化合物是 2-甲基-3-巯基呋喃的衍生物,并且符合通式 (I),其中 R 代表通式



(II) 或 (III) 的基团。

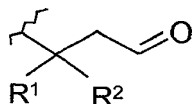


1. 一种通式为



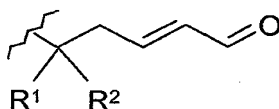
的化合物, 其中 R 代表通式

(I)



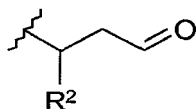
或

的基团, R¹ 代表氢原子或甲基, R² 代表 C₁ ~



C₆ 的直链或支链型饱和或不饱和烃基团。

2. 依据权利要求 1 的化合物, 其中 R 代表通式



的基团, 其中 R² 如权利要求 1 所定义。

3. 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛。

4. 一种组合物形式的加香成分, 包含:

- 1) 至少一种如权利要求 1 ~ 3 中任一项定义的化合物 (I);
- 2) 至少一种选自香料载体和香料基料组成的物质组的成分; 和
- 3) 非强制选择的至少一种香料佐剂。

5. 依据权利要求 4 的加香组合物, 包含 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛。

6. 一种已加香制品, 包含:

- 1) 如权利要求 1 ~ 3 中任一项定义的至少一种通式 (I) 的化合物作为加香成分; 和
- 2) 食品或口腔护理产品基料, 或另一种可食用或可咀嚼产品基料。

7. 依据权利要求 6 的已加香制品, 形式为焙烤产品或糖果产品、口气清新薄片、速煮或速食食品、饮料、汤、肉汁或酱汁产品、比萨饼、肉制品、干酪制品、用于肉或鱼的腌泡汁和涂抹剂、被注射进肉或鱼的制剂、蔬菜制品、固体汤料块、口腔护理产品或乳制品。

8. 依据权利要求 6 的已加香制品, 形式为口香糖、蛋黄酱、薯片、风味饼干、硬糖、牛奶、焦糖、蛋奶甜羹、沙拜伦或酸乳酪。

9. 依据权利要求 6 ~ 8 中任一项的已加香制品, 其中化合物 (I) 是 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛。

10. 一种增强、改善或修饰加香组合物或已加香产品的味道和 / 或质感的方法, 包括向其中添加权利要求 1 ~ 3 中任一项定义的通式 (I) 的化合物。

11. 依据权利要求 10 的方法, 其中所述化合物 (I) 在该组合物或产品中通过添加适当的前体、含硫化合物、糖和醛并且通过在能形成所述化合物的温度和 pH 条件下所述前体的反应而原位生成, 以生成相对于所述组合物或产品的总重至少 0.01ppm 量的化合物 (I)。

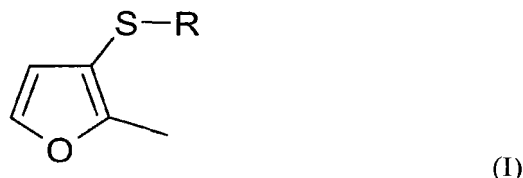
12. 依据权利要求 10 的方法, 其中化合物 (I) 是 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛。

用于香料工业的呋喃基硫醚

技术领域

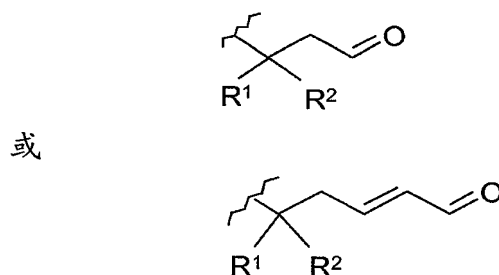
[0001] 本发明涉及香料工业,更具体地涉及能赋予食品和其他可食用消费品有用的味道的新成分。本发明的化合物是 2-甲基-3-巯基呋喃的衍生物,其符合通式

[0002]



[0003] 其中 R 代表通式

[0004]



[0005] 的基团, R¹ 代表氢原子或甲基, R² 代表 C₁ ~ C₆ 的直链或支链型不饱和烃基团。

[0006] 本发明还涉及所述化合物 (I) 赋予用于动物或人类消费的消费品味道和其他感官性质的应用,并且涉及源于所述应用的组合物或终产品。

背景技术

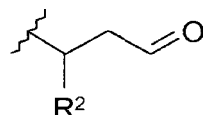
[0007] 尽管关于香料工业的现有技术中描述了若干 2-甲基-3-巯基呋喃衍生物,特别是在 US 3,933,863 中所述的烷基硫化物或在 US 5,145,703 中报道的硫烷酮,然而我们发现没有提及或暗示任何上面列举的通式 (I) 的化合物。就我们所知,现有技术中没有任何上述种类的醛衍生物的报道,也没有其在制造能修饰或改善可食用消费品的风味的新型加香组合物上的潜在用途的报道。

发明内容

[0008] 现在我们已经惊奇地确定,上述通式 (I) 的化合物具有非常有用的感官性质,并且其能赋予加香组合物和食品、饮料和其他可食用产品非常多汁的和肉质的香调。当与其现有已知类似物,即在 US 5,145,703 中所述的最接近的化合物结构特征的硫烷酮相比时,发现化合物 (I) 提供非常新的内涵,以及比许多其他已知巯基呋喃衍生物更清新的味道。当稍微过量使用时,后者不同于化合物 (I),倾向于提供不期望的清新、天竺葵型香调。就其结构的相似性而言,这的确是令人惊奇的结果。

[0009] 依据本发明的一个具体实施方案,用作加香成分的通式 (I) 的化合物中, R 代表通式 (Ia) 的基团

[0010]



(Ia)

[0011] 其中 R^2 代表 $C_1 \sim C_6$ 的直链或支链型饱和或不饱和烃基团。

[0012] 在后来的化合物 (Ia) 中, 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛由于其能赋予具有显著肉汁特征的浓烈肉质香调而特别受到珍视。所述成分的加香性质使其可以得到类似用硫噻唑(即 2-(4-甲基-1,3-噻唑-5-基)-1-乙醇, 一种现今被广泛接受的具有坚果、可可型味觉特征的加香成分)得到的效果。然而, 本发明的化合物具有更强烈的味道特征, 因此可在较低浓度下使用就能产生类似效果。另外, 我们已经能确定, 所述化合物不会赋予不期望的发霉的、天竺葵叶和蔡系香调, 这些香调是硫噻唑和其他已知含硫香料在以较高浓度(通常高于 1 或 2ppm, 相对于混入的消费品的总重量)使用时的典型香调。

[0013] 尽管有大量各种通常用于风味型应用, 特别是赋予食品或其他可食用产品肉质味道的加香成分, 但是在香料工业中始终有对能提供新的香调给调香师调配, 或各种香料特征的新的组合的需求, 这正是为什么 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛成为如此有价值的加香材料的原因。如在随后呈现的实施例中所示, 由于所述化合物的味觉香调的强度和特征, 相比于其类似物, 特别是与其结构最接近类似物, 即酮 4-[(2-甲基-3-(呋喃基硫))-2-戊酮相比, 所述化合物的使用具有更通用的用量方法。当以 1ppm 的浓度在盐水(0.5% w/w 的盐)中品尝时, 发现 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛赋予更强(强度为 2~3 倍)和更完美的肉质香调, 具有煮熟的和类似硫噻唑的特征, 而 4-[(2-甲基-3-(呋喃基硫))-2-戊酮以相同的浓度提供更具金属的、天然的硫磺香调。

