

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 129739



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RÆTTSVERN

(51) Int. Cl. C 07 c 149/12

(52) Kl. 12o-23/03

(21) Patentsøknad nr. 1660/70

(22) Inngitt 30.4.1970

(23) Løpedag 30.4.1970

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 15.12.1970

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 20.5.1974

(30) Prioritet begjært fra: 13.6.1969 USA,
nr. 833158

-
- (71)(73) INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES INC.,
521 West 57th Street, New York, N.Y., USA.
- (72) Michael Hugo Brodnitz, 8 Ivory Place,
Matawan, N.J. og John Vincent Pascale,
Arcade Gardens, Bldg. 22, Apt. 11, Old Bridge,
N.J., begge: USA.
- (74) Bryns Patentkontor A/S
- (54) Fremgangsmåte for fremstilling av løkaktige
smaksstoffer.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til fremstilling av løkaktige smaksstoffer hvorved man omsetter en blanding av "Bunte's salter" med et alkalimetallsulfid idet man anvender visse forhold mellom forskjellige alkyl- og alkenyl-grupper slik dette er beskrevet i det etterfølgende, ved temperaturer fra 0 til 100°C, hvorved man oppnår en blanding av alkyl og/eller alkenyldisulfider og trisulfider med organoleptiske egenskaper av den type man finner i naturlige materialer med løksmak. Med begrepet "Bunte's salter" forstås S-alkyl- og/eller S-alkenyl-tiosulfater.

Alkyl- og alkenylgrupper, som kan anvendes i foreliggende oppfinnelse er grupper med fra 1-3 karbonatomer i molekylet.

Således omfatter alkyl, metyl, etyl, propyl, isopropyl, mens alkenyl omfatter vinyl, propenyl, inkludert allyl, isopropenyl og lignende. Slik det brukes her innbefatter begrepet "propenyl" prop-1-en-1-yl, mens begrepet "allyl" brukes for å betegne prop-2-en-1-yl. De foretrukne alkyl- og alkenylgrupper er metyl, propyl, allyl og propenyl.

Det vil fremgå fra det etterfølgende at man kan tilveiebringe en rekke varierende løkaktige smakskarakteristika. Således kan man, alt avhengig av de anvendte reaktanter, deres forskjellige mengdeforhold, foruten reaksjonsbetingelsene, frembringe smak av vanlig løk, hvitløk, shallot-løk, etc.

De forskjellige løkaktige smaker, skjønt de er lett kjennbare og forskjellige fra hverandre, har ikke desto mindre en viss likhet, slik at man kan oppnå en meget vid variasjon med hensyn til smaks kvaliteten ved hjelp av foreliggende oppfinnelse. Generelt kan man si at det er ønskelig at blandinger fremstilt ved hjelp av foreliggende fremgangsmåte for frembringelse av vanlig løksmak bør innbefatte fra 50 til 80% disulfid og fra 20-50% trisulfid, de som man ønsker skal frembringe en hvitløksmak bør inneholde fra 30-50% disulfid og fra 30-50% trisulfid (enhver gjenstående del kan eventuelt tilveiebringes av monosulfider), de som skal frembringe en purremak bør inneholde fra 60-70% disulfid og fra 30-40% trisulfid, mens de som skal frembringe en smak av shallotløk bør inneholde fra 50-80% disulfid og fra 20-50% trisulfid. Alle deler, mengdeforhold og prosentsatser er i denne beskrivelse pr. vekt hvis intet annet er angitt.

Fremstillingen av det korrekte forhold mellom alkyl og alkylengrupper er også et trekk ved foreliggende oppfinnelse, såvel som fordelingen av di- og trisulfider slik det er angitt ovenfor. Vanlige løksmaksblandinger bør fortrinnsvis inneholde fra 5 til 50% metylgrupper og fra 50 til 95% av tre karbonatomgrupper, hvorav fra 0 til 40% av de totale alifatiske grupper kan være umettet, mens hvitløk-smaksblandinger bør inneholde fra 0-50% metylgrupper og fra 50 til 100% av tre karbonatomgrupper, hvorav fra 50 til 95% av de alifatiske grupper kan være umettet, purreløk-smaksblandinger kan inneholde fra 5 til 40% metylgrupper og fra 60 til 95% av tre karbonatomgrupper, hvorav 0 til 25% av de alifatiske grupper kan være umettet, gressløk-smaksblandinger kan inneholde fra 10 til 30% metylgrupper, fra 70 til 90% tre karbonatomgrupper og fra 0 til 20%

av to karbonatomgrupper, hvorav 0 til 30% av de totale alifatiske grupper kan være umettet, mens shallotløk-smaksblandinger kan inneholde fra 10 til 30% metylgrupper, fra 70 til 90% tre karbonatomgrupper og hvor fra 40 til 60% av de totale alifatiske grupper kan være umettet.

