



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 D 307/60

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

PATENT A5

11

643 837

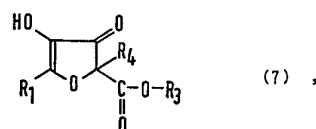
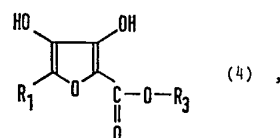
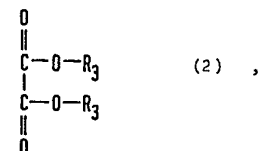
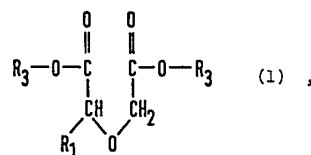
21	Gesuchsnummer:	3037/83	73	Inhaber:	Polak's Frutal Works B.V., Amersfoort (NL)
62	Teilgesuch von:	3363/78			
22	Anmeldungsdatum:	29.03.1978			
30	Priorität(en):	31.03.1977 GB 13636/77 20.12.1977 GB 52936/77	72	Erfinder:	Amnon Mordechai Cohen, Amersfoort (NL)
24	Patent erteilt:	29.06.1984			
45	Patentschrift veröffentlicht:	29.06.1984	74	Vertreter:	Brühwiler & Co., Zürich

2-Carbalkoxy-3,4-dihydroxy-5-alkylfurane und 2-Carbalkoxy-4-hydroxy-2,5-dialkyl-3-oxo-2H-furane.

2-Carbalkoxy-3,4-dihydroxy-5-alkylfurane der Formel 4 werden hergestellt, indem man einen Dialkyl- α -alkyldiglykolsauren Ester der Formel 1 in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels mit einem oxalsauren Diester der Formel 2 kondensiert und ansäuert.

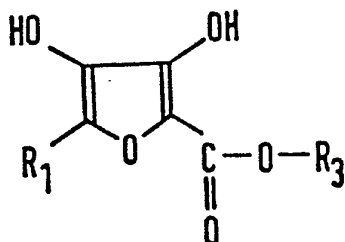
Entsprechende 2-Carbalkoxy-4-hydroxy-2,5-dialkyl-3-oxo-2H-furane werden hergestellt, indem man einen Dialkyl- α -alkyldiglykolsauren Ester der Formel 1 in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels mit einem oxalsauren Diester der Formel 2 kondensiert und die erhaltene Verbindung mit einem Alkylhalogenid alkyltiert. Die Substituenten in den Formeln 1, 2 und 4 haben die im Patentanspruch 3 angegebenen Bedeutungen.

Die Verbindungen der Formeln 4 und 7 dienen zur Herstellung von Furanderivaten, die in der Aromatechnik von Interesse sind; sie lassen sich aber auch selber in Aromakompositionen verwenden.



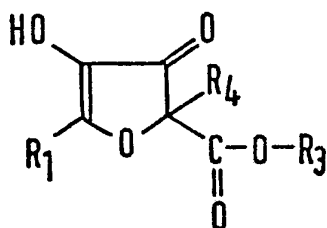
PATENTANSPRÜCHE

1. 2-Carbalkoxy-3,4-dihydroxy-5-alkylfuran der Formel 4



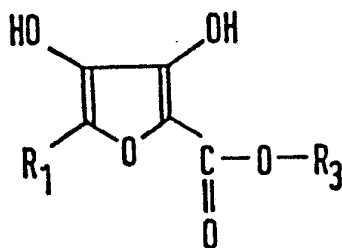
in der R₁ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R₃ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

2. 2-Carbalkoxy-4-Hydroxy-2,5-dialkyl-3-oxo-2H-furan der Formel 7

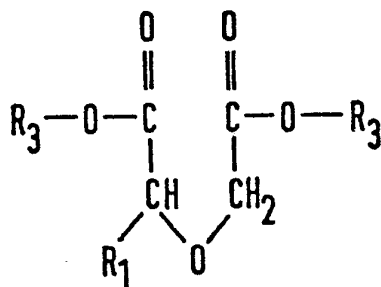


in der R₁ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R₃ und R₄ unabhängig je eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

3. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel 4 nach Anspruch 1



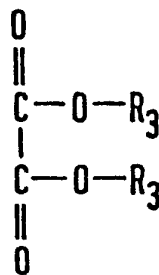
in der R₁ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R₃ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man einen dialkyl- α -alkyldiglykolsauren Ester der Formel 1



in der R₁ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R₃ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels mit einem oxalsauren Diester der Formel 2

5

(4) 10

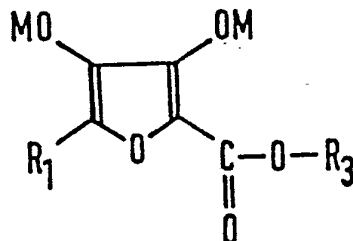


(2)

in der R₃ die angegebene Bedeutung hat, zu einer Verbindung der Formel 3

15

20



(3)

(7) in der M ein Alkalimetallion bedeutet, kondensiert und zur 2,3,4-Dihydroxyform ansäuert.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kondensationsmittel ein Alkalimetallalkoxyd und/oder Alkalimetallhydrid verwendet.

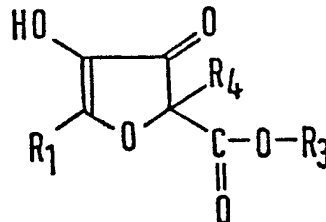
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die α -Alkylgruppe aus einer Methyl-, Äthyl- oder Hexylgruppe besteht.

6. Verfahren zur Herstellung von 2-Carbalkoxy-4-Hydroxy-2,5-dialkyl-3-oxo-2H-furanen der Formel 7

35

(4)

40

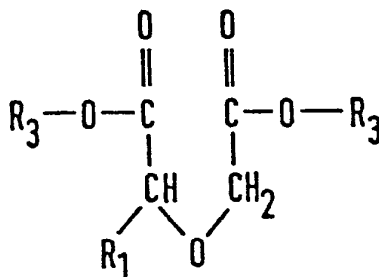


(7)

in der R₁ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R₃ und R₄ unabhängig je eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man einen dialkyl- α -alkyldiglykolsauren Ester der Formel 1

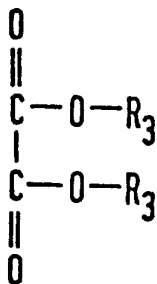
(1)

55

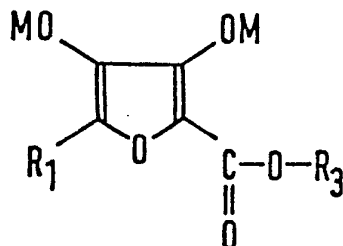


(1)

in der R₁ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R₃ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels mit einem oxalsauren Diester der Formel 2



in der R_3 die angegebene Bedeutung hat, zu einer Verbindung der Formel 3



in der M ein Alkalimetallion bedeutet, kondensiert und die die erhaltene Verbindung der Formel 3 mit einem Alkylhalogenid R_4X , in dem R_4 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, zu einer Verbindung der Formel 7 alkylt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kondensationsmittel Alkalimetallalkoxyd und/oder Alkalimetallhydrid verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man den Alkylierungsschritt in Gegenwart einer organischen Flüssigkeit durchführt, welche aus einer oder mehreren der folgenden Verbindungen besteht:

a) Dimethylformamid, b) Dimethylsulfoxyd, c) eine Mischung von inerten organischen, mindestens 10% von a) oder b) enthaltenden, Flüssigkeiten und d) ein Alkohol.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hälfte des alkalischen Kondensationsmittels vor dem Alkylierungsschritt ansäuert.

