

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5268910号
(P5268910)

(45) 発行日 平成25年8月21日 (2013. 8. 21)

(24) 登録日 平成25年5月17日 (2013. 5. 17)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 307/64 (2006. 01)

A 6 1 K 8/49 (2006. 01)

A 6 1 Q 11/00 (2006. 01)

C 1 1 B 9/00 (2006. 01)

A 2 3 L 1/226 (2006. 01)

C O 7 D 307/64 C S P

A 6 1 K 8/49

A 6 1 Q 11/00

C 1 1 B 9/00 X

A 2 3 L 1/226 G

請求項の数 13 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-523392 (P2009-523392)
 (86) (22) 出願日 平成19年7月31日 (2007. 7. 31)
 (65) 公表番号 特表2009-545628 (P2009-545628A)
 (43) 公表日 平成21年12月24日 (2009. 12. 24)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2007/053019
 (87) 国際公開番号 W02008/015638
 (87) 国際公開日 平成20年2月7日 (2008. 2. 7)
 審査請求日 平成22年7月30日 (2010. 7. 30)
 (31) 優先権主張番号 PCT/IB2006/052695
 (32) 優先日 平成18年8月4日 (2006. 8. 4)
 (33) 優先権主張国 国際事務局 (IB)
 (31) 優先権主張番号 06119514.5
 (32) 優先日 平成18年8月25日 (2006. 8. 25)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 390009287
 ファイルメニツヒ ソシエテ アノニム
 F I R M E N I C H S A
 スイス国 ジュネーヴ 8 ルート デ
 ジュネ 1
 1, route des Jeunes,
 CH-1211 Geneve 8,
 Switzerland
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

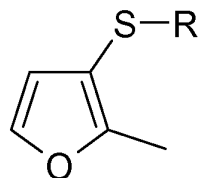
(54) 【発明の名称】 フレーバー産業において有用な新規なフリルチオアルカナル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式

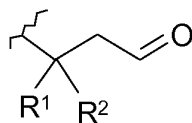
【化 1】



(I)

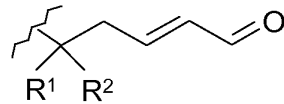
(式中、R は式

【化 2】



又は

【化 3】

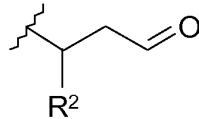


の基を表し、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は $C_1 \sim C_6$ の直鎖状又は分枝鎖状の、飽和又は不飽和炭化水素基を表す) の化合物。

【請求項 2】

R が式

【化 4】



(式中、 R^2 は請求項 1 に規定されている) の基を表す、請求項 1 記載の化合物。

【請求項 3】

3 - [(2-メチル-3-フリル) チオ] ブタナール。

【請求項 4】

組成物の形のフレーバリング成分であって、

- i) 請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に規定された少なくとも 1 種の化合物 (I) ;
- ii) フレーバー担体、フレーバーベースからなる群から選択された少なくとも 1 種の成分 ; 及び
- iii) 場合により少なくとも 1 種のフレーバーアジュバントを含む、組成物の形のフレーバリング成分。

【請求項 5】

3 - [(2-メチル-3-フリル) チオ] ブタナールを含む、請求項 4 に記載のフレーバリング組成物。

【請求項 6】

フレーバリングされた物品であって :

- i) フレーバリング成分として、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に規定された、少なくとも 1 種の式 (I) の化合物 ; 及び
- ii) 食材又は口内ケア製品ベース、又は別の食用又は咀嚼用製品ベースを含む、フレーバリングされた物品。

【請求項 7】

ベーカリー製品又は製菓、チューイングガム、息清涼フィルム、飲料、スープ、グレービー又はソース製品、マヨネーズ、ピザ、肉調製物、チーズ調製物、肉又は魚用のマリネ、肉又は魚に注入するための調製物、チップ、セイボリークラッカー、野菜調製物、スープキューブ、又は口内ケア製品の形である、請求項 6 記載のフレーバリングされた物品。

【請求項 8】

製菓として、ハードボイルドキャンデーの形で、又は乳製品の形である、請求項 6 記載のフレーバリングされた物品。

【請求項 9】

前記乳製品が、牛乳、加熱調理された牛乳、キャラメル、カスタード、サバイヨン又はヨーグルトである、請求項 8 記載のフレーバリングされた物品。

【請求項 10】

化合物 (I) が 3 - [(2-メチル-3-フリル) チオ] ブタナールである、請求項 6 から 9 までのいずれか 1 項記載のフレーバリングされた物品。

【請求項 11】

フレーバリング組成物又はフレーバリングされた製品の味及び／又は感触を強化、改良又は改質する方法であって、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に規定された式 (I) の

10

20

30

40

50

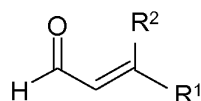
化合物をそれらに添加することを含む方法。

【請求項 1 2】

前記化合物 (I) が組成物又は製品においてその場で

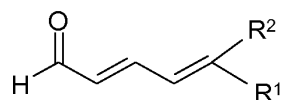
— システイン及び／又は NaHS から選択される硫黄含有化合物、砂糖及び式

【化 5】



又は

【化 6】



(式中、R¹ 及び R² は式 (I) 中での意味と同じ意味を有する)

のアルデヒドを、前駆体として添加すること；及び

— 前記化合物 (I) を形成させる温度及び pH 条件下で前記前駆体を反応させること
によって生成される、請求項 1 1 記載の方法。

【請求項 1 3】

化合物 (I) が 3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナールである、請求項 1 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

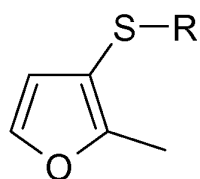
【技術分野】

【0001】

技術分野

本発明は、フレーバー産業に関し、更に詳細には食品及び他の食用消費者製品に有用な味を付与することが可能な新規な成分に関する。本発明の化合物は 2-メチル-3-フランチオールの誘導体であり且つ一般式

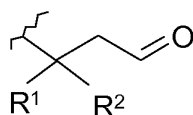
【化 1】



(I)

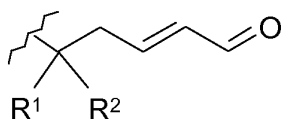
(式中、R は式

【化 2】



又は

【化 3】



の基を表し、R¹ は水素原子又はメチル基を表し、R² は C₁ ~ C₆ の直鎖状又は分枝鎖状の不飽和炭化水素基を表す) に従う。

【0002】

本発明は更に、動物又は人間が消費することを意図した消費者製品に、味及び他の感覚

10

20

30

40

50

刺激的な特性を付与するための前記化合物（I）の使用に関し、また係る使用により生じた組成物又は最終生成物に関する。

【0003】

従来技術

フレーバー産業に関連した従来技術に記載された2-メチル-3-フランチオール複数の誘導体、即ち、特に米国特許第3,933,863号に記載された硫化アルキル類又は更に米国特許第5,145,703号で報告されたチオアルカノン類が存在するが、上で引用された式（I）の化合物は全く記載又は示唆されていないことが分かった。本発明者らの知る限り、従来技術において上述の種類のアルデヒド誘導体は全く報告されておらず、また食用消費者製品の嗜好性を変更又は改良できる新規なフレーバリング組成物を創出するという潜在的な有用性も報告されていない。

10

【0004】

発明の説明

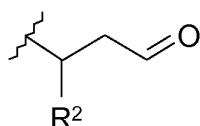
本発明者らはここで驚くことに、上述の式（I）の化合物が非常に有用な感覚刺激的な特性を有し、該化合物が非常にジューシーな肉ノートをフレーバリング組成物や食品、飲料並びに他の食用製品に付与可能であることを見出した。従来から公知の類似体、即ち、米国特許第5,145,703号に記載されたチオアルカノン（構造的に最も近い化合物である）と比較すると、化合物（I）は非常に独特なコノテーションをもたらす且つ他の多くの既知のフランチオール誘導体の味よりもはっきりした味を付与することが分かった。既知のフランチオール誘導体は、わずかに過量に与えると、化合物（I）とは異なり、好ましくない未熟成のゼラニウム調ノートを生じる傾向がある。これらの構造には類似性があるため、これは非常に驚く結果であった。

20

【0005】

本発明の特殊な実施態様によれば、式（I）の化合物がフレーバリング成分として使用されており、その際、Rが式

【化4】



(Ia)