Det fremgår av det ovenstående at smaksblandinger som fremstilles ifølge foreliggende oppfinnelse kan inneholde fra 0 til 50% metylgrupper hvor resten er tre karbonatom-alifatiske grupper. Av de nevnte tre karbonatomgrupper kan alle være umettede for fremstilling av visse løk- og purre-smakssammensetninger, mens opp til 100% kan være umettet når man ønsker å fremstille hvitløk-smakssammensetninger. To karbonatom-alkylgrupper kan også anvendes i små mengder for å tilveiebringe spesielle organoleptiske smaks-karakteristika, skjønt det generelt er foretrukket ikke å ha mer enn 20% av slike to karbonatomforbindelser. Når man anvender slike forbindelser, bør de i alt vesentlig være mettede.

Utgangsforbindelsene for fremstilling av smaksforbindelsene er alkyl og/eller alkenylhalogenider og et alkalimetalltiosulfat. Typen og mengdeforholdet av de organiske grupper velges slik at man får de ovenfor angitte forhold. De spesielle halogenider som fortrinnsvis bør anvendes, er kloridet, bromidet eller jodidet, og det anvendte halogenid velges slik at man får det forønskede forhold mellom de fremstilte di- eller trisulfider.

Halogenidene av to eller flere utgangsforbindelser kan være de samme eller forskjellige. Således kan man anvende en kombinasjon av jodid og jodid, bromid og bromid, jodid og bromid, jodid og klorid, klorid og bromid, foruten bromid og klorid. Med begrepet "halogenid" slik det brukes her, innbefatter bromider, klorider og jodider.

Det anvendte alkalimetall-tiosulfat er fortrinnsvis et litium-, natrium-, kalium- eller rubidiumsalt, og natriumsaltet er vanligvis foretrukket fordi det er lett tilgjengelig.

Når alkylhalogenidet og tiosulfatet er utgangsforbindelsene, bør man anvende et oppløsningsmiddel som reaksjonsmedium. Halogenidene blandes intimt med nevnte oppløsningsmiddel, hvorefter den ønskede mengde tiosulfat tilsettes, skjønt tilsetningsrekkefølgen kan være omvendt hvis dette er ønskelig. Det er foretrukket at man minst anvender en støkiometrisk mengde av tiosulfatet og det er

129739

vanligvis ønskelig å anvende et svakt molart overskudd av nevnte tiosulfat. Det er vanligvis foretrukket å anvende fra 50 til 20% overskudd av tiosulfatet basert på mengden av halogenidet.

De oppløsningsmidler som kan anvendes for reaksjonen må ha en vesentlig oppløselighet for Bunte's salt og bør være forenlig med de andre reaksjonsbestanddelene. Egnede oppløsningsmidler for nevnte halogenid-tiosulfat-reaksjon innbefatter lavere-alkanol-vannblandinger. Et spesielt foretrukket oppløsningsmiddelsystem er en vandig etanoloppløsning inneholdende 60% etanol.

Bunte's saltet kan således fremstilles in situ, fortrinnsvis og ønskelig ved å oppvarme reaktantene og oppløsningsmidlet under tilbakeløpsbetingelser. Reaksjonen utføres fortrinnsvis ved temperaturer fra 0 til ca. 100°C. Når man bare anvender et svakt overskudd av tiosulfatet, så indikerer en forsvinning av tiosulfatet at Bunte's saltene er blitt dannet.