10. Aromakomposition, enthaltend ein 2-Carbalkoxy-3,4-dihydroxy-5-alkylfuran der Formel 4 nach Anspruch 1.

11. Aromakomposition, enthaltend ein 2-Carbalkoxy-4-hydroxy-2,5-dialkyl-3-oxo-2H-furan der Formel 7 nach Anspruch 2.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 2-Carbalkoxy-3,4-Dihydroxy-5-alkylfurane und 2-Carbalkoxy-4-hydroxy-2,5-dialkyl-3-oxo-2H-furane sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Die neuen Verbindungen können zur Herstellung von 4-Hydroxy-5-alkyl-3-oxo-2H-furanen und 4-Hydroxy-2,5-dialkyl-3-oxo-2H-furanen der Formel 1A (siehe das Formelblatt) oder tautomeren Formen derselben, in der R_1 eine Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen ist und R_2 Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen darstellt, verwendet werden.

In den letzten Jahren haben Furanderivate des obigen Typs besonders die Aufmerksamkeit von Forschern die an dem Gebiet der Aromatechnik interessiert sind, auf sich gezogen. Aus einer Literaturübersicht geht hervor, dass diese Verbindungen in einem sehr breiten Anwendungsbereich auf dem Gebiet von Nahrungsmitteln und Getränken geeignet sind. So wird z.B. in der US Patentschrift 3 647 825 erwähnt, dass 4-Hydroxy-5-methyl-3-oxo-2H-furan mit

- günstigen Resultaten Brot, Keks, Süßigkeiten, Schokolade, Fleisch und konserviertem Fleisch, Milchprodukten, konservierten aus Eiern hergestellten Nahrungsmitteln, frischem und geräuchertem Fisch und Gemüse, sowie Pulversuppenkonzentraten, getrockneten Früchten und Nüssen, Büchsenobst, nicht-alkoholischen Getränken, Likör, Wein, Whisky, Instantkaffee aber auch Zigarren und Zigaretten, Kaugummi und oralen hygienischen Präparaten, wie Zahnpaste, Mundwasser und Mundwasserkonzentraten, zugegeben wird. In der US Patentschrift 3 887 589 wird die Anwendung von 2,5-Diäthyl-4-hydroxy-3-oxo-2H-furan in Backereiprodukten beschrieben, um diesen Produkten einen besseren Geschmack zu geben und um sie einen frischeren Eindruck machen zu lassen. In der US Patentschrift 3 576 014 wird die Anwendung von 4-Hydroxy-2-methyl-5-äthyl-3-oxo-2H-furan und 4-Hydroxy-2-äthyl-5-methyl-3-oxo-2H-furan als Himbeer- oder Stachelbeearoma beschrieben. In der US Patentschrift 3 709 697 werden 4-Hydroxy-2-methyl-5-äthyl-3-oxo-2H-furan und 4-Hydroxy-2,5-diäthyl-3-oxo-2H-furan als Zusätze zum Erteilen oder Verstärken eines Fleischaromas beschrieben.

Es sind viele Synthesen zur Herstellung von Furanen des oben erwähnten Typs vorgeschlagen worden. All diese Methoden sind jedoch entweder nicht wirtschaftliche in vielen Schritten durchzuführende Laboratoriumsmethoden, die nicht mit günstigen Ergebnissen zur Herstellung der Verbindungen in technischem Massstab angewendet werden können, oder es werden darin sehr teure Naturprodukte, wie Rhamnose (siehe Proc. Am. Soc. Brewing Chemists 84 [1963]) angewendet, die nur in kleinen ungenügenden Mengen unvorhersagbarer Qualität erhalten werden können und die daher keine geeigneten Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Furane in technischem Massstab sind. Für Techniken, die bisher zur Herstellung dieser Verbindungen vorgeschlagen wurden, kann auf J. Org. Chem. 31, 2391-4 (1966), J. Org. Chem. 38, 123-125 (1973) und die US Patentschriften 3 709 697; 3 647 825; 3 887 589; 3 576 014; 3 694 466; 3 651 097; 3 853 918; 3 629 292 und 3 629 293; die britische Patentschrift 1 440 270 und die Schweizer Patentschrift 565 168 verwiesen werden.

Es wurde gefunden, dass Furanderivate der oben erwähnten Klasse in technisch sehr einfacher und wirtschaftlicher Weise hergestellt werden können.