[0014] 通式 (I) 的化合物都是全新的成分, 每种都具有其特有的感官性质, 在表 1 中概述了若干所述化合物。

[0015] 表 1: 一些化合物 (I) 的感官性质

[0016]

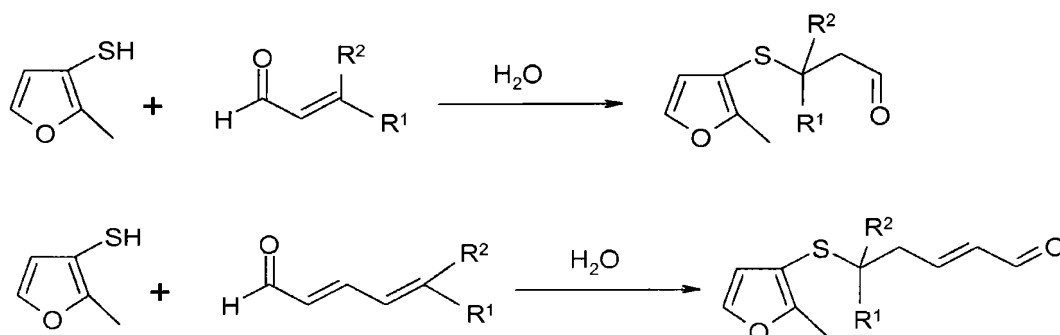
化合物	香味评价	
	剂量 Ppm*	描述
3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丙醛	0.1	油腻、亚油酸、多汁、普通
3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛	0.1	肉质、多汁、浓烈、宜人(nice)、无腐味
3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]戊醛	0.1	煮熟的肉、牛肉
3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]己醛	0.1	煮熟的肉、牛肉
3-甲基-3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛	0.1	烧烤、肉、肉汤
3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]壬醛	0.1	清新、脂肪、醛、蔬菜、种子
E-5-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]-2-癸烯醇	0.1	烧烤、肉、肉汁、脂肪、肉汤、无腐臭味

[0017] * 在盐水溶液 (5% 盐含量 w/w) 中评价

[0018] 本发明的化合物能用易得原材料通过所谓的 Michael 加成型反应制备, 如下述流程 1 中说明的。

[0019] 流程 1

[0020]



[0021] 这些基本上是 2-甲基-3-巯基呋喃和适当的醛之间的在熟练的化学工作者已知的条件下的反应,在此不保证对其更详细的描述,在本申请的相应部分报道了具体的实例。

[0022] 依据本发明,前体硫醇和适当的醛也可以在食品或香料组合物中通过 Maillard 型反应中普通的原材料的目的性加成原位生成。该反应包括将半胱氨酸和 / 或硫氢化钠 (NaHS) 与适当的糖组合物的混合物加热,以产生期望的 2-甲基-3-巯基呋喃,可以以足以产生期望的化合物 (I) 的量的化学剂量向其中加入适当的醛。

[0023] Maillard 型反应可以通过简单的天然食品加工如食品产品的炸、煮、烧或烤而发生。天然食品如肉和鱼中存在的氨基酸和糖在所述食品的烹饪过程中导致各种含羰基、含氮和含硫化合物的形成。2-甲基-3-巯基呋喃是最常见的硫前体之一。然而,在烹饪所述食品时,产生非常复杂的化学品混合物,特别是含硫衍生物,并且不可能控制存在于混合物中的每种成分的量。

[0024] 优选地,任何直接由化学合成 (在该化学合成中本发明的化合物作为起始物、中间体或终产品) 得到 (例如未经充分纯化) 的化学混合物不被认为是本发明的加香组合物。

[0025] 然而,就上述注释而言,本发明包括半胱氨酸或其他适合的硫源如硫氢化物 (NaHS) 与适当的食品级糖和食品级醛之间的 Maillard 型化学反应的产物,所述产物以能在食品中在原位生成期望的化合物 (I) 的量,或分别以允许添加至可食用产品或组合物的形式以相对于所述食品或可食用产品的总重量为至少 0.01ppm,优选 0.01 ~ 2ppm,更优选 0.1 ~ 1ppm,和甚至更优选 0.2 ~ 0.5ppm 的量使用。

[0026] 实际上现在已经确认,在特定条件下,上述反应引起本发明的化合物的形成。尽管在煮熟的食品 (已知含有 2-甲基-3-巯基呋喃) 如肉或鱼中进行了大量研究,但由于现有技术没有提示或暗示在煮熟的天然食品中存在任何所述化合物,也没有合成产生所述化合物,所以这是不能由本领域内的通常知识预期的有利的结果。

[0027] 而且,除了现有技术中没有教示任何所述化合物的事实外,当添加化合物 (I) 至香料组合物 (该香料组合物由其他普通成分与一种或更多化合物 (I) 混合制备) 中以产生能赋予各种可食用产品肉质香调的加香组合物时,的确没有任何化合物 (I) 的可能用途的教示或暗示。

[0028] 本发明因此还涉及香料、加香组合物或已加香产品,其中已经有目的地添加了化合物 (I),或已经以允许其增加食品或已加香产品的味道的效果的浓度添加适当的前体而

有目的地原位生成了化合物 (I)。

[0029] 依据本发明的有利的实施方案,通过上述流程 1 所示的方法单独制备化合物 (I),并以足以赋予期望的感官效果的量添加至食品或想加香的芳香组合物中。

[0030] 因此,也可以没有任何其他衍生物,特别是硫磺衍生物的存在形式有利地应用化合物 (I),所述衍生物由半胱氨酸、适当的糖和适当的醛之间,和 / 或硫氢化物 (NaHS)、适当的糖和适当的醛之间的 Maillard 型反应生成。

[0031] 然而,要求保护的通式 (I) 的化合物不意味着包括任何在天然物质、食品或成分中通过偶发自然产生的化合物 (I),从而在此不要求保护所述天然物质、食品或成分。

[0032] 然而,要求保护的发明包括通过下述反应有目的地生成任何化合物 (I) 于其中的任何组合物或食品产品,即在当食品被煮熟时,允许原材料前体反应并生产所述化合物 (I) 的条件下,以相对于所述食品或可食用产品的总重量为至少 0.01ppm,优选 0.01 ~ 2ppm,更优选 0.1 ~ 1ppm,和甚至更优选 0.2 ~ 0.5ppm 的量,通过在其中添加适当的原材料前体而在原位有目的的生成。