Når Bunte's salter anvendes som utgangsmaterialer i foreliggende fremgangsmåte, bør de først dispergeres eller oppløses i et vandig reaksjonsmedium som er forenlig med de andre reaktanter. Det er generelt ønskelig å dispergere eller oppløse Bunte's salter i reaksjonsmediet før man tilsetter alkalimetallsulfidet. Mengden av det anvendte sulfid basert på mengden av tilstedeværende Bunte's salter varierer fra 1:5 til 5:1. Man oppnår totalt de beste utbytter når man anvender et forhold på ca. 2 mol Bunte's salter til 1 mol sulfid. Det er underforstått at når Bunte's salter dannes in situ ved en reaksjon mellom halogenidet og et alkalimetalltiosulfat, så kan reaksjonsblandingen direkte behandles med sulfidet etter at man har fjernet et eventuelt tilstedeværende ikke-vandig oppløsningsmiddel, for derved å få en vandig oppløsning. De oppløsningsmidler som kan anvendes for ekstraksjonen er generelt alifatiske hydrokarboner, klorerte hydrokarboner, aromatiske oppløsningsmidler og lignende, som lett skiller seg fra den vandige Bunte's saltoppløsning ved vanlig ekstraksjonsteknikk.

De anvendte alkalimetallsulfider kan være litium-, natrium- og kaliumsulfider, og vanligvis er natriumsulfidet foretrukket på grunn av at det er lett tilgjengelig. Skjønt man kan anvende relativt små mengder av sulfidet, så er det ønskelig at sulfidet er tilstede i minst støkiometriske mengder, og man kan anvende mengder på opp til et overskudd på 20 mol-%. Det er foretrukket at

sulfidet brukes i mengder på fra 0 til 5% i molart overskudd.

Den temperatur ved hvilken sulfidene dannes kan variere fra 0 til 100°C. Ved temperaturer under dette område blir reaksjonen meget langsom, mens høyere reaksjonstemperaturer kan frembringe vanskeligheter med reaksjonsmediet. Den foretrukne temperatur for utføring av reaksjonen for fremstilling av sulfider er ca. 25°C.

Konsentrasjonen av Bunte's salt i reaksjonsmediet er fortrinnsvis så høy som mulig, skjønt alt salt bør være i oppløsning. En for lav konsentrasjon resulterer i store mengder oppløsningsmiddel som må fjernes. Det anvendte konsentrasjonsområde er følgelig fra et til fem molar, fortrinnsvis fra fire til fem molar.

Sulfidet kan vanligvis ikke konsentreres til mer enn ca. to molar, mens en for lav konsentrasjon resulterer i at man må fjerne store mengder oppløsningsmiddel. Konsentrasjonsområdet for sulfidet er følgelig fra 1/10 til 2 molar, idet en konsentrasjon på 1/2 molar er foretrukket.

Reaksjonsmediets pH kan varieres innen et meget bredt område fra nøytralt til alkalisk. Det er vanligvis ikke ønskelig å overskride en pH på 11, og det pH-området som kan anvendes er fra 7 til 12. Den foretrukne pH er 11.

Reaksjonstiden er avhengig av temperaturen. Dannelsen av Bunte's salt skjer ved et forbruk av tiosulfatet, og når man anvender omtrent støkiometriske mengder av tiosulfatet, så blir oppløsningen klar når reaksjonen er fullstendig. Dette vil vanligvis variere fra fem minutter til en time, alt avhengig av det anvendte alkyl eller alkylenhalogenid. Således vil et allylhalogenid gi en raskere reaksjon enn propylhalogenid.

Tiden for dannelse av sulfidblandingen varierer alt avhengig av den spesielle sulfidfordeling man ønsker. Mengder av trisulfider dannes ved begynnelsen av reaksjonen, men disse kan igjen omsette seg med sulfittionet som dannes under fremstillingen av trisulfidene, hvorved man får tilveiebragt disulfider. Følgelig vil det være slik at jo raskere trisulfidene fjernes fra reaksjonsblandingen, jo høyere forhold får man mellom trisulfid til disulfid. Tiden kan variere meget sterkt fra i alt vesentlig øyeblikkelig til to timer, alt avhengig av det ønskede trisulfid/disulfid-forhold. En i alt vesentlig øyeblikkelig reaksjon oppnår man ved å dekke den

129739

vandige reaksjonsblanding med et lag av trisulfidoppløsningsmidlet, f.eks. et hydrokarbon, før man tilsetter alkalimetallsulfidet.

