

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 550 509⁽¹³⁾ C2

(51) МПК
C07D 307/33 (2006.01)
A23L 1/226 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012154685/04, 17.05.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.05.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 17.05.2011

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2014 Бюл. № 18

(45) Опубликовано: 10.05.2015 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 0528044 A1 24.02.1993. Soares Leal W.,J.Chemical Ecology,1999,v.25,no.5,p.1055-1066. JP 7118254 A 09.05.1995. WO 2006048550 A1 11.05.2006. SU 144478 A1 01.01.1962

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 18.12.2012

(86) Заявка РСТ:
IB 2011/052153 (17.05.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/145048 (24.11.2011)

Адрес для переписки:
109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):
АЭБЕРХАРДТ Кася (CH),
ФРЕРО Эрик (CH),
САРРАЗИН Элиз (FR)

(73) Патентообладатель(и):
ФИРМЕНИШ СА (CH)

R U
2 5 5 0 5 0 9
C 2
C 9
C 0 5 0 6
C 5 0 5 0 9
U R

(54) ПРОИЗВОДНЫЕ 5-АЛКЕНИЛ-2-ОКСО-ТЕТРАГИДРОУРАНА В КАЧЕСТВЕ ВКУСОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к применению соединения, выбранного из группы, состоящей из 9-додецен-4-олида, 10-додецен-4-олида, 5-додецен-4-олида, 5,9-додекадиен-4-олида, и их смесей для привнесения или усиления масляного или сливочного вкуса/аромата или ноты во

вкусовой/ароматической композиции или в пищевом продукте в комбинации с основой пищевого продукта, обычно представляющей собой замороженное блюдо или заправку, соус, масло со вкусоароматическими добавками, пасту, снэк или печенье. 2 з.п. ф-лы, 7 табл., 5 пр.

RUSSIAN FEDERATION



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 550 509⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.
C07D 307/33 (2006.01)
A23L 1/226 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012154685/04, 17.05.2011

(24) Effective date for property rights:
17.05.2011

Priority:

(22) Date of filing: 17.05.2011

(43) Application published: 27.06.2014 Bull. № 18

(45) Date of publication: 10.05.2015 Bull. № 13

(85) Commencement of national phase: 18.12.2012

(86) PCT application:
IB 2011/052153 (17.05.2011)

(87) PCT publication:
WO 2011/145048 (24.11.2011)

Mail address:
109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO "Sojuzpatent"

(72) Inventor(s):

AEhBERKhARDT Kasja (CH),
FRERO Ehrik (CH),
SARRAZIN Ehliz (FR)

(73) Proprietor(s):

FIRMENISH SA (CH)

R U
2 5 5 0 5 0 9
C 2

(54) 5-ALKENYL-2-OXO-TETRAHYDROFURANE DERIVATIVES AS FLAVOUR COMPOUNDS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the application of a compound, selected from the group, consisting of 9-dodecen-4-oxide, 10-dodecen-4-oxide, 5-dodecen-4-oxide, 5,9-dodecadien-4-oxide, and their mixtures for the addition or enhancement of the butter or cream taste/aroma or a note into a taste/aromatic composition or a

food product in a combination with a food product base, usually representing a frozen dish or a flavouring, a sauce, butter with flavour additives, a paste, a snack or biscuits.

EFFECT: obtaining compounds for the addition or enhancement of the butter or cream taste/aroma.

3 cl, 7 tbl, 5 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к области вкусоароматических добавок. Более конкретно, оно касается новых моно- и ди-ненасыщенных γ -лактонов и применения мононенасыщенных γ -лактонов в качестве ароматических ингредиентов для придания или усиления сливочных, маслянистых, жирных, молочных и/или зеленых вкусов/ароматов и нот.

Уровень техники

γ -Лактоны были описаны в различных публикациях, таких как Bedoukian, P.Z.

Perfumery and Flavoring Synthetics 3rd Edition 1986, 256-265. Carol Stream, IL Editor; Novel synthesis of flavour quality γ -lactones. Zope, D.D.; Patnekar, S.G.; Kanetkar, V.R. Flavour Fragr. J. 2009, 21, 395-399; и Identification and synthesis of new γ -lactones from tuberose absolute (Polienthes tuberosa), Maurer, B.; Hauser, A. Helv. Chim. Acta, 1982, 65,462-476.

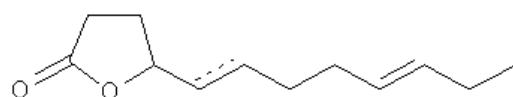
Также сообщалось, что γ -лактоны обладают свойствами феромонов. EP-A1-0528044 раскрывает способ получения 4-замещенных γ -лактонов, которые применяют в качестве феромонной ловушки для нежелательных насекомых. В работе «Synthesis of the Enantiomers of (Z)-5-(1-octenyl)oxacyclopentan-2-one, a Sex Pheromone of the Cupreous Beetle, Anomala Cuprea Hope» Bioscience, Biotechnology and Biochemistry, vol 56, no. 7, 1992, pages 1160-1161 описаны феромоны, состоящие из γ -лактонов, которые выделяли из жука хрущика медного.

γ -Лактон 7-децен-4-олид описан в другой публикации, JP-07118254 (Toray Ind Inc), в которой описывается, что это соединение может быть применено в парфюмерной композиции для обеспечения аромата, похожего на запах молока, масла, фруктов или жасмина, для набухания и для придания сладкого вкуса. Тем не менее, в этом документе не было никаких указаний на то, что γ -лактон, имеющий как алкенильные цепи различной длины, так и ненасыщенную связь в различных положениях углерода, может обеспечить весьма привлекательные вкусы/ароматы или вкусовые ноты.