Dabei können die neuen 2-Carbalkoxy-3,4-Dihydroxy-5-alkylfurane der Formel 4 (siehe Formelblatt) und 2-Carbalkoxy-4-hydroxy-2,5-dialkyl-3-oxo-2H-furane der Formel 7 (siehe Formelblatt) als Zwischenprodukte eingesetzt werden. Sie werden nach den in den Patentansprüchen 3 und 6 angegebenen Verfahren hergestellt.

Das neue Verfahren zur Herstellung der oben erwähnten Furanderivate der Formel 1A umfasst die nachstehenden Schritte:

- Kondensation eines dialkyl- α -alkyldiglykolsäuren Esters mit einem oxalsäuren Diester in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels zur Herstellung des Di-Salzes, vorzugsweise des Dinatriumsalzes von 2-Carbalkoxy-3,4-dihydroxy-5-alkylfuran;
- Hydrolyse der Carbalkoxygruppe des Di-Salzes;
- Decarboxylierung des hydrolysierten Produkts; und
- Gewinnung von 4-Hydroxy-5-alkyl-3-oxo-2H-furan.

Das Di-Salz von 2-Carbalkoxy-3,4-dihydroxy-5-alkylfuran kann gegebenenfalls zu einem 2,5-Dialkylhomolog alkylt werden, indem man es vor der Hydrolysestufe mit einem niederen Alkylhalogenid alkylt.

Das neue Verfahren wird schematisch an Hand der Reaktionsschemen in der Zeichnung wiedergegeben, worin R_1 die oben wiedergegebene Bedeutung hat, R_3 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R_4 eine Al-

kylgruppe darstellt, die der Umschreibung der oben durch R_2 dargestellten Alkylgruppe entspricht, M ein Alkalimetallion und X ein Halogen ist.

Die Ausgangsmaterialien der Formeln 1 und 2 sind Verbindungen, die sich leicht herstellen lassen. Die Verbindung der Formel 1 ist ein dialkyl- α -alkyldiglykolsaurer Ester. Dieser kann durch Reaktion eines Alkylhalogenacetats (Brom- oder Chlor-) mit einem Alkylester einer α -Hydroxycarbonsäure hergestellt werden. Diese Synthese wird von A. Solladie-Cavallo und P. Vieles in Bull. Soc. Chim. France, 1967, Seiten 517 ff. beschrieben. Die Diäthyl- und Dimethylester werden bevorzugt. Dialkylloxalate der Formel 2 sind billige, wirtschaftlich verfügbare Verbindungen. Die Diäthyl- und Dimethylester sind sehr üblich, und es empfiehlt sich daher, diese in der Reaktion zu verwenden. Es können jedoch auch andere niedere Alkylester mit gleich guten Resultaten verwendet werden.

Die Reaktion zwischen dem α -alkyldiglykolsauren Diester und dem Dialkylloxalat ergibt Di-Alkalimetallsalz, bevorzugt das Dinatriumsalz von 2-Carbalkoxy-3,4-dihydroxy-5-alkylfuran der Formel 3. Die Reaktion wird in der Regel in einem inerten Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels, vorzugsweise eines Alkalimetallalkoxyds, hergeleitet von einem Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder einem Alkalimetallhydrid, durchgeführt. Es können Kondensationsmittel verwendet werden, die auf jedem der Alkalimetalle, z.B. Lithium, Kalium und Natrium basieren. Die vorzugsweise verwendeten alkalischen Kondensationsmittel sind Natriummethoxyd, Natriumäthoxyd und Natriumhydrid. Einige der Zwischenprodukte der Reaktion werden manchmal hiernach als Natriumsalze angegeben. Es wird bemerkt, dass diese Verbindungen ebenso wie andere Alkalimetallsalze sein können.

Mit einem inerten Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel wird eine organische Flüssigkeit gemeint, die an sich nicht an der Reaktion beteiligt ist oder die nicht in irgendeiner Weise mit den weiteren Reaktionskomponenten reagieren kann. Das Verdünnungsmittel kann polar oder nicht-polar sein. Man kann daher organische Flüssigkeiten, wie z.B. aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd, Äther und Nitrile, verwenden. Die Wahl des Verdünnungsmittels kann die Temperatur, bei der die Reaktion durchgeführt wird, beeinflussen, aber die Bedingungen, die für jedes besondere Verdünnungsmittel notwendig sind, lassen sich leicht versuchsweise feststellen.