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse tilveiebringer blandinger som inneholder både di- og tri-sulfider. Sulfidblandingen fremstilt ved en reaksjon mellom Bunte's salter og et alkalimetallsulfid, kan fjernes fra reaksjonsblandingen ved en ekstraksjon med et egnet oppløsningsmiddel. En anvendelse av organiske oppløsningsmidler, spesielt alifatiske organiske oppløsningsmidler, såsom isopentan, heksan, petroleter og lignende, har en tendens til å utelukke eventuelt tilstedeværende uorganiske komponenter i reaksjonsblandingen, hvorved man får en viss rensing av de fremstilte sulfider. Oppløsningsmidlet kan så tørkes over et egnet materiale, f.eks. vannfritt natriumsulfat, magnesiumsulfat, kalsiumklorid eller lignende, og det tørkede oppløsningsmiddel kan så fjernes, hensiktsmessig ved en fordampning, f.eks. ved å bruke en turbofilm-fordamper.

Den gjenværende blanding av sulfider kan så renses ytterligere ved destillasjon, ekstraksjon eller lignende. En foretrukket rensing av sulfidene utføres ved en destillasjon under høyvakuum, fortrinnsvis et vakuum på ca. 1 mm Hg eller mindre.

Den nye sulfidblanding kan brukes som sådan eller i kombinasjon med andre spiselige stoffer, hvorved matvarer eller andre produktet kan gis en forønsket løkaktig smak. De her beskrevne blandinger kan således innbefatte både smakssammensetninger og smaksforbedrende sammensetninger. Det er underforstått at en smaksammensetning er en som er i stand til å gi matvarer, som ellers er smaksløse eller smaksfattige, en definitiv og fullstendig smak, mens en smaksforbedrende sammensetning er en som er i stand til å forsterke en eller flere allerede tilstedeværende smaksegenskaper.

En smaksforbedrende sammensetning kan således brukes for å bedre smaken i et dehydratisert løkprodukt, hvor f.eks. smaken er delvis blitt ødelagt eller uønsket endret ved dehydratiseringen og/eller ved en annen bearbeidelse. Det er følgelig underforstått at de her beskrevne sulfidblandinger kan blandes med andre smaksbestanddeler, bærere, oppløsningsmidler eller lignende, hvorved man får dannet sammensetninger som er godt egnet for å tilveiebringe forskjellige smaksegenskaper, bedre allerede tilstedeværende smaksegenskaper i en matvare.

Når sulfidblandinger fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse brukes i smakssammensetninger for å bedre allerede tilstedeværende smaksegenskaper, eller for å tilveiebringe helt nye smaksegenskaper i matvarer, så kan blandingen kombineres med organiske syrer såsom fettsyrer, mettede eller umettede syrer, aminosyrer, alkoholer, inkludert primære og sekundære alkoholer, estere, karbonylforbindelser såsom aldehyder og ketoner, laktoner, cykliske organiske forbindelser, heri innbefattet benzenderivater, alicykliske forbindelser, heterocykliske forbindelser såsom furaner, pyridiner, pyraziner og lignende, foruten andre svovelholdige forbindelser såsom tioler, monosulfider og lignende, proteiner, lipider, karbohydrater foruten såkalte smaksforsterkende stoffer, f.eks. mononatriumglutamat og lignende. Det er underforstått at den mengde og den type forbindelser man velger fra ovennevnte grupper vil være avhengig av den presise organoleptiske smaksegenskap man ønsker i det endelige produkt, og spesielt i forbindelse med smaksammensetninger som skal brukes for å bedre allerede tilstedeværende smaksegenskaper, vil variere meget sterkt, alt avhengig av den eller de typer matvarer man ønsker å gi en spesiell smak eller aroma. Videre kan man tilsette uorganiske forbindelser såsom natriumklorid og konserveringsmidler såsom butylert hydroksyanisol, butylert hydroksytoluen og propylgallat, for derved å frembringe konserverende effekter eller egenskaper i smakssammensetningene eller i det endelige matvareprodukt.

Som nevnt ovenfor kan det også være ønskelig å anvende bærestoffer eller fortykningsmidler såsom gummi arabicum, carragen eller oppløsningsmidler såsom etylalkohol, vann, propylenglykol og lignende. Når bæreren omfatter en emulsjon, så kan smakssammensetningen også inneholde emulgeringsmidler såsom sorbitolderivater, mono- og diglycerider av fettsyrer og lignende.