Было бы желательно получить такой ранее неизвестный класс γ -лактонов, который обеспечивал бы сливочные, маслянистые, зеленые, молочные и/или жирные вкусы/ароматы и ноты.

Раскрытие изобретения

Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением раскрывается соединение, имеющее формулу (I):



Формула (I)

в которой пунктирная линия необязательно представляет двойную связь.

Изобретение также раскрывает применение соединения, имеющего формулу (II), для придания или усиления масляного, сливочного, зеленого, жирного и/или молочного вкуса/аромата или нот во вкусовой/ароматической композиции или в пищевом продукте:



Формула (II)

Изобретение также касается применения описанного выше соединения для придания сливочного, масляного, зеленого, молочного и/или жирного вкуса/аромата или ноты, причем соединение применяют в комбинации с основой, представляющей собой пищевой продукт.

5 Осуществление изобретения

Изобретение относится к соединениям с формулами (I) и (II), которые подходят для применения в качестве вкусовых/ароматических ингредиентов, предпочтительно для придания сливочных, масляных и/или жирных нот. Предпочтительно, соединения по изобретению применяют для придания масляного или сливочного вкуса/аромата или

10 ноты.

Примечательно, что насыщенные γ -лактоны обычно придают фруктово-персиковые ноты, тогда как δ -лактоны больше напоминают кокос. Напротив, γ -лактоны по настоящему изобретению сильно меняют аромат в сторону более масляной ноты, часто сопровождаемой зелеными оттенками. Было также обнаружено, что эти лактоны

15 обеспечивают особенно длительное послевкусие.

Соединения по изобретению, имеющие одну двойную связь в алкильной цепи, могут находиться в цис- или транс-конфигурациях или могут включать их смесь.

Соединения по формуле (II), включающие 2 двойные связи в алкильной цепи, могут иметь цис-, цис- или цис-, транс-, или транс-, цис-, или транс-, транс-конфигурацию или

20 же могут включать смеси этих конфигураций.

Соединения по формуле (I) включает 9-додецен-4-олид и 5,9-додекадиен-4-олид и их смеси.

Особенно предпочтительны соединения, имеющие следующее изомерное строение: (E)-9-додецен-4-олид, (E,Z)-5,9-додекадиен-4-олид, (2)-9-додецен-4-олид и их смеси.

25 Среди этих соединений еще более предпочтительны (E)-9-додецен-4-олид, (Z)-9-додецен-4-олид и их смеси.

Соединения формулы (II) включает 7-додецен-4-олид, 9-додецен-4-олид, 10-додецен-4-олид, 10-додецен-4-олид, 5-додецен-4-олид, 5,9-додекадиен-4-олид, 11-додецен-4-олид, 9-додецен-4-олид и их смеси.

30 Изобретение также относится к способу привнесения, усиления, улучшения или модификации вкусоароматических свойств, как указано выше, вкусовой/ароматической композиции или изделия с вкусоароматическими добавками, где способ включает добавление к указанной композиции или изделию эффективного количества по меньшей мере одного соединения по изобретению. Фраза «применение соединения по

35 изобретению» также означает применение любой композиции, которая содержит соединение (I) и которая может быть успешно применена в области вкусовых/ароматических добавок в качестве активного ингредиента.

В предпочтительном аспекте настоящее изобретение относится к вкусовой/ароматической композиции, включающей:

40 i) в качестве вкусового/ароматического ингредиента по меньшей мере одно соединение по изобретению, как определено выше;

ii) по меньшей мере один ингредиент, выбранный из группы, состоящей из носителя вкуса/аромата и вкусовой/ароматической основы; и

iii) необязательно по меньшей мере одно вспомогательное вкусовое/ароматическое

45 вещество.

Под термином «носитель вкуса/аромата» в настоящем изобретении подразумевается материал, который практически нейтрален с точки зрения вкуса/аромата, так что он существенно не меняет органолептические свойства вкусовых/ароматических

ингредиентов. Указанный носитель может представлять собой жидкость или твердое вещество.

В качестве неограничивающих примеров жидкого носителя можно перечислить эмульгирующие системы, т.е. системы растворителя и поверхностно-активного вещества, 5 или растворители, обычно используемые во вкусовых/ароматических добавках.

Подробное описание природы и типа растворителей, обычно используемых во вкусовых/ароматических добавках, в принципе не может быть исчерпывающим, однако в качестве нелимитирующего примера можно привести такие растворители, как пропиленгликоль, триацетин, триэтилцитрат, бензиловый спирт, этанол, растительные 10 масла или терпены.

В качестве неограничивающих примеров твердого носителя можно перечислить абсорбирующие смолы или полимеры и еще инкапсулирующие материалы. Примеры таких материалов могут включать формирующую стенку и пластифицирующие материалы, такие какmono-, ди- или трисахариды, природные или модифицированные 15 крахмалы, гидроколлоиды, производные целлюлозы, поливинилацетаты, поливиниловые спирты, протеины или пектины, и еще материалы, перечисленные в ссылочных документах, таких как H.Scherz, Hydrokolloids: Stabilisatoren, Dickungs- und Gehermittel in Lebensmittel, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's VerlagGmbH & Co., Hamburg, 1996. Инкапсуляция представляет собой процесс, хорошо 20 известный специалисту в этой области техники, который может быть осуществлен, например, с помощью таких методик, как сушка распылением, агломерация или еще экструзия; или включает инкапсуляцию на поверхности, включая коацервацию и комплексную коацервацию.

Под термином «вкусовая/ароматическая основа» в настоящем изобретении 25 понимается композиция, включающая по меньшей мере один вкусовой/ароматический со-ингредиент.