[0033] 如上所述,本发明还涉及通式 (I) 的化合物作为加香成分的应用。换句话说,本发明涉及赋予、增强、改善或修饰加香组合物或已加香制品的香料性质和味觉特征,此方法包括将有效量的至少一种通式 (I) 的化合物添加至所述组合物或制品中。

[0034] “通式 (I) 的化合物的应用”在此我们指的是包括任何含有化合物 (I) 与现今用于香料工业中的溶剂或佐剂的组合物的应用,其也可以含有加香助成分以赋予其他味觉特征。实际上,熟练的调香师流行混合众多化合物以得到完美的组合物或香料,其而后可以被有利地应用以给食品、饮料、口腔护理产品如牙膏和漱口水、药物产品、动物饲料产品和任何其他能通过所述加香组合物或香料的添加而修饰和 / 或改善味道的消费品赋予味道和 / 或质感。含有化合物 (I) 的香料也是本发明的目的。

[0035] 因此,本发明的另一个目的是加香组合物,包含:

[0036] 1) 至少一种如上定义的通式 (I) 的化合物作为加香成分;

[0037] 2) 至少一种选自香料载体和香料基料组成的物质组的成分;和

[0038] 3) 非强制选择的至少一种香料佐剂。

[0039] “香料载体”我们在此指的是一种材料,其以味道的观点是基本上中性的,即,其不能显著改变加香成分的感官性能。所述载体可以是液体或固体。

[0040] 作为液体载体的非限制性实例,可以引用乳化体系,即溶剂和表面活性剂体系,或通常用于香料的溶剂。通常用于香料的溶剂的本质和类型的详细描述不能穷尽。然而,作为非限制性的实例,能引用最常用的溶剂如二丙二醇、三醋酸甘油酯、邻苯二甲酸二乙酯、肉豆蔻酸异丙酯、苯甲酸苯甲酯、2-(2-乙氧基乙氧基)-1-乙醇或柠檬酸乙酯。作为香料中通常使用的溶剂的非限制性实例,可以引用的化合物如丙二醇、三醋酸甘油酯、柠檬酸三乙酯、苯甲醇、乙醇、植物油,特别是 **Neobee®**,或萜。

[0041] 作为固体载体,可以引用吸收胶或聚合物、或还有包封材料作为非限制性的实例。此类材料的实例可以包括例如成壁和增塑材料,如单糖、二糖或三糖、天然或改性淀粉、水胶体、纤维素衍生物、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、蛋白质或果胶或还有在例如 H. Scherz, Hydrokolloids; Stabilisatoren, Dickungs- und Gehermittel in Lebensmittel, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, **Lebensmittelqualität**, Behr's Verlag GmbH

& Co., Hamburg, 1996 的参考文献中引用的材料。包封是制造和加工香料的领域的技术人员熟知的程序,例如,可以用如喷雾干燥、凝聚或还有挤出的技术实施;或可以由包含凝聚和复合凝聚技术的典型涂层包封法组成。

[0042] 其他通常用于例如口腔护理可食用品的载体由基于例如支链淀粉的可食用薄片形成。所述类型的新近产品在口气清新上是非常流行的。

[0043] 一般而言,“香料基料或组合物”在此表示一种组合物,其包括至少一种加香助成分。

[0044] 选择的通式 (I) 的化合物的所述加香助成分可以是另一种通式 (I) 的化合物,但是更典型地是一种具有与后者不同通式,并且补充和协调由所述选择的化合物 (I) 提供的加香效果的化合物。

[0045] 另外,“加香助成分”在此表示一种化合物,其用于加香制剂或组合物以赋予组合物味觉并且还可能赋予其质感的效果,从而修饰其味道。换句话说,此助成分为本领域的技术人员公认为能够以积极的或令人愉悦的方式赋予或修饰组合物的味道和 / 或质感,而不仅仅是具有味道。

[0046] 存在于基料中的加香助成分的特性和类型在此不保证更详细描述,其在任何情况下不能穷尽,技术人员能基于其常识和依据预期的用途或应用和要赋予其的味道对其选择。概括地,这些加香助成分属于不同的分类为醇、醛、酮、酯、醚、醋酸酯、腈、萜烯、含氮或含硫杂环化合物和精油的化合物,并且所述加香助成分可以是天然或合成来源。任何情况下,许多的这些助成分列于如 S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, New Jersey, 美国,或 Fenaroli's *Handbook of Flavor Ingredients*, 1975, CRC Press; Van Nostrand 编辑的 M. B. Jacobs 的 *Synthetic Food Adjuncts*, 1947, 或其更近的版本或类似性质的其他著作中,以及涉及通常的香料工业和加香成分的丰富的专利文献的参考文献中。也可理解为所述助成分还可以是已知的通过能由加热、pH 变化或其他已知机理触发的化学反应,或者通过所述材料的物理变化如溶解、熔融等以可控的方式释放各种类型的加香化合物的材料和物质。

[0047] 依据本发明的具体实施方案,尤其有用的香料或香料基料是能赋予可食用或可咀嚼产品风味和辛辣香调的那些,特别是肉型味道甚至更具体的是牛肉型香调,可以带有“烧烤、焦糖、坚果和 / 或多汁”特征。进一步呈现的应用实例(不用来代表本发明的化合物和组合物的全部潜在应用)举例说明了本发明的化合物有助于产生的味觉和质感效果的类型,以及其对列举的食品和其他消费品的效果。

[0048] 然而,明显看出许多其他感官效果的类型可以用化合物 (I) 和含有它们的香料和加香组合物生成,熟练的调香师和食品应用技术人员无需不适当的努力就能根据待加香的消费品和期望达到的特别味道修饰的功能很好地改变使用所述化合物的方式和其使用浓度。

[0049] 一般而言,“香料佐剂”在此表示这样一种成分或成分的混合物,其能赋予其中混有化合物 (I) 的香料额外附加的益处如颜色、特定的抗光性、化学稳定性等。通常用于加香基料中的佐剂的特性和类型的详细描述不能穷尽,但是需要提及的是所述成分为本领域的技术人员熟知的。

[0050] 本发明还涉及由至少一种通式 (I) 的化合物和至少一种香料载体组成的组合物,

其代表本发明的特定实施方案。香料载体可以是前述的液体,或例如当香料被包封时典型地为固体基质型组分,以保留其完整状态的性质直到应用时,或简单改变化合物(I)或任何含有它的香料的物理性质。其他现今的香料载体的实例为香料与具有固体食品填料或与香料兼容的组分的组合。

[0051] 在此提及下列情况是有用的,即,在本发明的香料或加香组合中结合多于一种通式(I)的化合物的可能性是非常重要的,因其能够使调香师制备具有本发明的不同化合物的香料气味调子的调和物或香料,因而为其香料调配创造新的工具。

[0052] 依据本发明的优选实施方案,加香组合包含 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛,其含量足以修饰混入所述化合物和/或含有该化合物的香料的终产品的味道或口感。已发现所述化合物产生改善的肉质味道,其类似由硫噻唑赋予的味道,具有增强的肉汁特征以及全面的口感增强效果。而且,在成品中所述化合物的用量可以是高于 2ppm,直到 6ppm 并且更高,没有任何发霉、天竺葵叶和羰型的腐臭味,这些是包括硫噻唑在内的许多在肉型香料中有用的含硫成分的特征。