Med disse bærere kan man frembringe enhver ønsket fysisk form på sammensetningen. Det er videre underforstått at blandinger fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse kan brukes i forstøvnings- tørket, flytende, innkapslet, emulgert eller annen form, når man ønsker å tilsette produktene til forskjellige typer matvarer. Blandingene kan videre brukes alene eller i kombinasjon med andre ingredienser slik disse er angitt ovenfor. Det er videre underforstått at blandinger oppnådd ved bruk av foreliggende fremgangsmåte

129739

kan brukes for å tilveiebringe eller å supplere løkaktige smaks-egenskaper i sauser, kjøttvarer såsom frosne hamburgere, fryse-tørkede svinekoteletter og lignende, supper, tørkede suppeblandinger, dehydratiserte suppeblandinger og lignende, salatdressinger, krydderblandinger for fremstilling av f.eks. eddik- og olje-salatdressinger, smør eller margarin, smakssammensetning for fremstilling av forskjellige typer ost og andre meieriprodukter, såsom sur melk, melkeringer, etc.

Den anvendte mengde av blandinger fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse bør være tilstrekkelig til at man får frembragt den ønskede løkaktige smak eller aroma i det endelige matvareprodukt. Det skal forstås at foreliggende oppfinnelse innbefatter fremstilling av alle typer løkaktige produkter, og innbefatter således vanlig løksmak, hvitløksmak, purremak, gressløksmak, shallotløksmak, etc.

Man bør således anvende en liten, men effektiv mengde av blandingen, og tilstrekkelig til at man får tilveiebragt den ønskede løkaktige smak. Den anvendte mengde vil være avhengig av den matvaresammensetning som skal smaksforbedres, og det er innlysende at man må anvende større mengder når man ønsker å frembringe en løkaktig smak i et materiale som på forhånd mangler alle smaks-karakteristika i denne retning, mens man kan anvende mindre mengder når man ønsker å bedre et naturlig produkt som allerede på forhånd har visse løkaktige smaksegenskaper.

Det er videre innlysende at mengden av di- og trisulfidblandinger fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse kan varieres innen et meget vidt område for derved å få tilveiebragt den ønskede smak eller aroma. En anvendelse av for små mengder gir ikke fullt utbytte, mens for store mengder ikke bare øker omkostningene, men også kan gi en for sterk løksmak, slik at man ikke oppnår det ønskede resultat. Det er følgelig ønskelig at det endelige matvareprodukt ikke inneholder mer enn 10^{-6} deler av blandingen for hver del av den totale sammensetning, og det er generelt foretrukket at man ikke anvender mer enn 10^{-8} deler i det ferdige produkt. Man bør følgelig anvende fra 10^{-8} til 10^{-6} deler av de nye sulfidblandinger. Når disse nye blandinger tilsettes matvarene i form av en total smakssammensetning, bør mengden være tilstrekkelig til at man får en passende balansert smak og/eller aroma i det avsluttende produkt.

Smakssammensetningene bør følgelig fortrinnsvis inneholde fra $10^{-4}\%$ til $10^{-3}\%$ av sulfidblandingen, basert på den totale vekt av smakssammensetningen.

Smakssammensetninger fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse kan tilsettes matvarer på vanlig kjent måte. Smakstoffene kan sammen med eventuelle andre væsker, hvis dette er ønskelig, blandes med bærermaterialer såsom gummi arabicum, gummi tragacant, carragen og lignende, og kan så forstøvningsstørkes til et partikkelformet, fast smaksstoff. Når man ønsker å fremstille en pulverisert smaksblanding, bør de tørkede, faste stoffer og blandingen blandes i en tørrblander for å oppnå en ensartet og homogen blanding.

Når flytende forbindelser er involvert ved fremstillingen av matvarer, kan smakssammensetningen kombineres enten med den væske som skal brukes ved selve fremstillingen eller de kan alternativt tilsettes sammen med en flytende bærer i hvilket de er oppløst, emulgert eller på annen måte dispergert.

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

Eksempel 1

Fremstilling av olje med løksmak.