Указанный вкусовой/ароматический со-ингредиент не представляет собой соединение формулы (I) или (II). Кроме того, под «вкусовым/ароматическим со-ингредиентом» в настоящем изобретении понимается соединение, которое применяют во вкусовых/ 30 ароматических составах или композициях для придания привлекательного органолептического эффекта. Другими словами, такой со-ингредиент, чтобы подпадать под определение вкусового/ароматического ингредиента, должен быть признан специалистом в данной области техники ингредиентом, способным придавать или 35 модифицировать в положительном или приятном направлении вкус композиции, а не просто имеющим вкус ингредиентом.

В настоящем документе не ставится цель подробно описать природу и типы вкусовых/ ароматических со-ингредиентов, присутствующих в основе. Такое подробное описание в любом случае не было бы исчерпывающим. Тем не менее, специалист в данной области техники способен выбрать их на основе своих общих знаний и в соответствии с 40 предполагаемым применением или использованием и желаемым органолептическим эффектом. В общих чертах, эти вкусовые/ароматические со-ингредиенты относятся к таким различным классам химических соединений, как спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, простые эфиры, ацетаты, нитрилы, терпеноиды, азотсодержащие или серосодержащие гетероциклические соединения и эфирные масла, и упомянутые 45 ароматизирующие со-ингредиенты могут иметь природное или синтетическое происхождения. В любом случае, множество этих со-ингредиентов перечислены в справочных изданиях, таких как книга S.Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, США, или ее более ранние издания, или в других работах по той

же теме, а также в многочисленной патентной литературе в области вкусовых/ароматических добавок. Также следует понимать, что указанные со-ингредиенты также могут представлять собой соединения, о которых известно, что они контролируемым образом высвобождают различные типы вкусовых/ароматических соединений.

5 Под термином «вспомогательное вкусовое/ароматическое вещество» в настоящем изобретении понимается ингредиент, способный придавать такие дополнительные преимущества, как цвет, определенная устойчивость к свету, химическая стабильность и т.п. Подробное описание природы и типов вспомогательных веществ, обычно применяемых во вкусовых основах, в принципе не может быть исчерпывающим, однако 10 следует отметить, что указанные ингредиенты хорошо известны специалисту в данной области техники.

Композиция по изобретению, состоящая из по меньшей мере одного соединения по изобретению и по меньшей мере одного носителя вкуса/аромата, представляет собой особое воплощение изобретения. Также представляет собой особое воплощение 15 изобретения и вкусовая/ароматическая композиция, включающая по меньшей мере одно соединение по изобретению, по меньшей мере один носитель вкуса/аромата, по меньшей мере одну вкусовую/ароматическую основу, и необязательно по меньшей мере одно вкусовое/ароматическое вспомогательное вещество.

Здесь целесообразно отметить, что возможность иметь в упомянутых выше 20 композициях более чем одно соединение по изобретению представляется важной чертой, поскольку она позволяет специалисту по вкусоароматическим добавкам создавать сочетание вкусовых нот, вкусоароматических добавок, обладающих вкусовой тональностью различных соединений по изобретению, создавая, таким способом, новые инструменты для своей работы.

25 Предпочтительно, любая смесь, получающаяся непосредственно в результате химического синтеза (например без соответствующей очистки), в котором соединение по изобретению присутствует в качестве исходного или промежуточного продукта, не может рассматриваться в качестве вкусовой композиции по изобретению.

Кроме того, соединение по изобретению может быть успешно включено во 30 вкусоароматическое изделие для того, чтобы придать или модифицировать положительным образом вкус/аромат этих изделий. Следовательно, изделие с вкусоароматическими добавками, включающее:

35 i) в качестве вкусового ингредиента по меньшей мере одно соединение по изобретению, как оно определено выше, или вкусовую композицию по изобретению;

ii) основу пищевого продукта;

также представляет собой предмет настоящего изобретения.

Подходящие пищевые продукты, например, продукты питания или напитки, включают кубики для усиления вкуса, сухой суповой концентрат, суповые консервы, 40 мясные консервы, лапшу быстрого приготовления, замороженные блюда и заправки, соусы во всех формах, масла и пасты с вкусоароматическими добавками, снэки и печенья.

Для целей настоящего изобретения «основа пищевого продукта» означает съедобный 45 продукт, например, продукты питания или напиток. Таким образом, изделие с вкусоароматическими добавками по изобретению включает функциональный состав, а также, необязательно, дополнительные полезные агенты, соответствующие желаемому пищевому продукту, например кубик для усиления вкуса, а также вкусо/ароматически эффективное количество по меньшей мере одного соединения по изобретению.

В настоящем документе не ставится цель дать подробное описание природы и типов компонентов пищевых продуктов или напитков, которое в любом случае не было бы исчерпывающим. Однако специалист способен выбрать их на основе своих общих знаний и в соответствии с природой указанного продукта. Тем не менее, особенно 5 предпочтительны такие пищевые продукты, как замороженное блюдо или заправка, соус, масло с вкусоароматическими добавками, паста, снэк или печенье.

Количества, в которых соединение по изобретению может быть включено в различные вышеуказанные изделия или композиции, могут меняться в широком диапазоне значений. Эти величины зависят от природы изделия, которому необходимо придать вкус/аромат, 10 и от желаемого органолептического эффекта, а также от природы со-ингредиентов, используемых в данной основе, в том случае, если соединения по изобретению смешиваются с вкусовыми/ароматическими со-ингредиентами, растворителями или добавками, обычно применяемыми в этой области техники.