30

（式中、R²はC₁～C₆の直鎖状又は分枝鎖状の飽和又は不飽和炭化水素基を表す）の基を表す。

【0006】

この化合物（Ia）の中で、特に3-〔（2-メチル-3-フリル）チオ〕ブタナールは、顕著な肉汁特性を有する強力な肉のノートを付与できることが評価されている。この成分のフレーバリング特性は、スルフロール、又は2-（4-メチル-1,3-チアゾール-5-イル）-1-エタノール、即ち、ナッツ、ココア調の味覚特性を有する十分に評価された現在のフレーバリング成分から得られるものに似た効果を得ることを可能にするものである。しかしながら、本発明の化合物は、味に関してはるかに強力であり、従ってより低い濃度で投与して同様の効果をもたらすことができる。更に、本発明者らは、この化合物は、より高い濃度（典型的には、それらが組み込まれる消費者製品の総質量に対して、1又は2ppmを超える）で使用された時に、望ましくない、かび臭いノート、ゼラニウム葉ノート及びナフタレンノート（これらはスルフロール及び風味剤を含有する他の公知の硫黄に特有のものである）を付与しないことを見出すことができた。

40

【0007】

多種多様なフレーバリング成分があるにも関わらず、これらは一般的にセイボリー型の用途で使用され、特に、食品及び他の食用製品に肉味を付与する。調香師の香りの範囲に新たなノートをもたらす得る新規な成分又は更に種々のフレーバー特性の新たな組み合わせはフレーバー産業において常に求められており、正しくこれが3-〔（2-メチル-3

50

ーフリル) チオ] ブタナールがこのような価値のあるフレーバリング材料であることが判明した理由である。その味覚のノートの強さと特性によって、実施例に更に示されている通り、その類似体と比較して、特に、その構造的に最も近い類似体、ケトン 4-〔2-メチル-3-(フリルチオ)]-2-ペンタノンと比較して、この化合物は、投与に関して更に一層多くの用途に使用される。1 ppmの濃度の食塩水 (0.5% w/w の塩) において味見した場合、3-〔(2-メチル-3-フリル) チオ] ブタナールは、加熱調理された及びスルフロールのような特性を有する、より強く (2~3 回分強い) 且つ丸みのある肉のノートを付与することが分かった。それに対して 4-〔2-メチル-3-(フリルチオ)]-2-ペンタノンは、同じ濃度で、更に金属性の、天然の硫黄ノートを与えた。

【0008】

これらの化合物のうち数種類について表 1 に示されるように、式 (I) の化合物は全て新規な成分であり、その各々が感覚刺激的な特性を有する。

【表 1】

表 1：数種類の化合物 (I) の感覚刺激的特性

化合物	有利な評価	
	投与量 Ppm*	記述
3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]プロパナール	0.1	油状, リノール酸の, ジューシーな, 一般的
3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナール	0.1	肉の, ジューシーな, 力強い, 良好な, 不快な臭いが無い
3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ペンタナール	0.1	煮た肉, 牛肉
3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ヘキサナール	0.1	煮た肉, 牛肉
3-メチル-3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナール	0.1	ローストした, 肉, グレービー
3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ノナナール	0.1	未熟成; 脂肪質; アルデヒドの; 野菜の; 種
E-5-[(2-メチル-3-フリル)チオ]-2-デセナール	0.1	ローストした; 肉; 肉汁, 脂肪質; グレービー, 不快な臭いの無い

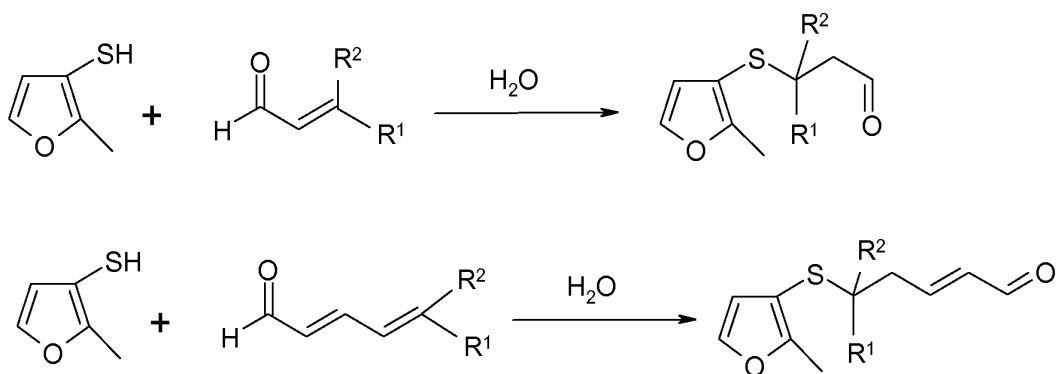
* 塩辛い水溶液中で評価された (塩濃度 5% w/w)

【0009】

本発明の化合物は、以下のスキーム I に示されたように、いわゆるマイケル付加型の反応によって、直ちに利用可能な原料を使用して製造できる。

【化 5】

スキーム 1



【0010】

これらは本質的には当業者に公知の条件下における 2-メチル-3-フランチオールと適切なアルデヒドとの間の反応であり、その更に詳細な説明はここでは保証されておらず

、特定の例が本出願の各節に報告されている。

【0011】

本発明によれば、前駆体チオール及び適切なアルデヒドは、原料の意図的な添加によって食品又はフレーバー組成物中においてその場で生じることもあり、これはメイラード型反応によく見られる。このメイラード型反応はシステイン及び／又は硫化水素ナトリウム (NaHS) と適切な糖組成物との混合物の加熱を含み、所望の 2-メチル-3-フランチオールを生成し、これに適切なアルデヒドを、所望の化合物 (I) を化学式通りに生成するのに十分な量で添加できる。

【0012】

メイラード型反応は、食品製品を油で揚げる、ゆでる、焼く又はあぶるなどの単純な天然食品の加工によって起こることもある。肉や魚などの天然の食品中にアミノ酸及び砂糖が存在することによって、かかる食品の加熱調理時にカルボニル、窒素及び硫黄を含有する多様な化合物が形成される。2-メチル-3-フランチオールは最も多く生じた硫黄前駆体の 1 種である。しかしながら、かかる食品の加熱調理時に、化学物質の非常に複雑な混合物、特に硫黄含有誘導体が生じるため、この混合物中に存在する各成分の量を制御することは不可能である。

【0013】

有利には、例えば、適切な精製を行わずに、化学合成から直接得られた化学混合物は、この中に本発明の化合物が出発物、中間体又は最終生成物として含まれるため、本発明によるフレーバリング組成物であるとは見なされない。

【0014】

しかしながら、上の解説によれば、本発明は、システイン、又は別の適切な硫黄源、例えば、硫化水素 (NaHS) と、適切な食品グレードの糖及び食品グレードのアルデヒドとの間のメイラード型化学反応の生成物を含み、これらが食品においてその場で所望の化合物 (I) を生成できる量で使用されるか、又は単独に化合物 (I) を食用製品もしくは食用組成物に添加させる形で、上記食品又は食用製品の総質量を基準として、少なくとも 0.01 ppm の量で、有利には 0.01 ~ 2 ppm に含まれる量で、更に有利には 0.1 ~ 1 ppm の量で、更に一層有利には 0.2 ~ 0.5 ppm の量で化合物 (I) が使用される。

【0015】

実際に上述の反応が、ある条件下で本発明の化合物を形成させることがここで確認された。これは有益な結果であり、この結果は当該技術分野における一般的な知見からは予期されていない。それというのも、2-メチル-3-フランチオールを含有することが知られた肉や魚などの加熱調理された食品の分野で多くの研究が行われたにも関わらず、これらの化合物が加熱調理された天然の食品中で生じることも、合成によって生成されることも先行技術において記載又は示唆されていないからである。

【0016】

更に、この事実に加えて、これらの化合物はどれも先行技術において教示されていない。また、様々な食用製品に肉のノートを付与できるフレーバリング組成物を創出するために、他の一般的な成分を 1 種又は複数種の化合物 (I) と混合することによって製造されるフレーバー組成物に添加された時の化合物 (I) の予想される有用性についても厳密に教示又は示唆されていない。

【0017】

従って本発明はまた、フレーバー、フレーバリング組成物又はフレーバリングされた製品に関し、これらに化合物 (I) が意図的に添加されたか、又はそこで化合物 (I) が、食品又はフレーバリングされた製品の味を強める作用をする濃度で、適切な前駆体の添加によりその場で意図的に生じた。