[0053] 通式(I)的化合物也能够有利地混入到传统加香的产品中,以积极地赋予或修饰所述产品的味道和/或质感和口感。从而,加香的产品或制品也是本发明的目标,其包含:

[0054] 1) 至少一种如上定义的通式(I)的化合物,或含有所述化合物的加香组合作为加香成分;和

[0055] 2) 食品或可咀嚼产品基料,或口腔护理产品基料。

[0056] 为了清楚起见,需要提及的是“食品或可咀嚼产品基料”我们在此指的是可食用产品例如食品或饮料或其他可食用产品的基料组合,或者可咀嚼制品如口香糖或咀嚼片(也就是药片)的基料组合。这表示不含香料化合物或组合物的可食用或可咀嚼产品的基料组合或配方,因此要求保护的发明是所述基料与化合物或化合物(I),或与含有它们的加香组合物的组合。作为口腔护理基料配方,在此包括牙膏和可食用薄片形式的口气清新制剂,以及漱口水。

[0057] 食品、饮料和其他可食用或可咀嚼消费品的成分的性质和类型在此不保证更详细的说明,其在任何情况下不能穷尽,技术人员能基于其常识并依据所述产品的属性对其进行选择。

[0058] 可将化合物(I)和含有其的香料混入任何形式的经传统方式加香的产品中以修饰其味道和/或质感。适合的食品和可咀嚼基料的非限制性实例包括焙烤产品和糖果产品,口香糖和口气清新薄片,用于制备汤的肉、蔬菜或鱼浓缩固体汤料块,酱汁或肉汁,速煮或速食食品如汤、肉汁、酱汁、比萨饼、肉制品、干酪制品、用于肉或鱼的腌泡汁和涂抹剂,被注射进肉或鱼的制剂、薯片和风味饼干、蔬菜制品等。特别地,已发现本发明的优选化合物 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛在全部所述类型的消费品以及在乳品型应用如牛奶、熟奶、焦糖、蛋奶甜羹、沙拜伦和酸乳酪型应用中是非常有用的。其在糖果如硬糖中的加香效果也是很受认可的。

[0059] 能混入各种上述制品或产品的本发明化合物的比例在一个宽的数值范围内变化。这些值依赖于待加香的制品的性质和期望的感官效果,以及当本发明的化合物与通常用于本领域的加香助成分、溶剂或添加剂混合时,在给定基料里助成分的性质。

[0060] 在加香组合或香料,即能赋予味道的成分与常规固体载体或液体载体如溶剂的

混合物的情况下,化合物(I)的典型浓度为:基于加香组合物的重量,本发明的化合物为 0.001wt%~5wt%或更高。当所述化合物被混入已加香产品中时,可以使用低于这些的浓度,如 0.01wt%~0.5wt%,百分数相对产品的重量。因此,化合物(I),特别是优选的 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛的典型浓度相对于所述食品或可食用产品的总重量为至少 0.01ppm,优选 0.01~2ppm,更优选 0.1~1ppm 和甚至更优选 0.2~0.5ppm。

[0061] 本发明现在将通过下述实施例进一步详细说明,其中的缩写具有本领域内的通常含义,温度以摄氏度(°C)表示;NMR 光谱数据用 ^1H 和 ^{13}C 的 400MHz 仪器在 CDCl_3 中记录(如无另外说明),化学位移 δ 用 ppm 表示,以 TMS 为基准,耦合常数 J 用 Hz 表示。

具体实施方式

[0062] 实施例 1-8

[0063] 通过使用适当的原材料用流程 1 表示的反应合成通式(I)的化合物

[0064] A. 合成 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]醛和 3-甲基-3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]醛

[0065] 作为典型的合成,依据表 2 给出的比例,将 2-甲基-3-巯基呋喃(以下用 MFT 表示)、2-烯醛、蒸馏水和乙醇在室温下搅拌若干小时(24~95h)。而后,反应混合物用乙酸乙酯萃取(2次),有机层用饱和 NaCl 溶液洗涤。合并有机层,用 Na_2SO_4 干燥并浓缩。柱层析(SiO_2 ,庚烷/二乙醚 8:2)后得到纯的化合物。

[0066] 表 2:3-甲基-3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]醛的制备条件

[0067]

醛/浓度 mMol	MFT mMol	水 ml	乙醇 ml	搅拌时间 h	纯化	产率 %
E-2-丙烯醛/26.31	26.31	15.0	9.0	24	SiO_2	50.8
E-2-丁烯醛/26.31	26.31	15.0	9.0	24	SiO_2	40.1
E-2-戊烯醛/22.00	22.00	12.5	7.5	24	SiO_2	61.1
E-2-己烯醛/29.10	26.31	15.0	9.0	48	SiO_2	53.6
E-2-壬烯醛/31.52	26.27	15.0	—	95	蒸馏	46.7
E-3-甲基-2-丁烯醛/39.50	26.31	15.0	9.0	48	SiO_2	42.8

[0068] B. 合成 (2E)-5-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]-2-烯醛

[0069] 在表 3 给出的条件下,将 2-甲基-3-巯基呋喃(MFT)、(E,E)-2,4-二烯醛和蒸馏水在室温下搅拌若干小时。得到的化合物首先通过柱层析(SiO_2 ,甲苯/乙酸乙酯 9:1)纯化得到(+)- (2E)-5-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]-2-烯醛和(E,E)-2,4-二烯醛的混合物。球对球蒸馏转移(E,E)-2,4-R-二烯醛,在残渣中回收(2E)-5-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]-2-烯醛。第二次柱层析(SiO_2 ,甲苯/乙酸乙酯 9:1)得到期望的纯的产物。

[0070] 表 3:(2E)-5-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]-2-烯醛的制备条件

[0071]

醛/浓度 mMol	MFT mMol	水 ml	乙醇 ml	搅拌时间 h	纯化	产率 %
E-E-2,4-壬二烯醛/23.90	26.27	15	无	24	蒸馏+ SiO_2	
E-E-2,4-癸二烯醛/17.36	17.54	10	无	63	蒸馏+ SiO_2	36.64

[0072] C. 分析数据

[0073] I. 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丙醛

[0074] ^{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)。

[0075] ^1H NMR 9.74-9.71(t, $J = 1.28, 1\text{H}$) ;7.29(d, $J = 2.1, 1\text{H}$) ;6.34(d, $J = 2.1, 1\text{H}$) ;2.93-2.86(t, $J = 7.2, 2\text{H}$) ;2.69-2.63(t, $J = 6.9, 2\text{H}$) ;2.339s, 3H)。

[0076] 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)。

[0077] II. 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛

[0078] ^{13}C NMR 200.56(d) ;156.69(s) ;140.74(d) ;115.98(d) ;107.79(d) ;50.18(t) ;37.99(d) ;14.12(q) ;11.90(q)。