Beim Durchführen des Reaktionsschemas A werden bevorzugt äquimolare Mengen des Dialkyl- α -alkyldiglykolsäureesters der Formel 1 und des Dialkylloxalats der Formel 2 einer Lösung oder Suspension von 2 Äquivalenten des alkalischen Kondensationsmittels in dem inerten Verdünnungsmittel bei niedriger Temperatur zugegeben. Die Reaktion fängt praktisch sofort beim Kontakt der Reaktionskomponenten der Formeln 1 und 2 an. Es empfiehlt sich, den durch die Kondensationsreaktion gebildeten Alkohol, je nachdem die Reaktion fortschreitet zu entfernen, weil dadurch gefördert wird, dass die Reaktion völlig zu Ende läuft und dadurch zu besseren Ausbeuten führt. Dies ist nicht kritisch für die Bildung des Zwischenprodukts, des Dinatriumsalzes von 2-Carbalkoxy-3,4-dihydroxy-5-alkylfuran. Wenn die Reaktion beendet ist, kann das Dinatriumsalz als solches gewonnen werden, erfindungsgemäss wird es zu seiner 3,4-Dihydroxyform der Formel 4 angesäuert und gewonnen. Das Dinatriumsalz kann aber auch sofort den Hydrolyse- und Decarboxylierungsstufen unterzogen werden, damit es zu 4-Hydroxy-5-alkyl-3-oxo-2H-furan umgesetzt wird, oder es kann in dem Reaktionsschema B ohne

irgendwelche Isolierung von Zwischenprodukten eingesetzt werden.

Beim Durchführen des Reaktionsschemas B, worin das Zwischenprodukt der Formel 3 unter Bildung eines 2,5-dialkylsubstituierten Produkts alkyliert wird, können die gleichen Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel wie in dem Reaktionsschema A verwendet werden, aber es wird bevorzugt ein dipolares, aprotisches Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel verwendet. Die Reaktion verläuft schneller in Gegenwart eines solchen Lösungsmittels. Bevorzugt werden Dimethylsulfoxyd, Dimethylformamid oder eine Mischung von wenigstens etwa 10 Gew.-% oder mehr einer dieser Verbindungen in Toluol oder in einer anderen polaren oder apolaren organischen Flüssigkeit.

Vor der Durchführung der Alkylierung wird zweckmässig das Dinatriumsalz zum Mononatriumsalz umgesetzt, indem man der Reaktionsmischung die errechnete Menge einer wasserfreien organischen Säure oder einer Mineralsäure zugebt. Es hat sich gezeigt, dass das Mononatriumsalz sich besser im organischen Reaktionsmedium löst und dass die Alkylierungsreaktion schneller und selektiver verläuft, wenn sie mit diesem Salz statt mit dem Dinatriumsalz durchgeführt wird.

Die Alkylierungsreaktion wird in der Regel unter Verwendung einer äquimolaren Menge, bezogen auf die Verbindung der Formel 3, eines Alkylhalogenids mit 1 bis 4; Kohlenstoffatomen durchgeführt. All diese Alkylhalogenide, z.B. die Alkylchloride, Alkylbromide und Alkyljodide, können verwendet werden. Die Reaktion kann im allgemeinen bei etwa 20 bis 80°C durchgeführt werden und erfolgt in der Regel, abhängig von der Temperatur, in etwa 1 bis 20 Stunden. Aus einem konstanten pH zwischen etwa 6,5 und 7,5 geht hervor, dass die Alkylierungsreaktion beendet ist.

Wie oben in dem Fall der Verbindung 3 erwähnt worden ist, wird das anfängliche Alkylierungsprodukt der Formel 7 erfindungsgemäss als solches gewonnen. Es kann aber auch sofort den Hydrolyse- und Decarboxylierungsstufen unterzogen werden, ohne dass irgendein Zwischenprodukt gewonnen wird.