В случае вкусовой композиции типичные концентрации лежат в диапазоне от порядка

15 0,0001% до порядка 1% по массе, или еще больше, соединений по изобретению по отношению к массе потребительского товара, в который их включают. В тех случаях, когда эти соединения включаются в изделие, уже содержащее вкусоароматические добавки, могут также быть использованы более низкие концентрации, такие как от порядка 0,001% до порядка 0,5% по массе (процентное содержание представлено по 20 отношению к массе изделия).

Примеры

Изобретение теперь будет описано более подробно с помощью следующих примеров. Сокращения в этих примерах имеют общепринятые в этой области техники значения.

Пример 1

25 Получение исходных материалов

Следующие коммерчески доступные реагенты и растворители были приобретены у компании «Sigma-Aldrich», Германия - хлорид титана (IV), 1,0 М в дихлорметане («Sigma-Aldrich» №249866), трет-бутоксид титана (IV) («Aldrich» №462551), [(1-этоксициклопропил)-окси]триметилсилан («Aldrich» №332739). Бромид 3-этокси-3-оксопропилцинка («Aldrich» №498521); «Acros Organics», США; «Carlo-Erba», Франция и «Fluka», Швейцария. Перйодинан Десса-Мартина в виде 15%-ного раствора в дихлорметане приобретали у «Acros Organics», США («Acros» №333110500). Следующие соединения были получены от компании «Firmenich SA», Швейцария - (Z,Z)-3,6-нонадиенол (№967327, 95% чистота), 8-ноненаль (получен от компании «Novenal DIPG», №967415, разведение в циклогексане, промывка водой и затем перегонка, 94% чистота), (Z)-6-ноненаль (№925050, 95% чистота) и (E)-3-ноненаль (№57652, 99% чистота).

NMR-спектры получали с помощью прибора «Bruker NMR» с программным обеспечением «TopSpin 2.0» (s, синглет; d, дублет; t, триплет; m, мультиплет).

Для газовой хроматографии/масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом

40 (GC/EI-MS) анализы проводят на неполярных колонках, используя систему «Agilent 6890/5973 GC-MS» со сниффинг-портом, в следующих условиях: колонка: колонка HP1, 60 м, 0,32 мм I.D., толщина фазы - 1 мкм, газ-носитель: гелий, 5,0 мл/мин, термостат: 50°C, 5 мин изотермический режим, затем градиент от 3°C/мин до 120°C, затем градиент 5°C/мин до 250°C в течение 5 мин, и, наконец, градиент 15°C/мин до 300°C, с 45 последующим изотермическим режимом в течение 20 мин, параметры впрыска: отношение потоков 1/1, объем вносимой пробы 2,0 мкл, параметры регистрации: масс-спектры генерируют при 70 eV, режим сканирования (m/z: 30-550). Результаты GC-MS анализировались тремя экспертами, включая одного специалиста по вкусоароматическим

добавкам. Для полярной колонки анализы проводят с использованием системы «Agilent 6890/5973» в следующих условиях: колонка «SupelcoWax» (30 м, 0,25 мм I.D., толщина фазы - 0,25 мкм), газ-носитель: гелий, 0,7 мл/мин, термостат: 50°C, 5 мин изотермический режим, затем градиент 3°C/мин до 240°C в течение 15 мин, параметры впрыска:

- ⁵ отношение потоков 1/1, объем вводимой пробы 1,0 мкл, параметры регистрации: масс-спектры генерируют при 70 eV, режим сканирования (m/z: 30-550).

Пики GC-MS идентифицируют и интегрируют с помощью программного обеспечения «HP ChemStation».

Детекцию газовой хроматографии/пламенной ионизации (GC/FID) проводили на

- ¹⁰ Varian GC3800. Колонка представляла собой SPB-1 30 м, 0,25 мм I.D., толщина фазы - 0,25 мкм (Supelco). Режим терmostатирования: 70°C, 0,5 мин затем 70-200°C со скоростью 10°C/мин при постоянном давлении, равном 12 psi газообразного гелия. Температура инжектора была 250°C.

(Z,Z)-3,6-Нонадиеналь:

- ¹⁵ К раствору, содержащему 5,85 г (Z,Z)-3,6-нонадиенола (41,9 ммоль) в 60 мл дихлорметана добавляют 207 г раствора пербората натрия (1,76 экв.). Реакционную смесь перемешивают в течение 30 мин при 20°C, и затем выливают в 5%-ный раствор NaOH (500 мл). Смесь экстрагируют 3 раза диэтиловым эфиром, который промывают солевым раствором, водой, высушивают и выпаривают. Неочищенный ²⁰ продукт подвергают перегонке с помощью шарикового дефлегматора и получают 3,7 г бледно-желтого масла (выход 63,5%, 79% (Z,Z)-3,6-нонадиенала, также содержит (E,Z)-2,6-нонадиеналь).

(E)-7-ноненаль и (2)-7-ноненаль:

- Проводят реакцию между 10 г 8-ноненаля и 5 мг трихлорида моногидрата родия и ²⁵ 100 мкл метанола при 70°C в течение 6 часов. Смесь разбавляют 200 мл диэтилового эфира и промывают водой, высушивают и выпаривают. Неочищенный продукт перегоняют с помощью колонки Вигро при пониженном давлении (точка кипения 40°C/ 0,7 мм Hg) и получают 7,2 г (72%) смеси (Z)- и (E)-7-ноненаля в соотношении примерно 1/1 вместе с 8% оставшегося 8-ноненаля и некоторыми более тяжелыми ³⁰ неидентифицированными продуктами. 4,5 г смеси очищают на 300 г силикагеля, содержащего 4% нитрата серебра (элюируют 2,5%-ным этилацетатом в циклогексане) и получают 2,2 г (E)-7-ноненаля (чистота 95% в GC-FID, 98% (E), 2% (Z)) и 1,7 г (Z)-7-ноненаля (чистота 80% в GC-FID, 96% (Z), 4% (E), содержащего 17% оставшегося 8-ноненаля).