[0079] ^1H NMR 9.74-9.72(t, $J = 1.8, 1\text{H}$) ;7.30(d, $J = 2.1, 1\text{H}$) ;6.33(d, $J = 2.1, 1\text{H}$) ;3.43-3.33(s, $J = 7.0, 1\text{H}$) ;2.68-2.46(m, 2H) ;2.34(s, 3H) ;1.30(d, $J = 6.7, 3\text{H}$)。

[0080] 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)。

[0081] III. 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]戊醛

[0082] ^{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)。

[0083] ^1H NMR 9.75-9.73(t, $J = 2.0, 1\text{H}$) ;7.29(d, $J = 2.0, 1\text{H}$) ;6.32(d, $J = 1.5, 1\text{H}$) ;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, $J = 7.4, 3\text{H}$)。

[0084] 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)。

[0085] IV. 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]己醛

[0086] ^{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)。

[0087] ^1H NMR 9.75-9.72(t, $J = 2.0, 1\text{H}$) ;7.29(d, $J = 2.0, 1\text{H}$) ;6.31(d, $J = 1.5, 1\text{H}$) ;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, $J = 7.2, 3\text{H}$)。

[0088] 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)。

[0089] V. 3-甲基-3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛

[0090] ^{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)。

[0091] ^1H NMR 9.91-9.88(t, $J = 2.8, 1\text{H}$) ;7.32(d, $J = 2.1, 1\text{H}$) ;6.33(d, $J = 2.1, 1\text{H}$) ;2.48(d, $J = 3.1, 2\text{H}$) ;2.35(s, 3H) ;1.40(s, 6H)。

[0092] MS $M^+ = 198(20)$; m/e :114(100) ;86(18) ;71(7) ;57(10) ;45(5) ;43(10) ;41(17) ;39(6) ;29(9)。

[0093] VI. (2E)-5-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]-2-癸烯醛

[0094] ^{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(g)。

[0095] ^1H NMR 9.54(d, $J = 8.19, 1\text{H}$) ;7.30(d, $J = 2.04, 1\text{H}$) ;6.95-6.87(m, 1H) ;6.30(d,

$J = 1.54, 1\text{H}$; $6.16(\text{q}, J = 7.85, 1\text{H})$; $2.87(\text{t}, J = 6.15, 1\text{H})$; $2.53(\text{t}, J = 6.91, 2\text{H})$; $2.33(\text{s}, 3\text{H})$; $1.35\text{--}1.20(\text{m}, 8\text{H})$; $0.90(\text{t}, J = 6.91, 3\text{H})$ 。

[0096] MS $M^+ = 226(17)$; $m/e : 197(12)$; $153(15)$; $140(7)$; $127(9)$; $114(97)$; $95(11)$; $81(100)$; $67(25)$; $55(31)$; $43(27)$; $41(41)$; $29(18)$ 。

[0097] VII. 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]壬醛

[0098] ^{13}C NMR $200.95(\text{d})$; $156.65(\text{s})$; $140.82(\text{d})$; $115.95(\text{d})$; $107.57(\text{s})$; $48.62(\text{t})$; $43.43(\text{d})$; $34.67(\text{t})$; $31.71(\text{t})$; $29.02(\text{t})$; $26.94(\text{t})$; $22.60(\text{t})$; $14.06(\text{q})$; $11.92(\text{q})$

[0099] ^1H NMR $9.73(\text{s}, 1\text{H})$; $7.31\text{--}7.26(\text{m}, 1\text{H})$; $6.39\text{--}6.30(\text{m}, 1\text{H})$; $3.25\text{--}3.17(\text{m}, 1\text{H})$; $2.56(\text{d}, J = 6.66, 2\text{H})$; $2.32(\text{s}, 3\text{H})$; $1.53(\text{t}, J = 4.61, 3\text{H})$; $1.29(\text{s}, 7\text{H})$; $0.89(\text{t}, J = 0.89, 3\text{H})$ 。

[0100] MS $M^+ = 254(24)$; $m/e : 114(100)$; $96(8)$; $85(13)$; $83(18)$; $81(20)$; $70(21)$; $57(140)$; $55(30)$; $43(29)$; $41(25)$; $29(11)$ 。

[0101] 实施例 9

[0102] 通过 Maillard 反应中间体合成 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛

[0103] A. 半胱氨酸与木糖反应,而后用天然巴豆醛加成

[0104] 过量的半胱氨酸 (2.4g, 20mmole) 与木糖 (0.3g, 2mmole) 和 NaH_2PO_4 (2g, 100mmole) 反应。成分用 Hydromatrix (无定形载体; Varian part 198003) (17g) 干混。在源自 Dionex 的 ASE (快速溶剂萃取) 池中,添加水 (60 ~ 70ml), 将混合物加热至 150°C 。在 30min 的一个静态周期内用氮气调节压力至 100 巴。向由池 (pH6.5) 释放的粗加工香料产品中添加天然巴豆醛 (1.4g, 20mmole)。在添加巴豆醛之前,代表反应混合物的 10% 的等分试样用含有 1mg/ml 正辛硫醇作为内标的戊烷萃取,用 GC-MS 分析。在添加巴豆醛之后,进行相同的萃取。在第二种情况下在预期的停留时间处确定 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛的存在,而在巴豆醛不存在时没有检出产品的存在。

[0105] B. 硫氢化钠与木糖反应,而后用天然巴豆醛加成

[0106] NaHS (Acros 70%) (128mg, 2mmole)、木糖 (0.3g, 2mmole)、 NaH_2PO_4 (2g, 100mmole) 用 Hydromatrix (Varian part 198003) (17g) 干混。在 ASE 池中,添加水 (60 ~ 70ml), 加热至 150°C 。在 30min 的一个静态周期内用氮气调节压力至 100 巴。反应混合物用含有 1mg/ml 正辛硫醇作为内标的戊烷萃取,用 GC-MS 分析。

[0107] 向由池 (pH6.5) 释放的粗加工香料中添加天然巴豆醛 (140mg, 2mmole)。反应混合物用戊烷 (50ml) 萃取,用 Na_2SO_4 干燥和浓缩。在容量瓶中将残余物再稀释至 2ml,用 GC-MS 分析。确定 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛的存在 (光谱和停留时间)。由 NaHS 计算的化学产率估计有 0.01%。

[0108] C. 硫氢化物、木糖、葡萄糖和丙氨酸的单罐单步反应

[0109] 将 NaHS (17.6g, 220mmole)、木糖 (22.5g, 150mmole)、葡萄糖 (27g, 150mmole) 和丙氨酸 (26.7g, 300mmole) 在水 (1g) 中的混合物用 NaH_2PO_4 (60g, 200mmole) 缓冲,在高压釜中在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 加热 1 小时。先添加水,接着是 NaH_2PO_4 ,而后是木糖、葡萄糖、丙氨酸和 NaHS 。添加完试剂后,立即将高压釜密封,确保形成的挥发性物质如 H_2S 和乙醛没有损失。当冷却并用乙醚萃取后,用 SIM 型 GC/MS 分析确定在反应混合物中存在 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛,所述 GC/MS 分析通过 MS 片段 m/z 86、114 和 184 的鉴别获得在 21.9min 的期望