Die Umsetzung der Zwischenprodukte zu den gewünschten Endprodukten wird in der Regel für beide Reaktionsschemen A und B in gleicher Weise durchgeführt. Jedenfalls wird der Ester in die Alkalisalzform hydrolysiert und sodann decarboxyliert.

Die Hydrolyse des Esters kann unter Verwendung eines Alkalimetallhydroxyds in an sich bekannter Weise erfolgen. Die entstandene Carbonsäuregruppe ist nicht stabil und die Decarboxylierung erfolgt spontan beim Neutralisieren oder Ansäuern derselben.

In den oben genannten Reaktionen zur Herstellung der Verbindungen der Formel 1A (siehe Formelblatt) werden die Reaktionszwischenprodukte der Formeln 4 und 7 erfindungsgemäss isoliert und gewonnen. Sie können weiter, wie oben gesagt, in einem späteren Zeitpunkt durch Hydrolyse und Decarboxylierung, wie beschrieben, behandelt werden. Es ist besonders zweckmässig, das Produkt der Formel 4 als Zwischenprodukt zu gewinnen, weil es später zur Herstellung des alkylierten Endprodukts nach Bedarf verwendet werden kann.

Diese Zwischenprodukte, 2-Carbalkoxy-3,4-Dihydroxy-5-alkylfuran der Formel 4, das zu einem geringen Teil in seiner keto-enolautomeren Form vorkommen kann, und 2-Carbalkoxy-4-hydroxy-2,5-dialkyl-3-oxo-2H-furan der Formel 7 sind neue Verbindungen. Neben ihrem Nutzen als Zwischenprodukt im neuen Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel 1A erwiesen sie sich als geeignete Zusätze zu verschiedenen Arten von Aromakompositionen, wegen ihrer Eignung, die Süsse zu verstärken, wo-

durch ein reicherer balancierterer Geschmack erhalten wird durch Verbesserung der ursprünglichen Nuancen. In dieser Hinsicht eignen sie sich zu verschiedenen Verwendungen, wie in Gebäck, nicht-alkoholischen Getränken und Zuckerwerk sowie als Bestandteile von künstlichen Süßmitteln. Gegenstand der Erfindung sind daher auch die in den Patentansprüchen 10 und 11 angegebenen Aromakompositionen.

Zur Erläuterung der Erfindung folgen jetzt einige Beispiele:

Beispiel I

2-Carbäthoxy-5-methyl-3,4-dihydroxyfuran

Man gab in einen 6 Liter-Dreihalskolben, versehen mit einem mechanischen Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Vigreux-Kolonne von 30 cm, verbunden mit einem Dephlegmator, und Gaszufuhrrohr, eine Suspension von 408 g Natriumäthoxyd in 3 Liter trockenem Toluol. Der gerührten Suspension wurden unter Stickstoff bei 0°C im Laufe von 75 Minuten 438 g Diäthoxyloxalat zugegeben. Sodann wurden der gelben Reaktionsmischung bei 0-2°C 612 g Diäthyl- α -methylidiglykolat (A. Solladie-Cavallo und P. Vieles, Bull. Soc. Chim. France 1967, Seite 517) im Laufe von 90 Minuten zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur noch während 2 Stunden gerührt. Sodann wurde die Reaktionsmischung allmählich erwärmt und wurde eine Mischung aus Äthanol und Toluol abdestilliert, bis der Dampf eine Temperatur von etwa 107°C erreichte.

Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur gekühlt und 30 Minuten mit 2 Liter Wasser gerührt. Darauf wurde die Reaktionsmischung einem Trenntrichter zugeführt, wonach die Toluolschicht abgetrennt wurde und die Wasserschicht nacheinander mit Diisopropyläther und Pentan gewaschen wurde. Die wässrige Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Während der Ansäuerung wurde die Temperatur auf 0°C gehalten. Das feste Produkt wurde abfiltriert und getrocknet, wodurch man 425 g (76%) 2-Carbäthoxy-5-methyl-3,4-dihydroxyfuran erhielt; Schmelzpunkt nach Umkristallisation aus Äthanol 120-121°C.