- ³⁵ Спектральные данные для (E)-7-ноненаля:

¹H NMR (8 в ppm, CDCl₃) 9,76 (t, J=1,9 Hz, 1H), 5,42-5,39 (m, 2H), 2,44-2,40 (m, 2H), 2,00-1,95 (m, 2H), 1,66-1,60 (m, 5H), 1,40-1,28 (m, 4H).

- ⁴⁰ ¹³C NMR: 202,9 (d, C(1)), 131,2 (d, C(7)), 125,0 (d, C(8)), 43,9 (t, C(2)), 32,3 (t, C(6)), 29,3,28,7 (2t, C(4,5)), 22,0 (t, C(3)), 17,9 (q, C(9)).

EI-MS, m/z (относит, интенсивность): 140(0,4), 122(17), 107(10), 98(23), 93(23), 83(22), 81(35), 79(27), 67(37), 55(100), 41(57), 39(31).

Спектральные данные для (2)-7-ноненаля:

- ⁴⁵ ¹H NMR (5 в ppm, CDCl₃) 9,76 (t, J=1,9 Hz, 1H), 5,48-5,40 (m, 1H), 5,40-5,33 (m, 1H), 2,44-2,41 (m, 2H), 2,06-2,02 (m, 2H), 1,67-1,61 (m, 2H), 1,61-1,58 (m, 3H), 1,41-1,31 (m, 4H).

¹³C NMR 202,8 (d, C(1)), 130,4 (d, C(7)), 124,0 (d, C(8)), 43,9 (t, C(2)), 29,2, 28,8 (2t, C(4,5)), 26,6 (t, C(6)), 22,0 (t, C(3)), 12,8 (q, C(9)).

EI-MS, m/z (относит. интенсивность): 140(0,4), 122(20), 107(12), 98(24), 93(29), 83(25), 81(41), 79(32), 67(44), 55(100), 41(71), 39(37).

(E)-6-ноненаль:

Реакцию между 8 г (2)-6-ноненала и 0,25 г нитрата алюминия проводят в течение 6-ти часов при 130°C. Смесь перегоняют на колонке Вигро (точка кипения 30°C/0,03 мм Hg) и получают 4,73 г (59%) смеси (E)- и (Z)-6-ноненала в отношении 65/35. Очистку на AgNO₃-SiO₂ проводят в тех же условиях, как были описаны выше, получая 1,2 г (E)-6-ноненала (чистота 98% в GC-FID, приблизительно 1% (Z)).

¹⁰ ¹H NMR (5 в ppm, CDCl₃): 9,76 (t, J=1,9 Hz, 1H), 5,50-5,33 (m, 2H), 2,42 (dt, J=7,2, 1,9 Hz, 2H), 2,03-1,96 (m, 4H), 1,68-1,60 (m, 2H), 1,43-1,36 (m, 2H), 0,96 (t, J=7,5 Hz, 3H).

¹³C NMR: 202,8 (d, C(1)), 132,6 (d, C(7)), 128,4 (d, C(6)), 43,8 (t, C(2)), 32,2 (t, C(5)), 29,1 (t, C(4)), 25,6 (t, C(8)), 21,6 (t, C(3)), 13,9 (q, C(9)).

¹⁵ EI-MS, m/z (относит. интенсивность): 140(0,2), 122(20), 107(7), 93(25), 83(23), 81(48), 79(22), 67(51), 55(69), 54(46), 41(100), 39(35).

(E)-4-ноненаль:

1 г (E)-4-ноненола разбавляют в 10 мл CH₂Cl₂. В течение 2-х часов добавляют 35 г раствора периодинана Десса-Мартина. Реакционную смесь перемешивают в течение дополнительных 2-х часов при 20°C, и затем выливают в 50 мл холодного 5%-ного ²⁰ NaOH. Смесь экстрагируют 3 раза в диэтилэфире, который промывают солевым раствором, водой, высушивают и выпаривают. Неочищенный продукт подвергают перегонке с шариковым дефлегматором и получают 0,64 г бледно-желтого масла (65% выход, чистота 91% в GC-FID, 99% (E), 1% (Z)).

²⁵ ¹H NMR (5 в ppm, CDCl₃): 9,76 (t, J=1,8 Hz, 1H), 5,51-5,36 (m, 2H), 2,51-2,47 (m, 2H), 2,36-2,30 (m, 2H), 2,00-1,96 (m, 2H), 1,37-1,25 (m, 4H), 0,88 (t, J=7,2 Hz, 3H).

¹³C NMR: 202,4 (d, C(1)), 132,1 (d, C(5)), 127,6 (d, C(4)), 43,6 (t, C(2)), 32,2 (t, C(6)), 31,6 (t, C(7)), 25,2 (t, C(3)), 22,2 (t, C(8)), 13,9 (q, C(9)).

³⁰ EI-MS, m/z (относит. интенсивность): 140(0,4), 122(11), 98(22), 97(21), 96(34), 84(88), 83(58), 81(40), 79(22), 69(36), 67(49), 55(84), 54(50), 41(100), 39(38).

Пример 2

Синтез γ -лактонов по изобретению

При получении лактонов используют следующую общую методику. Альдегиды, применяемые в каждой из реакций, определены ниже.