停留时间处出现的 GC 峰。

[0110] 对比实施例

[0111] 合成 4-[(2-甲基-3-(呋喃基硫)]戊酮

[0112] 依据美国专利 No. 5, 145, 703, 将 5g 的 2-甲基-3-巯基呋喃 (43.85mmol) 和 7.5g 的 3-戊烯-2-酮 (89.28mmol) 溶解在 50ml 乙醇中。溶液在室温下搅拌 60 小时。而后在 50℃ 下真空蒸馏掉溶剂。将 10.38g 残余物通过柱层析 (SiO₂, 甲苯 / 乙酸乙酯 8 : 2) 纯化, 得到 4.41g (18%) 的黄色油 (46.70%)。

[0113] ¹³C 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)。

[0114] 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)。

[0115] 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)。

[0116] 味觉香调: 在盐水 (5% 食盐, w/w) 中评价该化合物, 并通过盲测与其醛同系物对比; 两个化合物都以 1ppm 用于盐水中; 发现现有的化合物比本发明的 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛具有更具金属性特征、更原始状态的硫磺味, 并且香料强度低约 2 ~ 3 倍。

[0117] 实施例 10

[0118] 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛作为加香成分在风味型香料和其应用中的用途

[0119] 以表 4 所示的用量, 将上述化合物添加至各种具有表 4 中所示类型的风味内涵的香料组合物 (来源: Firmenich SA, Geneva, 瑞士)。表中概述了在所有情况下, 相比于没有本发明的化合物的已知香料, 作为盲测评价结果的所观察到的积极感官效果。用含有所成分的水溶液, 以所示比例 (MSG 代表谷氨酸单钠), 通过盲测进行评价试验。

[0120] 表 4: 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛在各种风味型香料中的性能 (星号的增加数表示香料改善的水平增加)。

[0121]

香料内涵类型	香料编码	香料剂量* (%)	标题化合物剂量* (ppm)	应用配方溶液	评价和评级
烟	502013T	0.002	0.01 ~ 1.0	盐 0.5% MSG 0.05%	覆盖了令人生厌的酚香, 以更高水平赋予强烈熏肉特征 ***
摩泰台拉香肚	503733TH	0.002	0.01 ~ 1.0	盐 0.5% MSG 0.05%	使辛辣更完美, 依据水平增加肉质特征, 无腐臭味 ***
熟火腿	053072A	0.008	0.01 ~ 0.05	盐 0.5% MSG 0.05%	增加肉质特征, 使总体更完美, 在口腔中赋予持久性 ***
羊羔肉	569261TH	0.001	0.005 ~ 0.03	盐 0.5% MSG 0.05%	增加羊肉特征 (或许需要降低), 但是总体上较完美 **
水解蔬菜蛋白替代物	569251T	0.003	0.02 ~ 0.5	盐 0.5% MSG 0.05%	完美, 真实, 以高水平赋予发酵、酵母、酱油特征 ***
牛肉	505443AH	0.008	0.02 ~ 0.1	盐 0.5% MSG 0.05%	更多汁、更具肉质特征、甜、略带洋葱汁味 ***
鸡肉	569334TH	0.0015	0.005 ~ 0.02	盐 0.5% MSG 0.05%	增加羽毛香调 (硫醇、二甲基硫醇), 赋予红肉特征 **
鸡汤	569619TH	0.004	0.02 ~ 0.2	盐 0.5% MSG 0.05%	增加坚果、黄油香调, 将风味变成火鸡特征 **
白斩鸡	569730TH	0.002	0.01 ~ 0.05	盐 0.5% MSG 0.05%	增加不饱和醛, 赋予更红的、类火鸡特征 ***
双孢蘑菇	569221TH	0.002	0.03 ~ 0.5	盐 0.5% MSG 0.05%	更完美, 更全面, 给予口感和真实性 ***

油炸洋葱圈	70031003NF	0.003	0.02 ~ 0.2	盐 0.5% MSG 0.05%	完美, 给予真实性和深度, 增加持久性 ***
干酪	504897T	0.004	0.02 ~ 0.4	盐 0.5% MSG 0.05%	增加精致干酪特征, 从成熟型到熔融干酪 ***
蔬菜汤	505822TH	0.003	0.02 ~ 0.3	盐 0.5% MSG 0.05%	给予良好确定的蔬菜香调, 如胡萝卜、芹菜、花椰菜。高水平地增加流涎效果 ***
比萨饼	569163TH	0.003	0.03 ~ 0.3	盐 0.5% MSG 0.05%	以较低水平, 总体比萨饼特征表现较好, 使总体完美 ***

[0122] * 在应用中, 相对于已加香消费品的总重量。

[0123] 实施例 11

[0124] 3-[(2- 甲基 -3- 呋喃基) 硫] 丁醛作为加香成分在特定香料组合物中的用途

[0125] a) 番茄型香料

[0126] 通过以所示量混合下述成分而制备典型的具有番茄特征的香料:

[0127]

成分	重量份
辛酸	10.000
醛 C6	20.000
丙醛	5.000
大马烯酮, 50.00% *	5.000
乙基吡啶	5.000
5- 癸内酯, 10.00% *	30.000
愈创木酚 (Guaiacol), 10.00% *	15.000
羟基苯乙酮, 1.00% *	30.000
甲硫基呋喃, 1.00% *	60.000
二硫化二烯丙基, 1.00% *	5.000
邻甲酚, 1.00% *	20.000
反式戊烯醛	15.000
三醋酸甘油酯	305.000
香草醛, 10.00% *	10.000
醋酸异丁酯	30.000
己酸芳樟酯	30.000
丁子香酚	5.000
甲基糠醛	60.000
甲基庚烯酮	60.000
甲硫醇, 1.00% **	30.000
3- 甲硫基丙醛	70.000
二甲基亚砷	150.000
松油醇 ord	30.000
总计	1000.000

[0128] * 在三醋酸甘油酯中

[0129] ** 在柠檬酸乙酯中

[0130] 向此香料中添加 3-[(2- 甲基 -3- 呋喃基) 硫] 丁醛, 其量足以使所述化合物在品尝盐水溶液 (0.5% 的盐, 0.05% w/w 的 MSG) 中的最终浓度为 0.01 ~ 0.1ppm, 番茄香料在其中的用量为 0.010ppm。盲测评价显示, 本发明的化合物为香料提供了全面的效果, 并给香料组合物添加一些口感。

[0131] b) 熏肉型香料

[0132] 通过以所示量混合下述成分来制备典型的具有熏肉特征的香料:

[0133]