【0018】

本発明の有利な実施態様によれば、化合物 (I) はスキーム I に示された方法によって別個に製造され、所望の感覚刺激的な効果を付与するのに十分な量で、芳香付けようとす

10

20

30

40

50

る食品又は芳香組成物に添加される。

【0019】

従って化合物（I）はまた、他の誘導体、特に硫黄誘導体が存在しない形態で有利に使用され、システインと、適切な糖及び適切なアルデヒドとの間のメイラード型反応、及び／又は硫化水素（NaHS）と、適切な糖及び適切なアルデヒドとの間のメイラード型反応において生じる可能性がある。

【0020】

しかしながら、式（I）の化合物に係る請求は、天然の物質、食品又は成分中で偶然の出来事によって自然に生じた化合物（I）を含むことを意味しないため、係る天然の物質、食品又は成分はこれにより拒否される。

10

【0021】

しかしながら、請求された本発明は、食品の加熱調理時に、上記食品又は食用製品の総質量を基準として、少なくとも0.01ppmの量で、有利には0.01～2ppmの量で、更に有利には0.1～1ppmの量で、更に一層有利には0.2～0.5ppmの量で、それらを反応させて上記化合物（I）を生成させる条件下で、化合物（I）に係る反応によって意図的に生成される、即ち、適切な原料の前駆体をそこに添加することによって意図的にその場で生じる組成物又は食品製品を含む。

【0022】

上述のように、本発明はまた式（I）の化合物のフレーバリング成分としての使用に関する。換言すれば、本発明は、フレーバー組成物の又はフレーバリングされた物品のフレーバー特性及び味覚特性を付与、強化、改良又は改質する方法であって、有効量の少なくとも1種の式（I）の化合物を上記化合物又は物品に添加することを含む方法に関する。

20

【0023】

「式（I）の化合物の使用」とは、本明細書中では、香料産業において現在使用されている溶媒又はアジュバントと一緒に化合物（I）を含有する任意の組成物の使用を含むことを意味し、これはまた他の味覚特性を付与することが意図されたフレーバリング成分を含有してよい。事実、最終組成物又はフレーバーを得るために多様な化合物を混合することは、熟練した調香師にとって周知のことである。従って、これらの化合物は有利には、練り歯磨き及び口内洗浄剤、医薬品、動物飼養用品及び他の消費者製品などの食品、飲料、口腔ケア製品に、味及び／又は手触りを与えるために使用できる。これらの味は、フレーバリング組成物、又はフレーバーに係る添加によって改質及び／又は改良できる。化合物（I）を含有するフレーバーもまた本発明の対象である。

30

【0024】

従って、本発明の別の対象はフレーバリング組成物であって：

- i) フレーバリング成分として、上記で規定された少なくとも1種の式（I）の化合物；
- ii) フレーバー担体及びフレーバーベースからなる群から選択される少なくとも1種の成分；及び
- iii) 任意に少なくとも1種のフレーバーアジュバントを含むフレーバリング組成物である。

【0025】

「フレーバー担体」とは、本明細書中では、味の観点から本質的に中性の材料、即ちフレーバリング成分の感覚刺激的な特性を有意に変えない材料を意味する。係る担体は固体又は液体状態であってよい。

40

【0026】

液体担体としては、乳化システム、即ち、溶媒及び界面活性剤のシステム、又は通常フレーバーに使用される溶媒が非限定の例として挙げられる。通常フレーバーに使用される溶媒の性質及び種類の詳細な説明は網羅できない。しかしながら、通常最も使用される、ジプロピレングリコール、トリアセチン、ジエチルフタレート、イソプロピルミリスレート、ベンジルベンゾエート、2-（2-エトキシエトキシ）-1-エタノール又はエチルシトレートなどの溶媒が非限定の例として挙げられる。通常フレーバーに使用される溶媒

50

の非限定の例として、プロピレングリコール、トリアセチン、トリエチルシトレート、ベンジル型アルコール、エタノール、植物油、特にネオビー（Neobee）（登録商標）、又はテルペンなどの化合物が挙げられる。

【0027】

固体担体としては、吸着ガム又はポリマー、又は更に封入材料が、非限定の例として挙げられる。係る材料の例は、例えば、壁形成材料及び可塑化材料、例えば、モノ、ジ又はトリサッカリド、天然又は改質スターチ、親水コロイド、セルロース誘導体、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、タンパク質又はペクチン、又は更に参考テキスト、例えばH. Scherz, Hydrokolloids: Stabilisatoren, Dickungs- und Gehermittel in Lebensmittel, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualitaet, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburg, 1996に引用された材料を含み得る。カプセル化は、フレーバーを創出及び加工するための当業者に公知の方法であり、例えば、噴霧乾燥、アグロメレーション又は更に押出し成形などの技術を用いて実施してよく；あるいはこの方法はコアセルベーション及び複合コアセルベーション技術を含む、典型的なコーティングカプセル化法からなる。

10

【0028】

一般的に例えば、食事の口腔ケアに使用される他の担体は、例えば、プルランをベースとする食用フィルムから形成される。このタイプの最新の製品は息をさっぱりさせるためかなり普及している。

【0029】

一般に、「フレーバーベース又は組成物」とは、本明細書中では、少なくとも1種のフレーバリング共成分を含む組成物を意味する。

20

【0030】

選ばれた化合物（I）の上記フレーバリング共成分は式（I）の別の化合物であってよいが、更に典型的には該化合物とは異なる式の化合物であり、これは上記選ばれた化合物（I）によって付与されたフレーバリング効果を補完して調和させる。

【0031】

更に、「フレーバリング共成分」とは、本明細書中では、フレーバリング調製物又は組成物に使用されて味覚の効果、及び場合により更に質感の効果をこの組成物に与え、従ってその味を変える化合物を意味する。換言すれば、当業者は係る共成分を、望ましく且つ前向きな又は快適な方法で、組成物又は製品の味及び／又は質感を付与又は改質できるものであり、単に味を有するだけのものではないと認識している。

30

【0032】

ベース中に存在するフレーバリング共成分の特性と種類については、ここで更なる詳細な説明を確約できず、いずれの場合にも網羅されないであろうが、当業者は一般的な知見を基にして且つ意図される使用又は用途及びそれらに付与される味に応じてそれらを選択することが可能である。一般的には、これらのフレーバリング共成分は、アルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、エーテル、アセテート、ニトリル、テルペン炭化水素、窒素複素環化合物又は硫黄複素環化合物及び精油のような種々の化学的種類に属し、上記フレーバリング共成分は天然又は合成由来であってよい。これらの共成分の多くは、いずれの場合も、例えば、S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, USA又はFenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, 1975, CRC Press; Synthetic Food Adjuncts, 1947, M. B. Jacobs著, Van Nostrand編、又はその最新版などの参考テキスト中に、又は類似のその他の論文に、並びに一般的なフレーバー産業及びフレーバリング成分に関する多数の特許文献及び他の文献中に列挙されている。上記共成分は、熱、pH変動又は他の公知の機構によって引き起こされる化学反応を介してか、あるいは溶解、融解又はその他などの上記材料の物理的な変化を通して、種々のタイプのフレーバリング化合物を制御された方法で放出することで知られた材料及び物質であってよい。

40

【0033】

50

本発明の特殊な実施態様によれば、特に有用なフレーバー及びフレーバーベースは、セイボリー且つスパイシーなノートを食用又は咀嚼用の製品に付与することが可能なものであり、特に肉タイプの味、そして更に特に牛肉のノートは、場合により「焼いた、キャラメル、ナッツ風味及び／又はジューシー」特性と組み合わせられる。示された本出願の実施例は、本発明の化合物及び組成物の全ての潜在的な用途を表すことを意図されておらず、本発明の化合物が創出に役立つ味覚の種類及び質感の効果並びに例示された食品及び他の消費者製品へのそれら効果を更に例証するものである。

【0034】

しかしながら、他の多くの種類の感覚刺激的な効果は、化合物（I）並びにそれらを含む有するフレーバー及びフレーバリング組成物を用いて創出できることは明らかであり、熟練した調香師及び食品適用技術者であれば、過度の労力を要することなく、フレーバリングされる消費者製品に応じて且つ達成することが望まれている特定の味の改良に応じて、これらの化合物を使用する方法、及び使用される濃度を完全に変えることができる。

10

【0035】

一般に、「フレーバーアジュバント」とは、本明細書中では、付加的な追加された利益、例えば、色、特に耐光性、化学安定性等を、化合物（I）が組み込まれるフレーバーに付与することが可能な成分又は成分の混合物を意味する。フレーバリングベースに通常使用されるアジュバントの特性と種類の詳細な説明は網羅できないが、上記成分が当業者に公知であることは言及されなければならない。