En 2 liters reaksjonskolbe utstyrt med en mekaniske rører, en kjøler og et termometer ble tilsatt 85,2 g (0,6 mol) metyljodid, 73,8 g (0,6 mol) propylbromid og 372 g (1,5 mol) natriumtiosulfat-pentahydrat sammen med 600 ml av et etanol-vann-reaksjonsmedium, hvorefter kolben ble oppvarmet til koking under tilbakeløp i ca. 10 minutter inntil man fikk en klar oppløsning. Etanolen ble så fjernet på en roterende fordamper, og den vandige oppløsning ble ekstrahert med isopentan.

En oppløsning av natriumsulfid ble fremstilt ved å oppløse 150 g (0,725 mol) av sulfidet i 1200 ml vann. Denne sulfidoppløsning ble så tilsatt den vandige oppløsning. Den dannede emulsjon ble ekstrahert med isopentan inntil den ble klar. Isopentanlaget ble tørket med vannfritt natriumsulfat og deretter fjernet på en roterende fordamper.

De fremstilte organiske sulfider ble destillert under høyvakuum (mindre enn 1 mm Hg), hvorved man fikk et residuum på 78 g, dvs. et utbytte på 84,5% brukbart sulfidprodukt basert på molekylvekten av metylpropyltrisulfid.

En analyse av produktet viste følgende fordeling av forskjellige sulfider.

<u>Forbindelse</u>	<u>Mengde, %</u>
Dimetyldisulfid	spor
Metylpropyldisulfid	10,0
Dimetyltrisulfid	6,8
Dipropyldisulfid	1,4
Metylpropyltrisulfid	57,3
Dipropyltrisulfid	24,5

Den spesielle fordeling av metylpropyltrisulfid og dipropyltrisulfid er meget godt egnet for anvendelse i en løksmaksammensetning for å gi et dehydratisert naturlig materiale en bedret smak og aroma.

Eksempel 2

Fremstilling av løksmaksolje.

Et Bunte's salt ble fremstilt som angitt i eksempel 1 ved å oppvarme 7,10 g (0,05 mol) metyljodid, 6,15 g (0,05 mol) 1-brompropan, 29,8 g (0,125 mol) natriumtiosulfatpentahydrat og 50 ml av en 60% 's etanol-vannoppløsning. Etter å ha fjernet etanolen på en roterende fordamper og ekstrahert den gjenværende oppløsning med isopentan, ble oppløsningen av Bunte's salt tilsatt 250 ml av en 0,2 molar pH 8 fosfatbuffer.

Den bufrede oppløsning ble så blandet med 130 ml av en 0,4 molar natriumsulfidoppløsning i en en-liters kolbe med mekanisk røring i løpet av 15 minutter. Under tilsetningen av natriumsulfidoppløsningen ble pH holdt på 8 ved en samtidig tilsetning av en 2 molar saltsyreoppløsning. Den endelige reaksjonsblanding ble omrørt i 1 time ved pH 8 og deretter ekstrahert tre ganger med 100 ml porsjoner etyleter. Den samlede eteroppløsning ble deretter tørket ved hjelp av vannfritt natriumsulfat. Etyleteren ble så fjernet på en roterende fordamper.

Sulfidene ble destillert og blandingen hadde følgende sammensetning:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mengde (%)</u>
Dimetyldisulfid	8,2
Metylpropyldisulfid	14,3
Dimetyltrisulfid	4,6
Dipropyldisulfid	1,4
Metylpropyltrisulfid	52,9
Dipropyltrisulfid	18,6

Denne sammensetning er meget lik sammensetningen fra eksempel 1, til tross for forskjellen i pH. pH i eksempel 1 var mer enn 11. Sammensetningen fra dette eksempel kan brukes på samme måte som angitt i eksempel 1.

Eksempel 3

Fremstilling av hvitløk-smaksolje.

Fremgangsmåten fra eksempel 1 ble gjentatt, idet man anvendte ekvimolare mengder av metyljodid og allylbromid for fremstilling av Bunte's salter, hvorefter reaksjonen med natriumsulfid ble utført. En analyse av produktet viser følgende fordeling av forskjellige sulfider:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mengde (%)</u>
Dimetyldisulfid	9,2
Allylmetyldisulfid	9,2
Diallyldisulfid	2,7
Dimetyltrisulfid	12,1
Allylmetylsulfid	50,1
Diallyltrisulfid	16,7

Dette materiale har en utmerket hvitløkssmak og kan brukes for fremstilling av meieriprodukter, såsom ost av forskjellige typer, hvorved disse får en utmerket hvitløkssmak.