³⁵ [(1-этоксициклогексил)-окси]-триметилсилан (2,2 экв.) добавляют в течение 25 мин к раствору тетрахлорида титана (2 экв.). После 5-минутного перемешивания при 20°C появляется темно-красное окрашивание. Добавляют трет-бутилоксид титана (IV) (1 экв.) и перемешивают реакционную смесь в течение 1-го часа. Затем, с помощью поршневого насоса в течение 3-х часов вносят альдегид (1 экв.), добавляя его медленно и с постоянной скоростью. Реакционную смесь перемешивают в течение 1-го дополнительного часа, затем выливают на лед с некоторым количеством 5%-ного NaHCO₃, экстрагируют два раза дихлорметаном, высушивают и выпаривают.

Неочищенный продукт представляет собой сложный 4-гидроксиэтиловый эфир, который превращается в лактон в GC-инжекторе. Неочищенный сложный гидроксиэфир ⁴⁵ разбавляют примерно до 0,1 М в метаноле/5% NaOH 1/1 и реакционную смесь перемешивают в течение ночи. Метанол выпаривают и водную фазу промывают эфиром, закисляют до pH 1 с помощью 5%-ного KHSO₄ и, наконец, экстрагируют три раза диэтиловым эфиром. Полученные таким способом лактоны очищают перегонкой при

пониженном давлении или с помощью флэш-хроматографии.

Все приведенные ниже лактоны состояли из рацемических смесей.

(Z)-9-додецен-4-олид

Из 5,6 г (40 ммоль) (Z)-6-ноненаля. Очищен перегонкой на колонке Вигро: точка

5 кипения 77°C/0,018 мм Hg. Выход: 38%, 99% в GC-FID, 94% (Z) и 6% (E).

¹H NMR (8 в ppm, CDCl₃) 5,41-5,27 (m, 2H), 4,52-4,45 (m, 1H), 2,55-2,51 (m, 2H), 2,36-2,28 (m, 1H), 2,07-1,99 (m, 4H), 1,90-1,80 (m, 1H), 1,78-1,70 (m, 1H), 1,64-1,56 (m, 1H), 1,52-1,45 (m, 1H), 1,44-1,35 (m, 3H), 0,96 (t, J=7,6 Hz, 3H).

EI-MS, m/z (относит, интенсивность): 196(7), 136(53), 123(21), 121(22), 109(18), 107(16),
10 95(38), 85(58), 81(78), 68(92), 67(100), 55(47), 41(56).

11-додецен-4-олид

Из 5,6 г 8-ноненаля (40 ммоль). Очищен перегонкой на колонке Вигро: точка кипения 93°C/0,026 мм Hg. Выход: 77%, 95% в GC-FID.

15 ¹H NMR (5 в ppm, CDCl₃) 5,85-5,75 (m, 1H-C(11)), 4,99 (dd, J=17,1, 1,7 Hz, 1H-C(12)), 4,93 (dd, J=10,2, 1,3 Hz, 1H-C(12)), 4,52-4,45 (m, 1H-C(4)), 2,55-2,51 (m, 2H), 2,36-2,28(m, 1H-C(3)), 2,07-2,01 (m, 2H-C(9)), 1,90-1,80 (m, 1H), 1,77-1,69(m, 1H), 1,65-1,55(m, 1H), 1,50-1,43(m, 1H), 1,41-1,30 (m, 7H).

20 EI-MS, m/z (относит, интенсивность): 196(0,1), 136(22), 95(28), 85(100), 81(40), 68(52), 67(51), 55(72), 54(61), 41(88), 39(47).

(E,Z)-5,9-додекадиен-4-олид

Из 4,98 г (36 ммоль) (E,Z)-2,6-нонадиеналя. Очищен перегонкой на колонке Вигро: точка кипения 94°C/0,027 мм Hg. Выход: 36%, 98% в GC-FID.

25 ¹H NMR (8 в ppm, CDCl₃): 5,85-5,78 (m, 1H-C(6)), 5,52 (dd, J=15,3, 7,1 Hz, 1H-C(5)), 5,43-5,37 (m, 1H-C(10)), 5,33-5,27 (m, 1H-C(9)), 4,90 (dd, J=7,3, 7,1 Hz, 1H-C(4)), 2,56-2,51 (m, 2H), 2,43-2,33 (m, 1H), 2,16-2,09 (m, 4H), 2,06-1,99 (m, 2H), 1,98-1,93 (m, 1H), 0,96 (t, J=7,6 Hz, 3H-C(12)).

30 EI-MS, m/z (относит, интенсивность): 194 (0,1), 126(30), 84(17), 81(36), 79(19), 69(37), 68(31), 67(27), 55(21), 53(16), 41(100), 39(32).

(E)-6-додецен-4-олид

Из 1,0 г (7,1 ммоль) (E)-3-ноненаля. Очищен перегонкой с помощью шарикового дефлегматора. Выход: 42%, 90% в GC-FID.

35 ¹H NMR (8 в ppm, CDCl₃) 5,61-5,53 (m, 1H-C(7)), 5,41-5,33 (m, 1H-C(6)), 4,56-4,49 (m, 1H-C(4)), 2,55-2,51 (m, 2H), 2,48-2,24 (m, 3H), 2,04-1,98 (m, 2H), 1,97-1,87 (m, 1H), 1,39-1,21 (m, 6H), 0,88 (t, J=6,9 Hz, 3H).

40 EI-MS, m/z (относит, интенсивность): 196(1), 136(1), 96(3), 85(100), 57(7), 55(8), 41(15), 39(8).

(E)-5-додепен-4-олид

45 Из 5,0 г (36 ммоль) (E)-2-ноненаля. Очищен перегонкой на колонке Вигро: точка кипения 65°C/0,027 мм Hg. Выход: 37%, 93% в GC-FID.