【0036】

20

本発明はまた少なくとも1種の式（I）の化合物及び少なくとも1種のフレーバー担体からなる組成物に関し、それらの特定の実施態様を示す。フレーバー担体は上述のような液体、又は固体マトリックス型構成材料であってよく、これは典型的にはフレーバーがカプセル化された時に、例えば、適用まで無傷の状態でその特性を保つか、又はそれを含有する化合物（I）又は任意のフレーバーの物理的特性を簡単に改質する。他の現在のフレーバーキャレッジの例は、フレーバーと固体食品充填材又はフレーバーに相溶性の成分との組み合わせである。

【0037】

ここで、本発明のフレーバー又はフレーバリング組成物において、2種以上の式（I）の化合物の組み合わせの可能性が非常に有用であると述べることは有用である。というのは、それによって、調香師が、本発明の種々の化合物の風味調様を有するアコード(accord)及びフレーバーを製造することができ、従って調香師の香りの幅に適した新しい道具を創り出すことができるからである。

30

【0038】

本発明の有利な実施態様によれば、フレーバリング組成物は、3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナールを、この化合物及び／又はこれを含有するフレーバーが組み込まれた最終製品の味と口あたりを変えるのに十分な量で含む。この化合物は、改良された肉味を創出することが分かっており、この味は強化された肉汁特性、及び丸みのある、口当たりの増強効果を備えた、スルフロールによって付与された味に似ている。更に、この化合物は、2 ppmを超える、6 ppm以下の量で、そして更に多い量で、最終製品において使用することができる。この化合物には、かび臭いタイプ、ゼラニウム葉タイプ及びナフタレンタイプの不快なノートがなく、多くの硫黄含有成分の特性は、スルフロールをはじめとする肉タイプのフレーバーにおいて有用である。

40

【0039】

式（I）の化合物は、有利には従来通りにフレーバリングされる製品中に組み込まれて、上記製品の味及び／又は質感及び口当たりを積極的に付与、又は改質することができる。結果的に、フレーバリングされた製品又は物品であって：

- i) フレーバリング成分として、上で定義された、少なくとも1種の式（I）の化合物、又はこの化合物を含有するフレーバリング組成物；及び
- ii) 食材又は咀嚼用製品ベース、又は口内ケア製品ベース

50

を含むフレーバリングされた製品又は物品もまた本発明の対象である。

【0040】

明確にするために、「食材又は咀嚼用製品ベース」とは、本明細書において、食用製品、例えば、食品又は飲料又は他の食用製品のベース組成物、あるいは咀嚼用物品、例えば、チューイングガム又は錠剤、即ち製菓の錠剤のベース組成物を意味することが述べられなければならない。これはフレーバー化合物又は組成物が存在しない、食用又は咀嚼用製品のベースの組成物又は配合物を指す。従って、請求された発明は上記ベースと化合物又は化合物（I）との組み合わせ、又は上記ベースとそれらを含むフレーバリング組成物との組み合わせである。口腔ケアのベース配合物とは、本明細書中では練り歯磨き及び可食性フィルムの形態の息清涼調製物、並びに口内洗浄剤を含むことを意味する。

10

【0041】

食料、飲料及び他の食用又は咀嚼用消費者製品の成分の性質及び種類については、ここで更なる詳細な説明を確約できず、いずれの場合にも網羅されないであろう。当業者であれば、一般的な知見を基にして且つ上記製品の性質に応じてそれらを選択することが可能である。

【0042】

化合物（I）及びそれらを含むフレーバーは、その味及び／又は感触を改質するために、従来通りにフレーバリングされる全ての種類の製品に組み込むことができる。好適な食材及び咀嚼用ベースの非限定の例として、ベーカリー製品及び製菓、チューイングガム及び息清涼フィルム、スープ、ソース又はグレービーを作るための肉素材、野菜素材又は魚素材のキューブ、すぐに調理できる又はすぐに食べられる食品、例えば、スープ、グレービー、ソース、ピザ、肉調製物、チーズ調製物、マリネ並びに肉及び魚用の被膜、肉又は魚に注入される調製物、チップ及びセイボリークラッカー、野菜調製物などが挙げられる。特に、本発明の有利な化合物、3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナールは、乳製品型の適用、例えば、牛乳、加熱調理された牛乳、キャラメル、カスタード、サバイヨン(sabailon)及びヨーグルト型の適用のみならず、これらの全ての型の消費者製品において非常に有用であることが見出された。ハードボイルドキャンディーなどの菓子におけるそれらのフレーバリング効果もまた大いに評価されている。

20

【0043】

本発明による化合物を種々の前述の物品又は製品中に組み込める割合は、広い数値範囲内で変化する。これらの値は、本発明による化合物が当該技術分野で通常使用されるフレーバリング成分、溶媒又は添加剤と混合される場合、フレーバリングされる物品の性質及び所望の感覚刺激的な効果、並びに所与のベース中の成分の性質に依存する。

30

【0044】

フレーバリング組成物又はフレーバーの場合、即ち、味と共に一般的な固体の担体又は溶媒などの液体の担体を付与することが可能な成分の混合物の場合、化合物（I）の典型的な濃度は、フレーバリング組成物の質量を基準として、0.001～5質量%、又は更に高いオーダーである。これらの化合物をフレーバリングされる製品中に組み込む場合は、これよりも低い濃度、例えば、0.01質量%～0.5質量%（パーセンテージは製品の質量を基準とする）のオーダーで使用できる。従って化合物（I）の典型的な濃度、そして特に有利な3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナールの濃度は、上記食品又は食用製品の総質量を基準として、少なくとも0.01 ppm、有利には0.01～2 ppmが含まれる、更に有利には0.1～1 ppm、そして更に一層有利には0.2～0.5 ppmの量である。

40

【0045】

本発明は、ここで次の実施例により更に詳細に記載される。その際、略符号は当業界での通常の意味を有する。温度は摂氏度(°C)で示され；NMRスペクトルデータは（別記しない限り）CDCl₃中で¹H及び¹³Cのために400 MHzの機械を用いて記録され、化学的変位δは標準としてのTMSに関してppmで示され、結合定数JはHzで表わされる。

50

【0046】

実施例1～8

スキーム（I）で表された反応において適切な原料を使用することによる式（I）の化合物の合成

A. 3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]アルカナール及び3-メチル-3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]アルカナールの合成

典型的な合成として、2-メチル-3-フランチオール（以下MFTとして示される）、2-アルケナール、蒸留水及びエタノールを、表I Iに示された割合に従って室温で数時間（24～95時間）撹拌した。次いで、反応混合物をジエチルエーテルで（2回）抽出し、有機層をNaClの飽和溶液で洗った。組み合わされた有機層をNa₂SO₄で乾燥させて濃縮した。純粋な化合物はカラムクロマトグラフィ後に得られた（SiO₂、ヘプタン/ジエチルエーテル 8：2）

【表2】

表II: 3-メチル-3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]アルカナール類の製造条件

アルデヒド/ 濃度 mMol	MFT mMol	水 ml	EtOH ml	撹拌 時間/h	精製	収率 %
E-2-プロペナル/26.31	26.31	15.0	9.0	24	SiO ₂	50.8
E-2-ブテナール/26.31	26.31	15.0	9.0	24	SiO ₂	40.1
E-2-ペンテナール/22.00	22.00	12.5	7.5	24	SiO ₂	61.1
E-2-ヘキサナル/29.10	26.31	15.0	9.0	48	SiO ₂	53.6
E-2-ノナール/31.52	26.27	15.0	---	95	蒸留	46.7
E-3-メチル-2-ブテナール/ 39.50	26.31	15.0	9.0	48	SiO ₂	42.8

【0047】

B. (2E)-5-[(2-メチル-3-フリル)チオ]-2-アルケナールの合成

2-メチル-3-フランチオール（MFT）、(E, E)-2, 4-アルカジエナール及び蒸留水を、表I I Iに示された条件下において周囲温度で数時間撹拌した。得られた化合物を最初にカラムクロマトグラフィ（SiO₂、トルエン/エチルアセテート 9：1）によって精製すると(+-)-(2E)-5-[(2-メチル-3-フリル)チオ]-2-アルケナールと(E, E)-2, 4-アルカジエナールとの混合物が得られた。バルブ-バルブ蒸留によって(E, E)-2, 4-R-ジエナールが送達され、残留物中の(2E)-5-[(2-メチル-3-フリル)チオ]-2-アルケナールが回収された。第2カラムクロマトグラフィ（SiO₂、トルエン/エチルアセテート 9：1）によって所望の純粋な生成物が得られた。