Eksempel 4

Fremstilling av materiale med purreløkssmak.

Fremgangsmåten fra eksempel 1 ble gjentatt, bortsett fra at natriumsulfidoppløsningen ble holdt i kontakt med Bunte's salter i 72 timer. Produktet viste følgende fordeling av forskjellige sulfider:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mengde (%)</u>
Dimetyldisulfid	12,9
Metylpropyldisulfid	60,5
Dipropyldisulfid	15,1
Dipropyltrisulfid	11,5

Man fikk i alt vesentlig ikke fremstilt noen metylholdige trisulfider. Dette materiale har en utmerket smak av purreløk og kan anvendes for fremstilling av meieriprodukter såsom ost, etc., hvorved man får produkter med purreløksmak.

Eksempel 5

Blandede Bunte's salter ble fremstilt ved å blande 31 ml (0,5 mol) metyljodid og 46 ml (0,5 mol) propylbromid med 278 g (1,1 mol) natriumtiosulfatpentahydrat i 500 ml 60%'s vandig etanol. Blandingen ble oppvarmet inntil den ble klar, og man fikk i alt 600 g vandig oppløsning. 300 g av denne ble tilsatt 66 g natriumsulfidnonahydrat i 500 ml vann under omrøring.

Etter 24 timer ble prøven ekstrahert med isopentan, og isopentanblandingen tørket over vannfri natriumsulfat. Isopentanen ble så fjernet, hvorved man fikk 20,0 g av en olje med følgende sulfidfordeling:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mengde (%)</u>
Dimetyldisulfid	9,4
Metylpropyldisulfid	55,3
Dipropyldisulfid	26,3
Metylpropyltrisulfid	9,0

Denne blanding har en utmerket løksmak.

Eksempel 6

En blanding av 24,6 g (0,2 mol) 1-brompropan, 7,8 g (0,05 mol) etyljodid, 28,4 g (0,2 mol) metyljodid og 124 g (0,5 mol) natriumtiosulfatpentahydrat med 200 cm³ 60% vandig etanol ble fremstilt i en 500 ml kolbe utstyrt med en mekanisk rører, kjøler og nitrogenatmosfære. Blandingen ble omrørt og oppvarmet til koking under tilbakeløp. Etanolen ble så fjernet på en roterende fordamper etter at oppløsningen var blitt klar.

Den gjenværende vandige oppløsning ble behandlet med 52,8 g (0,27 mol) natriumsulfidnonahydrat, hvorved man fikk en emulsjon. Denne ble ekstrahert med isopentan, hvorefter ekstraktet

ble tørket over vannfritt magnesiumsulfat. Isopentanen ble fra-destillert, hvorved man fikk 16 g av en olje med følgende sammensetning:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mengde (%)</u>
Dietylendisulfid	0,3
Etylpropylendisulfid	0,5
Metylpropylendisulfid	5,8
Etylmetylendisulfid	0,6
Dipropylendisulfid	1,7
Dimetylendisulfid	1,7
Dietyltrisulfid	4,8
Dimetyltrisulfid	18,5
Etylpropyltrisulfid	3,9
Etylmetyltrisulfid	4,2
Metylpropyltrisulfid	39,7
Dipropyltrisulfid	18,3

Dette materiale har en utmerket smak av gressløk og kan brukes som angitt ovenfor som tilsetning til meieriprodukter og lignende.

Eksempel 7

Sammensetningen fra eksempel 1 ble oppløst i propylenglykol i tilstrekkelig mengde til at man fikk en propylenglykoloppløsning inneholdende 0,1 vekt-% av nevnte blanding. 0,9 cm³ av denne oppløsning ble tilsatt 7,3 g av en suppeblanding bestående av:

<u>Bestanddeler</u>	<u>Mengde (deler)</u>
Finmalt natriumklorid	35,62
Hydrolysert vegetabilsk protein ("Nestle f BE")	27,40
Mononatriumglutamat	17,81
Sukrose	10,96
Fett	5,48
Sethness karamellfarge (pulver B & C)	2,73

Den resulterende blanding ble tilsatt ca. 330 cm³ kokende vann, hvorved man fikk en suppe med utmerket løksmak.