NMR (CDCl_3), δ 1,40 (3H, t), 2,28 (3H, s), 4,40 (2H, q), 6,0 (2H, breit).

Beispiel II

2-Carbäthoxy-5-methyl-3,4-dihydroxyfuran

Man gab in einen 2 Liter-Dreihalskolben, versehen mit einem mechanischen Rührer, Thermometer, Stickstoffzufuhrrohr und Rückflusskühler, geschützt von einem Calciumchloridrohr, eine Lösung von 102 g Diäthyl- α -methylidiglykolat und 73 g Diäthoxyloxalat in 1 Liter trockenem Dimethylformamid. Bei Raumtemperatur wurden der gerührten Reaktionsmischung 24 g Natriumhydrid und 0,5 cm³ Äthanol zugegeben. Sodann wurde die Reaktionsmischung unter Stickstoff auf 90°C erwärmt, zu welchem Zeitpunkt eine exotherme Reaktion mit gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung wahrgenommen wurde. Die Temperatur wurde noch 15 Minuten auf 110°C gehalten. Danach wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und die wässrige Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert. Die Temperatur wurde während der Ansäuerung auf 0°C gehalten. Das feste Produkt wurde abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute 39,5 g (42,5%) 2-Carbäthoxy-5-methyl-3,4-dihydroxyfuran vom Schmelzpunkt 119-120°C.

Beispiel III

2-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-3-oxo-4-hydroxy-2H-furan

Man gab in einen 0,5 Liter-Dreihalskolben, versehen mit den gleichen Teilen wie in Beispiel I, eine Suspension von 27,2 g Natriumäthoxyd in 180 cm³ trockenem Toluol und 20 cm³ trockenem Dimethylformamid. Der gerührten Suspension wurden im Laufe von 15 Minuten bei 0°C 29,2 g Diäthoxyloxalat zugegeben. Sodann wurden der gelben Reaktionsmischung bei 0-5°C im Laufe von 15 Minuten 40,8 g Diäthyl- α -methylidiglykolat zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung allmählich erwärmt, und die Mischung von Äthanol und Toluol wurde abdestilliert, bis die Dampftemperatur 107°C erreichte. Darauf wurde die Reaktionsmischung auf 0°C gekühlt und es wurden 9,2 g Ameisensäure zugegeben, und sodann eine Lösung von 9,2 g Äthanol und 0,5 g Natriumjodid in 60 cm³ Dimethylformamid. Durch die kräftig gerührte Reaktionsmischung wurde bei 40-50°C gasförmiges Methylbromid geblasen, bis das pH der Reaktionsmischung 7,0-7,5 erreichte. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt (eine vollständige Entfernung des Dimethylformamids ist zum optimalen Isolieren des festen Produkts wesentlich) und der Rückstand wurde in Äther gelöst. Das Natriumbromid wurde abfiltriert, die Ätherlösung unter vermindertem Druck eingengt und der konzentrierten Ätherlösung wurde Pentan zugesetzt. Die Äther-Pentan-Lösung wurde gekühlt und filtriert. Das feste Produkt wurde mit Pentan gewaschen und getrocknet, wodurch man nach Umkristallisation aus Cyclohexan 24 g (70%) 2-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-3-oxo-4-hydroxy-2H-furan erhielt; Schmelzpunkt 89,2-89,5°C.

NMR (CDCl_3), δ 1,27 (3H, t), 1,65 (3H, s), 2,32 (3H, s), 4,22 (2H, q), 6,00 (1H, breit).

Beispiel IV

2-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-3-oxo-4-hydroxy-2H-furan

Beispiel III wurde wiederholt, wobei das Methylbromid durch Methyljodid ersetzt wurde. Man erhielt 22 g (64%) 2-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-3-oxo-4-hydroxy-2H-furan vom Schmelzpunkt 89,8-90,2°C.