【表3】

表III: (2E)-5-[(2-メチル-3-フリル)チオ]-2-アルケナール類の製造条件

アルデヒド/ 濃度 mMol	MFT mMol	水 ml	EtOH ml	撹拌 時間/h	精製	収率 %
E-E-2,4-ノナジエナール/ 23.90	26.27	15	No	24	蒸留+SiO ₂	
E-E-2,4-デカジエナール/ 17.36	17.54	10	No	63	蒸留+SiO ₂	36.64

【0048】

C. 分析データ

I. 3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]プロパナール

¹³ C NMR	200.53 (<i>d</i>); 155.55 (<i>s</i>); 140.89 (<i>d</i>); 114.91 (<i>d</i>); 109.14 (<i>s</i>); 43.62 (<i>t</i>); 28.28 (<i>t</i>); 11.77 (<i>q</i>).
¹ H NMR	9.74-9.71 (<i>t</i> , <i>J</i> = 1.28, 1H); 7.29 (<i>d</i> , <i>J</i> = 2.1, 1H); 6.34 (<i>d</i> , <i>J</i> = 2.1, 1H); 2.93- 2.86 (<i>t</i> , <i>J</i> = 7.2, 2H); 2.69-2.63 (<i>t</i> , <i>J</i> = 6.9, 2H); 2.33 (<i>s</i> , 3H).
MS	M^+ = 170 (68); <i>m/e</i> : 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).

10

【 0 0 4 9 】

II. 3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナール

¹³ C NMR	200.56 (<i>d</i>); 156.69 (<i>s</i>); 140.74 (<i>d</i>); 115.98 (<i>d</i>); 107.79 (<i>s</i>); 50.18 (<i>t</i>); 37.99 (<i>d</i>); 14.12 (<i>q</i>); 11.90 (<i>q</i>).
¹ H NMR	9.74-9.72 (<i>t</i> , <i>J</i> = 1.8, 1H); 7.30 (<i>d</i> , <i>J</i> = 2.1, 1H); 6.33 (<i>d</i> , <i>J</i> = 2.1, 1H); 3.43- 3.33 (<i>s</i> , <i>J</i> = 7.0, 1H); 2.68-2.46 (<i>m</i> , 2H); 2.34 (<i>s</i> , 3H); 1.30 (<i>d</i> , <i>J</i> = 6.7, 3H).
MS	M^+ = 184 (60); <i>m/e</i> : 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).

20

【 0 0 5 0 】

III. 3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ペンタナール

¹³ C NMR	200.92 (<i>d</i>); 156.66 (<i>s</i>); 140.75 (<i>d</i>); 115.93 (<i>d</i>); 107.57 (<i>s</i>); 48.16 (<i>t</i>); 45.07 (<i>d</i>); 27.59 (<i>t</i>); 11.93 (<i>q</i>); 11.49 (<i>q</i>).
¹ H NMR	9.75-9.73 (<i>t</i> , <i>J</i> = 2.0, 1H); 7.29 (<i>d</i> , <i>J</i> = 2.0, 1H); 6.32 (<i>d</i> , <i>J</i> = 1.5, 1H); 3.20- 3.11 (<i>m</i> , 1H); 2.59-2.54 (<i>m</i> , 2H); 2.33 (<i>s</i> , 3H); 1.64-1.55 (<i>m</i> , 2H); 1.09-1.03 (<i>t</i> , <i>J</i> = 7.4, 3H).
MS	M^+ = 198 (39); <i>m/e</i> : 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).

30

【 0 0 5 1 】

IV. 3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ヘキサナール

¹³ C NMR	200.95 (<i>d</i>); 156.69 (<i>s</i>); 140.76 (<i>d</i>); 115.97 (<i>d</i>); 107.51 (<i>s</i>); 48.61 (<i>t</i>); 43.15 (<i>d</i>); 36.76 (<i>t</i>); 20.17 (<i>t</i>); 13.77 (<i>q</i>); 11.91 (<i>q</i>).
¹ H NMR	9.75-9.72 (<i>t</i> , <i>J</i> = 2.0, 1H); 7.29 (<i>d</i> , <i>J</i> = 2.0, 1H); 6.31 (<i>d</i> , <i>J</i> = 1.5, 1H); 3.27- 3.18 (<i>m</i> , 1H); 2.59-2.54 (<i>m</i> , 2H); 2.32 (<i>s</i> , 3H); 1.61-1.42 (<i>m</i> , 4H); 0.96-0.90 (<i>t</i> , <i>J</i> = 7.2, 3H).
MS	M^+ = 212 (31); <i>m/e</i> : 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).

40

【 0 0 5 2 】

V. 3-メチル-3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナール

¹³C 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).

10

【 0 0 5 3 】

VI. (2E)-5-[(2-メチル-3-フリル)チオ]-2-デセナール

¹³C 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).

20

【 0 0 5 4 】

VII. 3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ノナナール

¹³C 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).

30

【 0 0 5 5 】

実施例 9

40

メイラード反応の中間生成物を介する 3 - [(2 - メチル - 3 - フリル) チオ] ブタナールの合成

A. システインとキシロースとの反応及びその後の天然クロトンアルデヒドの添加
大過剰のシステイン (2 . 4 g、20 ミリモル) と、キシロース (0 . 3 g、2 ミリモル) 及び NaH₂PO₄ (2 g、100 ミリモル) とを反応させた。成分をヒドロマトリックス (hydromatrix) (非晶質の担体 ; Varian part 198003) (17 g) とドライブレンドした。ダイオネクス (Dionex) 社製の ASE (加速溶媒抽出) セルにおいて、水を添加 (60 ~ 70 ml) して混合物を 150 °C で加熱した。30 分の 1 回のスタティックサイクル (static cycle) の間、圧力は窒素で 100 バールに調節された。天然クロトンアルデヒド (1 . 4 g、20 ミリモル) を、セル (pH 6 . 5) から放出された粗加工フレ

50

ーバー製品に添加した。クロトンアルデヒドの添加前に、10%の反応混合物を表すアリコート、内標準として1mg/mlのオクタンチオールを含有するペンタンで抽出し、これをGC-MSで分析した。クロトンアルデヒドの添加後に、同じ抽出を行った。第2の場合では、3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナールの存在は、予想された保持時間で確認された。ところが、クロトンアルデヒドの非存在下では生成物が存在しないことが認められた。

【0056】

B. ナトリウム水素スルフィドとキシロースとの反応、その後の天然クロトンアルデヒドの添加

NaHS (Acros 70%) (128mg、2ミリモル)、キシロース (0.3g、2ミリモル)、NaH₂PO₄ (2g、100ミリモル) をヒドロマトリックス (Varian part 198003) (17g) とドライブレンドした。ASEセルにおいて、水を添加 (60~70ml) して150℃で加熱した。30分の1回のスタティックサイクルの間、圧力は窒素で100バールに調節された。反応混合物を内標準として1mg/mlのオクタンチオールを含有するペンタンで抽出し、これをGC-MSで分析した。

10

【0057】

天然のクロトンアルデヒド (140mg、2ミリモル) を、セル (pH 6.5) から放出された粗加工フレーバーに添加した。反応混合物をペンタン (50ml) で抽出し、Na₂SO₄ で乾燥させて濃縮した。残留物をメスフラスコ中で2mlに再希釈してGC-MSで分析した。3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナールの存在が確認された (スペクトル及び保持時間)。NaHSから計算された化学収率は0.01%と推定された。

20

【0058】

C. ヒドロゲノスルフィド、キシロース、グルコース及びアラニンのワンポット、ワンステップの反応

水 (1g) 中のNaHS (17.6g、220ミリモル)、キシロース (22.5g、150ミリモル)、グルコース (27g、150ミリモル) 及びアラニン (26.7g、300ミリモル) の混合物を、NaH₂PO₄ (60g、200ミリモル) で緩衝し、これをオートクレーブ中で80~100℃で1時間にわたり加熱した。最初に水を、その後NaH₂PO₄ を添加して、次いでキシロース、グルコース、アラニン及びNaHSを添加した。試薬を添加した後、直ちにオートクレーブを密封すれば、確実にH₂S及びアセトアルデヒドなどの生じた揮発性生成物の損失がない。冷却とジエチルエーテルによる抽出後、3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナールの存在は、SIMモードのGC/MS分析によって反応混合物において確認された。この分析は、MSフラグメントm/z 86、114及び184の同定を経て、21.9分の予想される保持時間でのGCピークを与えた。