¹H NMR (8 в ppm, CDCl₃) 5,85-5,77 (m, 1H-C(6)), 5,52-5,46 (ddt, J=14,8, 7,1, 1,7 Hz, 1H-C(5)), 4,89 (dd, J=7,3, 7,1 Hz, 1H-C(4)), 2,56-2,51 (m, 2H), 2,41-2,33 (m, 1H), 2,09-2,03 (m, 2H), 2,02-1,93 (m, 1H), 1,42-1,35 (m, 2H), 1,33-1,25 (m, 6H), 0,88 (t, J=6,9 Hz, 3H).

45 EI-MS, m/z (относит, интенсивность): 196(1), 153(6), 136(10), 125(14), 111(100), 98(19), 85(19), 81(24), 67(19), 55(28), 41(28).

(E)-10-додецен-4-олид

Из 1,55 г (11 ммоль) (E)-7-ноненаля. Очищен перегонкой на колонке Вигро: точка

кипения 78°C/0,019 мм Hg. Выход: 41%, 91% в GC-FID, <2% (Z).

¹H NMR (8 в ppm, CDCl₃) 5,45-5,38 (m, 2H), 4,52-4,45 (m, 1H), 2,56-2,51 (m, 2H), 2,36-2,28 (m, 1H), 2,00-1,94 (m, 2H), 1,90-1,80 (m, 1H), 1,77-1,68 (m, 1H), 1,65-1,63 (m, 3H), 1,62-1,55 (m, 1H), 1,51-1,41 (m, 1H), 1,38-1,31 (m, 5H).

⁵ EI-MS, m/z (относит, интенсивность): 196(5), 178(2), 167(2), 154(6), 136(42), 123(15), 109(17), 95(37), 85(66), 81(67), 68(100), 67(72), 55(79), 54(44), 41(44), 39(23).

(Z)-10-додецен-4-олид

¹⁰ Из 1,55 г (11 ммоль) (Z)-7-ноненаля. Очищен перегонкой на колонке Вигро: точка кипения 74°C/0,014 мм Hg. Выход: 25%, 91% в GC-FID, <4% (E).

¹H NMR (5 в ppm, CDCl₃): 5,48-5,33(m, 2H), 4,52-4,45 (m, 1H), 2,55-2,51 (m, 2H), 2,36-2,28 (m, 1H), 2,07-2,01 (m, 2H), 1,90-1,80 (m, 1H), 1,78-1,70 (m, 1H), 1,65-1,62 (m, 1H), 1,62-1,59 (m, 3H), 1,52-1,42 (m, 1H), 1,41-1,32 (m, 7H).

EI-MS, m/z (относит, интенсивность): 196(3), 178(2), 167(2), 154(5), 153(5), 136(36), 123 (13), 109(16), 95(34), 85(62), 81(64), 68(100); 67(72), 55(73), 54(46), 41(48), 39(24).

(E)-9-додецен-4-олид

Из 1,13 г (7,3 ммоль) (E)-6-ноненаля. Очищен микроперегонкой (без колонки Вигро): точка кипения 72°C/0,024 мм Hg. Выход: 26%, 91% в GC-FID, <1% (Z).

²⁰ ¹H NMR (5 в ppm, CDCl₃): 5,49-5,33 (m, 2H), 4,52-4,45 (m, 1H), 2,55-2,51 (m, 2H), 2,37-2,28 (m, 1H), 2,03-1,96 (m, 4H), 1,90-1,80 (m, 1H), 1,78-1,70 (m, 1H), 1,68-1,55 (m, 1H), 1,50-1,43 (m, 1H), 1,43-1,36 (m, 3H), 0,96 (t, J=7,4 Hz, 3H).

EI-MS, m/z (относит, интенсивность): 196(5), 178(2), 167(2), 154(5), 109(14), 107(14), 95 (33), 85(51), 81(70), 68(96). 67(100), 55(53), 54(32), 41(75), 39(24).

(E)-7-додецен-4-олид

Из 0,6 г (11 ммоль) (E)-4-ноненаля. Очищен перегонкой на колонке Вигро: точка кипения 78°C/0,019 мм Hg. Выход: 41%, 91% в GC-FID, приблизительно 1% (Z).

²⁵ ¹H NMR (5 в ppm, CDCl₃): 5,50-5,34 (m, 2H), 4,53-4,46 (m, 1H), 2,55-2,51 (m, 2H), 2,36-2,28 (m, 1H), 2,21-2,06 (m, 2H), 2,01-1,96 (m, 2H), 1,91-1,77 (m, 2H), 1,69-1,60 (m, 1H), 1,37-1,25 (m, 4H), 0,89 (t, J=7,1 Hz, 3H).

EI-MS, m/z (относит, интенсивность): 196(2), 136(5), 121(4), 111(9), 96(100), 85(43), 81 (61), 67(40), 55(37), 54(48), 41(31), 39(13).

Пример 3

Получение и оценка соединений во вкусе сливочного масла

³⁵ Для целей следующих примеров приведенные в таблице концентрации ингредиентов обозначают части по массе ингредиента (ppm) по отношению к массе оцениваемого конечного продукта, не зависимо от того, представляет ли этот продукт собой раствор, или готовый к употреблению пищевой продукт.

Следующие лактоны были протестиированы в заявке.