成分	重量份
乙酰吡嗪, 1.00%*	25.000
重蒸馏香芹酚	5.000
二苜硫醚, 10.00%*	5.000
2,4-壬二烯醛, 1.00%*	15.000
二甲基苯并呋喃, 10.00%*	15.000
2-乙基-3-甲基吡嗪, 10.00%*	35.000
4,5-二氢-2-甲基-3(2H)-苯硫酮, 10.00%*	25.000
5-乙基-3-羟基-4-甲基-2(5H)-呋喃酮, 1.00%*	20.000
辛烯醛, 10.00%*	10.000
邻甲酚, 10.00%*	5.000
喹啉, 10.00%*	25.000
香草醛, 10.00%*	35.000
乙酰丙酮	25.000
醋酸	60.000
壬酸	60.000

[0134]

Methylnussol, 1.00%*	15.000
癸酸	60.000
异丁酸	35.000
焦油	250.000
5-十二内酯	15.000
Furaneol ^{® 1)}	30.000
愈创木酚	35.000
特级异丁子香酚	60.000
6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮	30.000
异丙基苯酚	25.000
岩蔷薇植物精油, 10.00%*	20.000
4-乙基-2-甲氧基酚	20.000
特级 nussol	10.000
吡啶	15.000
2-甲基-1-苯硫醇	15.000
总计	1000.000

[0135] * 在 Neobee[®] 中

[0136] ** 在三醋酸甘油酯中

[0137] *** 在柠檬酸乙酯中

[0138] 1) 来源 :Firmenich SA, 日内瓦, 瑞士

[0139] 向此香料组分中添加 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛, 其量足以使所述化合物在品尝盐水溶液 (0.5% 的盐, 0.05% w/w 的 MSG) 中的最终浓度为 0.02 ~ 1ppm, 熏肉香料在其中的用量为 0.003ppm。香料的盲测评价显示, 发现本发明的化合物增强了香料的苔藓、胡桃、枫木特征, 并非常适用于烘焙型香调。

[0140] c) 烤牛肉型香料

[0141] 通过以所示量混合下述成分来制备典型的具有烤牛肉特征的香料:

[0142]

成分	重量份
乙酰噻唑, 10.00%*	10.000
油酸	200.000
苯乙酸, 1.00%*	50.000
己醛, 0.10%*	25.000
壬醛, 1.00%*	50.000
3-甲基-丁醛, 1.00%*	15.000
咖啡醛, 1.00%*	60.000
E,E-2,4-庚二烯醛, 0.10%*	5.000
2,4-辛二烯醛, 0.10%*	5.000
愈创木酚, 1.00%*	5.000
吲哚, 1.00%*	50.000
乙基二甲基吡嗪 1.00%*	40.000
甲基呋喃二硫化物, 10.00%*	10.000
戊基乙烯基酮, 0.10%*	10.000
丙硫醇, 1.00%*	5.000
丁酸	25.000
Beef gril renf nat triac ¹⁾	300.000
焦油	15.000
Furaneol ^{® 1)}	5.000
月桂酸	25.000
2,3,5-三甲基吡嗪, 10.00%*	60.000
3-(甲硫基)丙醛	10.000
巯基甲基丁醇, 10.00%*	10.000
三甲胺	5.000
总计	995.000

[0143] * 在油酸中

[0144] 1) 来源 :Firmenich SA,日内瓦,瑞士

[0145] 向此香料组分中添加 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛,其量足以使所述化合物在品尝盐水溶液(0.5%的盐,0.05% w/w 的 MSG) 中的最终浓度为 0.01 ~ 0.05ppm,香料在其中的用量为 0.005ppm。香料的盲测评价显示,发现本发明的化合物使整个香料的特性完

美,并增强汉堡包特性。

[0146] d) 虾型香料

[0147] 通过以所示量混合下述成分来制备典型的具有虾特征的香料：

[0148]

成分	重量份
Acetodine	5.000
重蒸馏糠醇	120.000
苯并噻唑, 1.00% *	15.000
2,6- 壬二烯醇, 0.10% *	10.000
3- 辛烯-1- 醇, 10.00% *	20.000
二甲酚	25.000
聚乙二醇	60.000
乙基己醇 K, 10.00% *	30.000
糠醛 nat	10.000
E-6- 甲基-3,5- 庚二烯-2- 酮	5.000
2,3- 二乙基吡嗪, 1.00% *	5.000
甲基庚烯酮, 10.00% *	40.000
甲硫基丁醛, 10.00% *	20.000
3-(甲硫基) 丙醛	10.000
marin resinoine rob, 20.00% *	15.000
(Z)-2- 壬烯-1- 醇, 1.00% *	10.000
二甲硫醚	20.000
三醋酸甘油酯	440.000
三甲胺 40AQ	100.000
壬醛, 0.10% *	20.000
2,4- 壬二烯醛, 0.10% *	15.000
庚烯醛, 0.10% *	5.000
总计	1000.000

[0149] * 在三醋酸甘油酯中

[0150] ** 在柠檬酸乙酯中

[0151] *** 在聚乙二醇中

[0152] 1) 来源 :Firmenich SA, 日内瓦, 瑞士

[0153] 向此香料组分中添加 3-[(2- 甲基-3- 呋喃基) 硫] 丁醛, 其量足以使所述化合物在品尝盐水溶液 (0.5% 的盐, 0.05% w/w 的 MSG) 中的最终浓度为 0.1 ~ 1.0ppm, 香料在其中的用量为 0.008ppm. 香料的盲测评价显示, 发现本发明的化合物使香料更自然, 并增加其肉质感。所述化合物非常好地结合了海鲜型香调。

[0154] e) 烤蒜型香料

[0155] 通过以所示量混合下述成分来制备典型的具有烤蒜特征的香料：

[0156]

成分	重量份
乙酰吡嗪, 1.00%*	30.000
乙酸乙酯, 10.00%*	10.000
庚醛 10.00%*	15.000

[0157]

苺硫醇, 10.00%*	15.000
丁香烯, 10.00%*	10.000
甲酸顺-3-己烯醇酯, 1.00%*	20.000
2,3,5-三甲基吡嗪, 10.00%*	70.000
2-乙基-3-甲基吡嗪, 10.00%*	60.000
硫醇, 10.00%*	40.000
重蒸馏癸酸	5.000
大蒜精油	20.000
异戊醛	5.000
3-亚丙基-1-苯并(C)呋喃酮	10.000
苯并噻唑	20.000
Furaneol ^{® 1)}	25.000
甲基糠醛	40.000
Methylnussol, 10.00%*	10.000
芥末精油	30.000
(E)-2-己烯醛	5.000
二烯丙基硫醚	350.000
二丙基二硫醚	50.000
5-乙基-3-羟基-4-甲基-2(5H)-呋喃酮, 1.00%*	5.000
特级 nussol	10.000
丙基硫醇, 10.00%*	100.000
Sulfurobase ¹⁾	30.000
二甲基三硫, 10.00%*	15.000
总计	1000.000

[0158] * 在三醋酸甘油酯中

[0159] ** 在柠檬酸乙酯中

[0160] 1) 来源 :Firmenich SA, 日内瓦, 瑞士

[0161] 向此香料组分中添加 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛, 其量足以使所述化合物在品尝盐水溶液 (0.5% 的盐, 0.05% w/w 的 MSG) 中的最终浓度为 0.002 ~ 0.1ppm, 香料在其中的用量为 0.001ppm。香料的盲测评价显示, 发现本发明的化合物被增加了香料的烘烤金色焦糖特征, 并给予多汁感和流涎感。