30

【0059】

比較例

4-[(2-メチル-3-(フリルチオ)]ペンタノンの合成

米国特許第5,145,703号によれば、5gの2-メチル-3-フランチオール (43.85ミリモル) 及び7.5gの3-ペンテン-2-オン (89.28ミリモル) を50mlのエタノール中に溶かした。この溶液を室温で60時間にわたり攪拌した。次に溶媒を50℃の真空中で蒸留した。残留物、10.38gをカラムクロマトグラフィ (SiO₂、トルエン/エチルアセテート 8:2) によって精製すると4.41g (18%) の黄色油状物 (46.70%) が得られた。

40

【0060】

^{13}C NMR	206.45 (<i>s</i>); 156.35 (<i>s</i>); 140.57 (<i>d</i>); 116.02 (<i>d</i>); 108.33 (<i>s</i>); 50.49 (<i>t</i>); 38.82 (<i>d</i>); 30.42 (<i>q</i>); 21.06 (<i>q</i>); 11.88 (<i>q</i>).
^1H NMR	7.29 (<i>d</i> , $J = 1.54$, 1H); 6.33 (<i>d</i> , $J = 2.05$, 1H); 3.39-3.28 (<i>m</i> , 1H); 2.74-2.65 (<i>m</i> , 1H); 2.54-2.45 (<i>m</i> , 1H); 2.34 (<i>s</i> , 3H); 2.13 (<i>s</i> , 3H); 1.23 (<i>t</i> , $J = 6.66$, 3H).
MS	$\text{M}^+ = 198$ (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).

【0061】

10

味覚ノート：化合物は生理食塩水（5%塩、w/w）において評価され且つそのアルデヒド同族体と盲検試験で比較された；両方の化合物は生理食塩水において1 ppmで使用された；この化合物は本発明の3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナールよりも多くの金属特性、多くの粗製硫黄を有し、そしてフレーバーの強さは約2～3倍劣ることが分かった。

【0062】

実施例10

セイボリー型のフレーバー及びその用途におけるフレーバリング成分としての3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナールの使用

上述の化合物を、表IVに示されたタイプのセイボリーコノテーションを有する種々のフレーバー組成物（製造元：Firmenich SA、ジュネーブ、スイス）に、示された量で添加した。盲検試験の評価の結果として全ての場合に見られたプラスの感覚刺激的な効果は、本発明の化合物を有していない公知のフレーバーと比較して、表にまとめられている。評価試験は、列挙された割合で、指示された成分を含む水溶液を使用して、盲検試験において行われた（MSGはグルタミン酸ナトリウムを表す）。

20

【表 4】

表4: 種々の風味付け型フレーバーにおける3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナールの効能
(星の増加数はフレーバーの改良水準の増加を示す)

フレーバー コーン型	フレーバー コード	フレーバー 投与量* (%)	表題化合物 の投与量* (ppm)	適用式の 溶液	評価 & 格付け
煙	502013 T	0.002	0.01-1.0	塩分 0.5% MSG 0.05%	渋みを隠す フェノールノート, 高水準の強い ベーコン特性の付与 ***
モルタデラ	503733 TH	0.002	0.01-1.0	塩分 0.5% MSG 0.05%	香辛料に丸みをつけて水準に 応じて肉の特性を増加させる。 不快な臭いが無い。***
加熱調理 されたハム	053072 A	0.008	0.01-0.05	塩分 0.5% MSG 0.05%	肉の特性を増加させ、全体に丸み をつけて、口の中での残味性を 付与する ***
ラム	569261 TH	0.001	0.005-0.03	塩分 0.5% MSG 0.05%	羊肉特性を増加させる(場合に より減少させる必要あり) が、 全体的に丸みを帯びる **
代用植物 タンパク質 加水分解物	569251 T	0.003	0.02-0.5	塩分 0.5% MSG 0.05%	丸みをつけて、本物性をもちらし、 高水準で発酵された、酵母臭の ある、醤油特性を付与する。***
牛肉	505443 AH	0.008	0.02-0.1	塩分 0.5% MSG 0.05%	更にジューシーな、肉味の、甘い、 わずかに玉葱ジュース様 ***
鶏肉	569334 TH	0.0015	0.005-0.02	塩分 0.5% MSG 0.05%	柔らかいノートを増加させ(チオール、 ジメチルチオール) 濃い肉特性を付与 する。 **
鶏肉の煮汁	569619 TH	0.004	0.02-0.2	塩分 0.5% MSG 0.05%	ナッツ、バターノートを増加させ、 フレーバーを七面鳥プロファイル に変化させる。 **
ゆでた鶏肉	569730 TH	0.002	0.01-0.05	塩分 0.5% MSG 0.05%	不飽和アルデヒドを押出し、濃い、 七面鳥様特性を付与する。 ***
マッシュルーム	569221 TH	0.002	0.03-0.5	塩分 0.5% MSG 0.05%	より丸みのある、熟成した口当たり と本物性が得られる。 ***
オニオンフライド リング	700310 03NF	0.003	0.02-0.2	塩分 0.5% MSG 0.05%	丸みがつき、本物性と深みが 得られる。残味性が高まる ***
チーズ	504897 T	0.004	0.02-0.4	塩分 0.5% MSG 0.05%	熟成型から熔融チーズまで、 プロセスチーズ特性を高める。 ***
ベジタブル スープ	505822 TH	0.003	0.02-0.3	塩分 0.5% MSG 0.05%	ニンジン、セロリ、カリフラワー 等 の明確に定義された野菜ノートが 得られる。高水準の作用により 唾液分泌が高まる。 ***
ピザ	569163 TH	0.003	0.03-0.3	塩分 0.5% MSG 0.05%	低水準で、ピザ全体の特性が良好 に働き、全体に丸みをつける。 ***

* 特に、フレーバリングされた消費者製品の総質量を基準とする。

【0063】

実施例 11

特定のフレーバー組成物中のフレーバリング成分としての3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナールの使用

a) トマト型フレーバー

トマトの特性を有する典型的なフレーバーは、次の成分を指示された量で混合すること

10

20

30

40

50

によって製造された：

【表 5】

成分	質量部
オクタン酸	10.000
アルデヒドC6	20.000
プロパナール	5.000
50.00%*のダマセノン	5.000
エチルピリジン	5.000
10.00%*の5-デカノリド	30.000
10.00%*のグアヤコール	15.000
1.00%*のヒドロキシアセトフェノン	30.000
1.00%*のメチルチオフラン	60.000
1.00%*のジアリルジスルフィド	5.000
1.00%*のオルト-クレゾール	20.000
トランスペンテナール	15.000
トリアセチン	305.000
10.00%*のバニリン	10.000
イソブチルアセテート	30.000
リナリルカプロエート	30.000
オイゲノール	5.000
メチルフルフラール	60.000
メチルヘプテノン	60.000
1.00%**のメチルメルカプタン	30.000
3-(メチルチオ)プロパナール	70.000
ジメチルスルフィド	150.000
テルピネオール オード(ord)	30.000
合計	1000.000

* トリアセチン中で

** エチルシトレート中で

【0064】

食味検査の生理食塩水（塩0.5%、MSG0.05%w/w）中で、化合物の最終濃度が0.01~0.1ppmとなるのに十分な量で、3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナールをこのフレーバーに添加した。その際、トマトフレーバーは0.010ppmの量で使用された。盲検試験の評価によって、本発明の化合物がフレーバーに丸みの効果を与え且つフレーバー組成物にいくらかの口当たりの良さを加えることが示された。