Beispiel V

2-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-3-oxo-4-hydroxy-2H-furan

Beispiel III wurde wiederholt, wobei das Methylbromid durch Methylchlorid ersetzt wurde. Man erhielt 23 g (67%) 2-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-3-oxo-4-hydroxy-2H-furan vom Schmelzpunkt 89,7-90°C.

Beispiel VI

2-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-3-oxo-4-hydroxy-2H-furan

Man gab in einen 250 cm³-Dreihalskolben, versehen mit einem mechanischen Rührer und einem Gaszufuhrrohr, eine Lösung von 3,4 g Natriumäthoxyd in 100 cm³ Äthanol. Der gerührten Lösung wurden bei Raumtemperatur unter Stickstoff 9,3 g 2-Carbäthoxy-5-methyl-3,4-dihydroxyfuran und 0,5 g Natriumjodid zugegeben. Durch die kräftig gerührte Reaktionsmischung wurde bei 50-60°C gasförmiges Methylbromid geblasen, bis das pH der Reaktionsmischung 6,5-7,0 erreichte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Äther gelöst. Das Natriumbromid wurde abfiltriert, die Ätherlösung unter vermindertem Druck eingengt und der Rückstand durch

eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert. Es wurde 2-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-3-oxo-4-hydroxy-2H-furan bei 102 bis 105°C/0,2 mm aufgefangen.

Ausbeute 8,1 g (81 %), umkristallisiert aus Cyclohexan; Schmelzpunkt 89,8-90,1°C.

Beispiel VII

Es wurden zwei Rahmaromas hergestellt, wobei die nachstehenden Bestandteile miteinander vermischt wurden:

	A	B
Acetoin	3,0	3,0
Diacetyl	2,0	2,0
Vanillin	2,0	2,0
Äthylbutyrat	1,0	1,0
Maltol	0,5	0,5
δ-Decalacton	1,0	1,0
Äthylactat	5,0	5,0
Buttersäure	5,0	5,0
Capronsäure	0,5	0,5
2-Carbäthoxy-5-methyl-3,4-dihydroxy-furan	—	50,—
Propylenglykol	980,—	930,—
	<u>1000,—</u>	<u>1000,—</u>

Die Mischungen A und B wurden gesondert einer 8%-igen Zuckerlösung in einer Menge von 0,2 g pro Liter zugegeben. Die zu untersuchenden Lösungen wurden versucht und verglichen. Die Testgruppe bevorzugte die Lösung, welche die Mischung B enthielt, vor der Lösung, welche die Mischung A enthielt, weil die Lösung mit der Mischung B einen reicheren, süßeren und rahmartigeren Charakter, als die Lösung mit der Mischung A hatte.

Beispiel VIII

Es wurden zwei Erdbeerenaromas hergestellt, wobei die nachstehenden Bestandteile miteinander vermischt wurden:

	A	B
Äthylacetat	2,0	2,0
Äthylbutyrat	5,0	5,0
Äthylformiat	1,5	1,5
Äthylisovalerat	1,0	1,0
Äthylcaproat	0,5	0,5
γ-Undecalacton	0,8	0,8
Äthylphenylglycidat	10,0	10,0
Äthylbenzoat	2,5	2,5
Dimethylantranilat	2,0	2,0
Methylisopropylphenylpropionaldehyd 10%ige Lösung *)	0,5	0,5
Methyloctyncarbonat 10%ige Lösung *)	0,5	0,5
Maltol	3,5	3,5
Acetoin	10,0	10,0
2-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-3-oxo-4-hydroxy-2H-furan	—	12,5
Propylenglykol	960,2	947,7
	<u>1000,0</u>	<u>1000,0</u>

*) in Propylenglykol.

Die Mischungen A und B wurden gesondert einem 8% Zucker und 0,05% Zitronensäure enthaltenden Getränk zugegeben. Die Getränke wurden versucht und verglichen. Die Testgruppe zog das die Mischung B enthaltende Getränk dem die Mischung A enthaltenden Getränk vor, weil das die Mischung B enthaltende Getränk einen volleren, süßeren und balancierteren Erdbeerencharakter als das Getränk mit der Mischung A hatte.