[0162] f) 酸奶型香料组合物

[0163] 通过以所示量混合下述成分而制备典型的具有酸奶型香料特征的香料,独特是用于酸乳酪型应用:

[0164]

成分	重量份
乙酸乙酯, 10.00%*	40
乙酸	50
乳酸	300
酒石酸	35
乙醇	220
糠醇	15
γ -壬内酯	1
柠檬油, 10.00%*	60
麦芽酚	20
二乙酰	6
γ -十二内酯	1
乳酸乙酯	20
Furaneol ^{® 1)} , 15.00%*	65
吲哚, 0.1%**	45
香草醛	20
丙二醇	72
总计	970

[0165] * 在乙醇中

[0166] ** 在三醋酸甘油酯中

[0167] 1) 来源:Firmenich SA,日内瓦,瑞士

[0168] 向此香料组分中以 30 重量份的量添加 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛(0.1wt%的乙醇溶液)。同时,用上述相同的香料组合物,用 30 重量份的硫噻唑(10wt%的乙醇溶液)制备已知的组合物。

[0169] 如此制备的两种组合物在盲三角试验中通过六名受训调香师的专门小组进行测试。在这些使用的化合物中的终产品剂量针对本发明的化合物为 0.003ppm,对硫噻唑为 0.3ppm,以提供相当的效果。该评价的结果显示,含有本发明的化合物的组合物明显为专门小组所喜好,并在所述剂量下被评价为具有改善的奶油特征,更多炼乳,几乎为动物性。由所用的剂量,可以估计 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛的效果是硫噻唑的约 100 倍那么高。

[0170] 实施例 12

[0171] 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛作为加香成分在已加香可食用消费品中的用途

[0172] 将上述化合物添加至各种下述市面可得到的消费品中。在一些情况下,类似产品通过添加上述对比实施例中所描述的现有的已知的 4-[(2-甲基-3-(呋喃基硫))]戊酮制备。盲评价试验用各种类型的产品进行,评价结果如下所示。

[0173] 使用加香化合物的条件,以及其比例如下所示。

[0174] A. 鸡汤块

[0175] 品尝在下述加香条件下 500ml 水中含有 10g 标准鸡汤基料的煮沸溶液:

[0176] 1) 没有香料

[0177] 2) 用 0.2% rtc(准备好食用,也就是终产品中的重量百分数)的鸡肉型香料(Chicken 589133spm,来源:Firmenich SA)

[0178] 3) 用 0.2% rtc 的鸡肉型香料(Chicken 589133spm,来源:Firmenich SA)和 0.2ppm rtc 的 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛

[0179] 4) 用 0.2% rtc 的鸡肉型香料(Chicken 589133spm,来源:Firmenich SA)和 0.2ppm rtc 的现有已知的 4-[(2-甲基-3-(呋喃基硫))]戊酮。

[0180] 评价结果(序号与上述加香组合物 3 和 4 一致,通过盲测与用组合物 1 和 2 得到的未加香和已加香产品比较,以及彼此比较):

[0181] 气味:

[0182] 3) 更肉质的,煮熟的,硫噻唑特征

[0183] 4) 较少表现(performant),较少冲击

[0184] 味道:

[0185] 3) 较完全,较醇香/柔软,强烈。甚至在 0.1ppm 剂量下具有相同的积极效果。

[0186] 4) 较弱,不同的特征,明显较少口感,类似已知的巯基呋喃。

[0187] B. 浇卤牛肉酱汁

[0188] 制备在 500ml 水中含有 23.5g 标准棕色肉汁混合基料的冷溶液。将混合物加热至沸点,煮 5 分钟。用下述加香条件品尝产品:

[0189] 1) 没有香料

[0190] 2) 用 0.2% rtc 的牛肉型香料(Beef 589051spm,来源:Firmenich SA)

[0191] 3) 用 0.2% rtc 的牛肉型香料(Beef 589051spm,来源:Firmenich SA)和 0.3ppm rtc 的 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛

[0192] 4) 用 0.2% rtc 的牛肉型香料(Beef 589051spm,来源:Firmenich SA)和 0.3ppm rtc 的现有已知的 4-[(2-甲基-3-(呋喃基硫))]戊酮。

[0193] 评价结果(序号与上述加香组合物 3 和 4 一致,通过盲测与用组合物 1 和 2 得到的未加香和已加香产品比较,以及彼此比较):

[0194] 气味:

[0195] 3) 更具肉质特征的,煮熟的,良好覆盖基料味道

[0196] 4) 较少表现,较少冲击

[0197] 味道:

[0198] 3) 较完全,较醇香,与基料中的脂肪配合良好,有点强烈。在 0.2ppm 剂量下更好。

[0199] 4) 较弱,不同的特征,明显较少口感,类似已知的巯基呋喃。

[0200] C. 奶油蘑菇汤

[0201] 用适当的标准蘑菇汤基料制备消毒奶油蘑菇汤样品,在下述条件下加香,并在 121℃下消毒 65 分钟。

[0202] 产品按如下方式加香:

[0203] 1) 没有香料

[0204] 2) 用 0.2% rtc 的蘑菇型香料 (Mushroom 589085spm, 来源:Firmenich SA)

[0205] 3) 用 0.2% rtc 的蘑菇型香料 (Mushroom 589085spm, 来源:Firmenich SA) 和 0.3ppm 的 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛

[0206] 4) 用 0.2% rtc 的蘑菇型香料 (Mushroom 589085spm, 来源:Firmenich SA) 和 0.6ppm 的 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛。

[0207] 这些产品的盲测评价结果(序号对应于上述加香组合物 3 和 4,通过盲测与用组合物 1 和 2 得到的未加香和已加香产品比较):

[0208] 气味:

[0209] 3) 更具风味,非常令人愉悦

[0210] 4) 有点过量

[0211] 味道:

[0212] 3) 更完全,奶油,风味,优良的口感

[0213] 4) 过量了,非常强的奶油味,口感过于富足而覆盖了其余的香料。

[0214] D. 薯片

[0215] 薯片用通常已知的方式用标准土豆番茄酱快餐调味料处理,以如下所示条件加香:

[0216] 1) 没有香料

[0217] 2) 用 6% rtc 的土豆番茄酱调味料

[0218] 3) 用 6% rtc 的土豆番茄酱调味料和 0.15ppm 的 3-[(2-甲基-3-呋喃基)硫]丁醛

[0219] 各种薯片样品(序号对应于上述加香组合物 3,通过盲测与用组合物 1 和 2 得到的未加香和已加香薯片比较)和评价结果如下:

[0220] 气味:

[0221] 3) 增加的风味感,更开胃

[0222] 味道:

[0223] 3) 相对于土豆番茄酱调味料,酸味被覆盖,风味特征增强。