【0065】

b) ベーコン型フレーバー

ベーコンの特性を有する典型的なフレーバーは、次の成分を指示された量で混合することによって製造された：

【表 6】

成分	質量部
1.00%*のアセチルピラジン	25.000
再蒸留カルバクロール(Carvacrol redist)	5.000
10.00%*のベンジルスルフィド	5.000
1.00%*の2,4-ノナジエンール	15.000
10.00%*のジメチルベンゾフラン	15.000
10.00%*の2-エチル-3-メチルピラジン	35.000
10.00%*の4,5-ジヒドロ-2-メチル-3(2H)-チオフェノン	25.000
1.00%*の5-エチル-3-ヒドロキシ-4-メチル-2(5H)-フラノン	20.000
10.00%*のオクテナール	10.000
10.00%*のオルト-クレゾール	5.000
10.00%*のキノリン	25.000
10.00%**のバニリン	35.000
アセチルプロピオニル	25.000
酢酸	60.000
ノナン酸	60.000
1.00%***のメチルヌツソール(Methylnussol)	15.000
デカン酸	60.000
イソ酪酸	35.000
魚油	250.000
5-ドデカノリド	15.000
フラネオール ^{® 1)}	30.000
グアイアコール	35.000
イソオイゲノール エクストラ	60.000
6-メチル-3,5-ヘプタジエン-2-オン	30.000
イソプロピルフェノール	25.000
10.00%*のラダナム精油	20.000
4-エチル-2-メトキシフェノール	20.000
ヌツソールエクストラ	10.000
ピリジン	15.000
2-メチル-1-ベンゼンチオール	15.000
合計	1000.000

* Neobee[®] 中で

** トリアセチン中で

*** エチルシトレート中で

1) 製造元: Firmenich SA, ジュネーブ, スイス

【0066】

食味検査の生理食塩水（塩 0.5%、MSG 0.05% w/w）中で、化合物の最終濃度が 0.02～1 ppm となるのに十分な量で、3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナールをこのフレーバー組成物に添加した。その際、ベーコンフレーバーは 0.003 ppm の量で使用された。フレーバーの盲検試験の評価によって、本発明の化合物がフレーバーの苔、クルミ、カエデの特性を高めるので焦げた臭いタイプ(brown type)のノートと共に使用することに非常に適していることが示された。

【0067】

c) 焼いたビーフ型フレーバー

焼いたビーフの特性を有する典型的なフレーバーは、次の成分を指示された量で混合することによって製造された：

【表 7】

成分	質量部
10.00%*のアセチルチアゾール	10.000
オレイン酸	200.000
1.00%*のフェニル酢酸	50.000
0.10%*のヘキサナール	25.000
1.00%*のノナール	50.000
1.00%*の3-メチル-ブタナール	15.000
1.00%*のカフェオール	60.000
0.10%*のE,E-2,4ヘプタジエナール	5.000
0.10%*の2,4-オクタジエナール	5.000
1.00%*のグアヤコール	5.000
1.00%*のインドール	50.000
1.00%*のエチルジメチルピラジン	40.000
10.00%*のメチルフリルジスルフィド	10.000
0.10%*のペンチルビニルケトン	10.000
1.00%*のプロピルメルカプタン	5.000
酪酸	25.000
Beef gril renf nat triac ¹⁾	300.000
魚油	15.000
フラネオール ^{® 1)}	5.000
ラウリン酸	25.000
10.00%*の2,3,5-トリメチルピラジン	60.000
3-(メチルチオ)プロパナール	10.000
10.00%*のメルカプトメチルブタノール	10.000
トリメチルアミン	5.000
合計	995.000

* オレイン酸中で

1) 製造元: Firmenich SA, ジュネーブ, スイス

【0068】

食味検査の生理食塩水（塩0.5%、MSG0.05%w/w）中で、化合物の最終濃度が0.01～0.05ppmとなるのに十分な量で、3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナールをこのフレーバー組成物に添加した。その際、このフレーバーは0.005ppmの量で使用された。フレーバーの盲検試験の評価によって、本発明の化合物がフレーバーの全ての特性に丸みを付け且つハンバーガーの特性を高めることが示された。

【0069】

d) 小エビ型フレーバー

小エビフレーバーの特性を有する典型的なフレーバーは、次の成分を指示された量で混合することによって製造された：

【表 8】

成分	質量部
アセトジン (Acetodine)	5.000
再蒸留フルフリル酸アルコール (Alcohol furfurylic redist)	120.000
1.00%*のベンゾチアゾール	15.000
0.10%*の2,6-ノナジエノール	10.000
10.00%*の3-オクテン-1-オール	20.000
ジメチルフェノール	25.000
ポリグリコール	60.000
10.00%*のエチルヘキサノールK	30.000
天然フルフラール	10.000
E-6-メチル-3,5-ヘプタジエン-2-オン	5.000
1.00%*の2,3-ジエチルピラジン	5.000
10.00%*のメチルヘプテノン	40.000
10.00%**のメチルチオブチルアルデヒド	20.000
3-(メチルチオ)-プロパナール	10.000
20.00%***のマリンシノインロブ (Marin resinoine rob)	15.000
1.00%*の(Z)-2-ノネン-1-オール	10.000
ジメチルスルフィド	20.000
トリアセチン	440.000
トリメチルアミン 40 AQ	100.000
0.10%*のノナナール	20.000
0.10%*の2,4-ノナジエナール	15.000
0.10%*のヘプテナール	5.000
合計	1000.000

* トリアセチン中で

** エチルシトレート中で

*** ポリグリコール中で

1) 製造元: Firmenich SA, ジュネーブ, スイス

【0070】

食味検査の生理食塩水（塩 0.5%、MSG 0.05% w/w）中で、化合物の最終濃度が 0.1～1.0 ppm となるのに十分な量で、3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナールをこのフレーバー組成物に添加した。その際、このフレーバーは 0.008 ppm の量で使用された。フレーバーの盲検試験の評価によって、本発明の化合物がこのフレーバーを更に自然な感じにしてその肉味の濃さを高めることが示された。この化合物はシーフード型ノートを非常に良好に組み合わせる。

【0071】

e) ガーリックロースト型フレーバー

ガーリックロースト型フレーバーの特性を有する典型的なフレーバーは、次の成分を指示された量で混合することによって製造された：

【表 9】

成分	質量部
1.00%*のアセチルピラジン	30.000
10.00%*のエチルアクリレート	10.000
10.00%*のヘプタナール	15.000
10.00%*のベンジルメルカプタン	15.000
10.00%*のカリオフィレン	10.000
1.00%*の Cis-3-ヘキセノールホルメート	20.000
10.00%*の 2,3,5-トリメチルピラジン	70.000
10.00%*の 2-エチル-3-メチルピラジン	60.000
10.00%*のチオール	40.000
再蒸留デカン酸	5.000
ガーリック精油	20.000
イソ吉草酸アルデヒド	5.000
3-プロピリデン-1-ベンゾ(C)フラノン	10.000
ベンゾチアゾール	20.000
フラネオール ^{® 1)}	25.000
メチルフルフラル	40.000
10.00%**のメチルヌツソール	10.000
マスタード精油	30.000
(E)-2-ヘキセナール	5.000
ジアリルスルフィド	350.000
ジプロピルジスルフィド	50.000
1.00%*の 5-エチル-3-ヒドロキシ-4-メチル-2(5H)-フラノン	5.000
過剰ヌツソール(Nussol extra)	10.000
10.00%*のプロピルメルカプタン	100.000
硫黄ベース ¹⁾	30.000
10.00%*のジメチルトリスルフィド	15.000
合計	1000.000

* トリアセチン中で

** エチルシトレート中で

1) 製造元: Firmenich SA, ジュネーブ, スイス

【0072】

食味検査の生理食塩水（塩 0.5%、MSG 0.05% w/w）中で、化合物の最終濃度が 0.002~0.1 ppm となるのに十分な量で、3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナールをこのフレーバー組成物に添加した。その際、このフレーバーは 0.001 ppm の量で使用された。フレーバーの盲検試験の評価によって、本発明の化合物がフレーバーのローストの豊かなキャラメル様の特性を高めて多汁性と唾液分泌性を付与することが示された。

【0073】

f) 酸乳型フレーバー組成物

酸乳型のフレーバーの特性を有する典型的なフレーバーは、特にヨーグルト型用途に有用であり、次の成分を指示された量で混合することによって製造された：

【表 10】

成分	質量部
10.00%*のエチルアセテート	40
酢酸	50
乳酸	300
酒石酸	35
エタノール	220
フルフリルアルコール	15
ノナラクトン ガンマ	1
10.00%*のレモン油	60
マルトール	20
ジアセチル	6
ドデカラクトン ガンマ	1
乳酸エチル	20
15.00%*のフラネオール ^(® 1)	65
0.1%**のインドール	45
バニリン	20
プロピレングリコール	72
合計	970