⁴⁰

Таблица 1
Соединение
(Z)-9-додецен-4-олид («соединение 1»)
11-додецен-4-олид («соединение 2»)
(E,Z)-5,9-додекадиен-4-олид («соединение 3»)
⁴⁵ (E)-5-додецен-4-олид («соединение 4»)
(E)-10-додецен-4-олид («соединение 5»)
(Z)-10-додецен-4-олид («соединение 6»)
(E)-9-додецен-4-олид («соединение 7»)
(E)-7-додецен-4-олид («соединение 8»)

К водному раствору, содержащему 10 ppm коммерчески доступного лактонного ключа, добавляли каждое из перечисленных выше соединений лактона, в указанных пропорциях. Ниже приведены полученные вкусовые образцы, обозначенные от В до Е (образец А представляет собой контроль):

5

Таблица 2

Ингредиент	A	B	C	D
Лактонный ключ	10	10	10	10
Соединение 1		5		
Соединение 4			5	
Соединение 7				5

10

(1) лактонный ключ, 706409 02709N; происхождение: «Firmenich SA», Женева, Швейцария

15

Полученные таким способом растворы затем оценивали в слепом тесте группой, состоящей по меньшей мере из 8-ми экспертов, специалистов по вкусоароматическим добавкам, которых попросили описать вкус каждого образца. Результаты представлены в следующей таблице:

20

Таблица 3

Образец	Описание вкуса
В	Более молочный, сливочный, молочный, круглый
С	Зеленый, растительный, с привкусом семян, сливочный
Д	Более молочный, сливочный, молочный, круглый, устойчивый

Пример 4

Получение и оценка соединений в легко намазывающихся маргаринах

25

Маргарин с натуральным вкусом, содержащий 60% (по масс.) жировой фазы и 40% (по масс.) водной фазы, получали в соответствии со стандартной практикой. К жировой фазе, включающей 75% (по масс.) рапсового масла и 25% (по масс.) переэтерифицированной жировой смеси (ex Danisco), добавляли бета-каротин и 0,3% (по масс.) эмульгатора R-T PEL/B-K от компании Dimodan® (ex Danisco). К водной фазе добавляли 0,5% (по масс.) соли. Из 2-х фаз готовили эмульсию при 50°C. Затем эмульсию охлаждали в серии охладительных секций и кристаллизовали в соответствии со стандартными способами.

30

35

Маргарину придавали вкус путем включения при перемешивании выбранного количества соединения лактона для получения приведенных ниже образцов А-I. Продукт затем хранили при 4°C по меньшей мере в течение 24 часов перед оценкой. Количества представлены в приведенной ниже таблице:

40

Таблица 4

Образец	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Соединение 1		40							
Соединение 2			40						
Соединение 3				40					
Соединение 4					40				
Соединение 5						60			
Соединение 6							40		
Соединение 7								40	
Соединение 8									60

45

Образцы маргарина с вкусоароматическими добавками затем оценивали группой, состоящей по меньшей мере из 8 экспертов, специалистов по вкусоароматическим добавкам, в 2-х сессиях слепого тестирования, в которых сравнивали образцы В-I с

контрольным образцом А.

Результаты представлены в следующей таблице:

Таблица 5	
Образец	Вкус
B	Сливочный, масляный, привкус лактона, персиковый, жирный
C	Восковый, свечной, привкус пыли
D	Зеленый, лиственый, фруктовый, жирный, сливочный, сладкий
E	Персиковый, фруктовый, зеленый, привкус картона
F	Более сливочный, масляный
G	Свечной, восковый, зеленый, синтетический
H	Зеленый, животный привкус
I	Фруктовый, персиковый, восковый, привкус картона

Продукт В был особенно оценен специалистами по вкусоароматическим добавкам в связи с его сливочным, масляным, жирным вкусом.

Пример 5

Получение и оценка соединений в маргаринах с вкусоароматическими добавками

Маргариновой основе, полученной по примеру 4, придавали вкус путем включения при перемешивании вкуса сливочного масла (706409 02714T; происхождение: «Firmenich SA», Женева, Швейцария). Маргарин с вкусоароматической добавкой затем хранили при 4°C в течение минимум 24-х часов. Соединения лактона затем замешивали в маргарин со вкусоароматической добавкой для получения представленных ниже образцов А-Д. Затем образцы хранили при 4°C в течение минимум 24-х часов. Количество представлены в следующей таблице:

Таблица 6		A	B	C	D
Ингредиент		A	B	C	D
Вкус сливочного масла	30	30	30	30	
Соединение 1		20			
Соединение 2			80		
Соединение 5					20

Затем образцы оценивали в слепом тесте группой, состоявшей по меньшей мере из 8 экспертов, специалистов по вкусоароматическим добавкам, и сравнивали с контрольным образцом, который содержал только вкус сливочного масла (образец А).

Результаты представлены в следующей таблице:

Таблица 7		Вкус
Образец		Вкус
B		Более масляный, более сливочный, в большей степени оставляющий вкусовое ощущение, более молочный, молочный
C		Свечной, восковый, зеленый, долго сохраняющийся
D		В большей степени оставляющий вкусовое ощущение, долго сохраняющийся, более масляный, более жирный

Продукты В и D были особенно оценены специалистами по вкусоароматическим добавкам в связи с их сливочным, масляным, жирным вкусом.

Формула изобретения

1. Применение соединения, выбранного из группы, состоящей из 9-додецен-4-олида, 10-додецен-4-олида, 5-додецен-4-олида, 5,9-додекадиен-4-олида, и их смесей для привнесения или усиления масляного или сливочного вкуса/аромата или ноты во вкусовой/ароматической композиции или в пищевом продукте.

2. Применение по п. 1, в котором соединение применяют в комбинации с основой

пищевого продукта.

3. Применение по п. 2, в котором основа пищевого продукта представляет собой замороженное блюдо или заправку, соус, масло со вкусоароматическими добавками, пасту, снэк или печенье.

5

10

15

20

25

30

35

40

45