* エタノール中で

** トリアセチン中で

1) 製造元: Firmenich SA, ジュネーブ, スイス

【0074】

このフレーバー組成物に 3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナール(エタノール溶液中 0.1 質量%)を 30 質量部の量で添加した。平行して、公知の組成物を、30 質量部のスフロール(エタノール溶液中 10 質量%)を使用して、上述の同じフレーバー組成物で製造した。

【0075】

従って 2 種の組成物は、6 人の熟練した調香師のパネルによって 3 点比較の盲検試験で味見された。使用されたこれらの化合物中の最終生成物の投与量は、同等の効果を与えるために、本発明の化合物の場合 0.003 ppm に相当し、スフロールの場合 0.3 ppm に相当する。この評価の結果、本発明の化合物を含有する組成物がパネルにより明らかに有利であることが示され、そして該組成物は向上したクリーミー特性を有し、更に乳状液を凝縮させ、ほとんどの動物に係る投与量であると判断された。使用された投与量から、3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナールの影響はスフロールの影響よりも約 100 倍大きいと推定できる。

【0076】

実施例 12

フレーバリングされた食用消費者製品中のフレーバリング成分としての 3-[(2-メチル-3-フリル)チオ]ブタナールの使用

上述の化合物を、以下に記載するように、市販の多様な消費者製品に添加した。いくつかの場合、類似の製品は、上の比較例に記載された、周知の 4-[(2-メチル-3-フリルチオ)]ペンタノンに代わって添加することによって製造された。盲検試験の評価を種々の種類の製品で実施し、その評価の結果を以下に示す。

フレーバリング化合物が使用された条件、及びそれらの割合を以下に示す。

【0077】

A. 鶏肉ブイヨンキューブ

500 ml の水に 10 g の標準的な鶏肉ブイヨンベースを含む沸騰溶液において、次のフレーバリング条件を用いて味見した：

1) フレーバーなし

- 2) 鶏肉型のフレーバー (Chicken 589133 spm、製造元:Firmenich SA)を0. 2 % r t c (すぐに消費される、即ち、最終製品中の質量%) で用いる
- 3) 鶏肉型のフレーバー (Chicken 589133 spm、製造元:Firmenich SA)を0. 2 % r t cで、それに加えて3- [(2-メチル-3-フリル) チオ] ブタナールを0. 2 p p m r t cで用いる
- 4) 鶏肉型のフレーバー (Chicken 589133 spm、製造元:Firmenich SA)を0. 2 % r t cで、それに加えて公知の4- [(2-メチル-3- (フリルチオ))] ペンタノン0. 2 p p m r t cで用いる

【0078】

評価の結果 (数字は盲検試験において、フレーバリングされていない製品並びに組成物1及び2によって得られたフレーバリングされた製品と比較し、そして互いに比較した場合の、上述のフレーバリング組成物3及び4に対応する) :

匂い:

- 3) さらに肉味のある、加熱調理された、スルフロール特性
- 4) 効能が劣り、影響が小さくなる

味:

- 3) より丸みのある、よりやわらかな/なめらかな、強い。0. 1 p p mの投与量でさえも同じプラスの効果。
- 4) さらに弱い、異なる特性、明らかに口当たりが劣る、公知のフランチオールに似ている。

【0079】**B. グレービービーフソース**

500mlの水に23. 5gの標準的な褐色のグレービーミックスベースを含む冷溶液を製造した。混合物を沸点にして5分間加熱調理した。製品を次のフレーバリング条件を用いて味見した:

- 1) フレーバーなし
- 2) 牛肉型のフレーバー (Beef 589051 spm、製造元:Firmenich SA)を0. 2 % r t cで用いる
- 3) 牛肉型のフレーバー (Beef 589051 spm、製造元:Firmenich SA)を0. 2 % r t cで、それに加えて3- [(2-メチル-3-フリル) チオ] ブタナール0. 3 p p m r t cで用いる
- 4) 牛肉型のフレーバー (Beef 589051 spm、製造元:Firmenich SA)を0. 2 % r t cで、それに加えて公知の4- [(2-メチル-3- (フリルチオ))] ペンタノン0. 3 p p m r t cで用いる

【0080】

評価の結果 (数字は盲検試験において、フレーバリングされていない製品並びに組成物1及び2によって得られたフレーバリングされた製品と比較し、そして互いに比較した場合の、上述のフレーバリング組成物3及び4に対応する) :

匂い:

- 3) さらに肉味のある、加熱調理された、良好な適用範囲のベース味
- 4) 効能が劣り、影響が小さくなる

味:

- 3) より丸みのある、よりやわらかな、ベース中の脂肪との良好な結合、少しだけ強い。0. 2 p p mの投与量でより良好に投与される。
- 4) さらに弱い、異なる特性、明らかに口当たりが劣る、公知のフランチオールに似ている。

【0081】**C. マッシュルームスープのクリーム**

マッシュルームスープの滅菌されたクリームの試料を、適切な標準マッシュルームスープベースを用いて作り、以下に示した条件下でフレーバリングし、そして121℃で65

10

20

30

40

50

分間滅菌した。

【0082】

製品は次のようにフレーバリングされた：

- 1) フレーバーなし
- 2) マッシュルーム型のフレーバー (Mushroom 589085 spm、製造元：Firmenich SA) を 0.2 % r t c で用いる
- 3) マッシュルーム型のフレーバー (Mushroom 589085 spm、製造元：Firmenich SA) を 0.2 % r t c で、それに加えて 3- [(2-メチル-3-フリル) チオ] ブタナールを 0.3 ppm で用いる
- 4) マッシュルーム型のフレーバー (Mushroom 589085 spm、製造元：Firmenich SA) を 0.2 % r t c で、それに加えて 3- [(2-メチル-3-フリル) チオ] ブタナールを 0.6 ppm で用いる

10

【0083】

これらの製品の盲検評価の結果 (数字は盲検試験において、フレーバリングされていない製品並びに組成物 1 及び 2 によって得られたフレーバリングされた製品と比較した場合の、上述のフレーバリング組成物 3 及び 4 に対応する)：

匂い：

- 3) 更にセイボリーな、非常に快い
- 4) やや過剰に投与された。

味：

20

- 3) 丸みのある、クリーミーな、セイボリーな、極めて口当たりの良い
- 4) 過剰に投与された、非常にクリーミーな、残りのフレーバーへの適用範囲が極めて広いくらいに口当たりの良い

【0084】

D. ポテトチップ

ポテトチップを標準的なトマトケチャップスナック調味料を用いて一般的な公知の方法で処理し、以下に示した条件下でフレーバリングした：

- 1) フレーバーなし
- 2) トマトケチャップ調味料を 6 % r t c で用いる
- 3) トマトケチャップ調味料を 6 % r t c で、それに加えて 3- [(2-メチル-3-フリル) チオ] ブタナールを 0.15 ppm で用いる

30

【0085】

種々のチップ試料 (数字は盲検試験において、フレーバリングされていないチップ及び組成物 1 及び 2 によって得られたフレーバリングされたチップと比較した場合の、フレーバリング組成物 3 に対応する) 並びに評価の結果は次の通りであった：

匂い：

- 3) 向上したセイボリーな感覚、更に食欲をそそる

味：

- 3) 酸性度が適用範囲に入り、トマトケチャップ調味料に対して、セイボリー特性が高められた。

40

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
A 2 3 L 1/231 (2006.01) A 2 3 L 1/231
A 2 3 C 9/156 (2006.01) A 2 3 C 9/156
- (74)代理人 100112793
 弁理士 高橋 佳大
- (74)代理人 100128679
 弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
 弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 アラン シェントロ
 スイス国 プラン＝レーワト シュマン ド ヴァンデル 4
- (72)発明者 クリスティアン シュタルケンマン
 スイス国 オネクス シュマン ドゥ ポン ドゥ サントネル 1
- (72)発明者 ザビーネ ロシャ
 スイス国 ダルダニー シュマン マルティーンヌ 3
- (72)発明者 フランソワ ベンジ
 フランス国 シェヌ ルート ド シェ ヴォティア 3 2 8

審査官 早川 裕之

- (56)参考文献 特開昭53-025554 (JP, A)
 特開2005-015683 (JP, A)
 特公昭51-026503 (JP, B1)
 米国特許第05145703 (US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 7 D 3 0 7 / 6 4
 A 6 1 K 8 / 4 9
 A 6 1 Q 1 1 / 0 0
 C 1 1 B 9 / 0 0
 A 2 3 L 1 / 2 2 6 ~ 2 3 1
 A 2 3 C 9 / 1 5 6
 C A p l u s (STN)
 R E G I S T R Y (STN)