Sammensetningen fra eksempel 2 ble tilsatt ovennevnte suppeblanding, og denne ble deretter tilsatt kokende vann, hvorved

129739

man fikk en suppe med god løksmak. Lignende resultater ble oppnådd når man anvendte materialet fremstilt ifølge eksempel 5, eller når man anvendte materialet fra eksempel 1 og 5 i kombinasjon.

Eksempel 8

Et halvt gram av blandingen fra eksempel 2 ble emulgert i en oppløsning inneholdende følgende materialer:

100 g gummi arabicum

300 g vann

0,5 g 20%'s oppløsning i etanol av butylert hydroksyanisol.

Den resulterende emulsjon ble forstøvningstørket i en "Bowen Lab Model" forstøvningstørker med en inntakstemperatur på 260°C og en uttakstemperatur på 95°C. 12 g av dette forstøvnings-tørkede materiale ble blandet med 29,2 g av den suppeblanding som er angitt i eksempel 7. Den resulterende blanding ble så tilsatt ca. 330 cm³ kokende vann, og man fikk en utmerket suppe med løksmak.

Eksempel 9

En "gelatinoppløsning" ble fremstilt ved å oppløse 330 g gelatin i 8250 g avionisert vann ved 40°C, og 330 g forstøvnings-tørket gummi arabicum ble oppløst ved romtemperatur i 8250 g avionisert vann, hvorved man fikk en "gummi arabicum-oppløsning". Den sistnevnte oppløsning ble plassert i et 30 liters kar, hvor-etter 2,5 liter av gelatinoppløsningen ble tilsatt. Temperaturen på blandingen ble justert til 37-40°C. Via et rør som munnet ut under overflaten på gummi arabicum-oppløsningen, ble 4000 g av en 0,1 %'s (pr. vekt) oppløsning av blandingen fra eksempel 3 i propylenglykol tilsatt i løpet av ca. 30 minutter.

Blandingens ble omrørt ved 37-40°C inntil man oppnådde en midlere dråpestørrelse på ca. 25 mikron. Den gjenværende gelatin-oppløsning (6 liter) ble så tilsatt. Oppløsningens pH ble så justert til 4,5 til 4,6 med en 10%'s natriumhydroksydoppløsning.

Etter man hadde oppnådd en dråpestørrelse på ca. 25 mikron, ble temperaturen langsomt senket til 25°C i løpet av 2,5 time samtidig som pH ble holdt på 4,5 - 4,6. Kapseloppslemmingen ble så omrørt og avkjølt til 5°C og holdt på denne temperatur under omrøring i minst 2,5 time. Oppslemmingen ble så forstøvningstørket.

De således fremstilte kapsler ble filtrert og blandet med en vegetabilsk suppeblanding i et vektforhold på 1:6. 20 g av den resulterende blanding ble tilsatt ca. 850 cm³ kokende vann, hvorved

man fikk en suppe med utmerket hvitløksmak.

P_a_t_e_n_t_k_r_a_v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av løkaktige smaksstoffer, k a r a k t e r i s e r t v e d at man omsetter en blanding av alifatiske tiosulfater (Bunte's salter) med et alkalimetallsulfid for oppnåelse av en blanding av alifatiske disulfider og trisulfider, hvor de alifatiske grupper er minst to forskjellige alkyl- eller alkenylgrupper med 1-3 karbonatomer, og hvor mengden av disulfidet utgjør fra 30 til 80% av den fremstilte blanding.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at fra 0 til 50% av de alifatiske grupper er metyl, fra 0 til 20% av gruppene inneholder to karbonatomer, mens de gjenværende grupper inneholder tre karbonatomer.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av løksmaksstoff, k a r a k t e r i s e r t v e d at fra 5 til 50% av de alifatiske grupper er metyl, fra 50 til 95% av gruppene inneholder 3 karbonatomer, og ved at fra 0 til 40% av gruppene er umettede.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av hvitløksmaksstoff, k a r a k t e r i s e r t v e d at fra 0 til 50% av gruppene er metyl, fra 50 til 100% av gruppene inneholder 3 karbonatomer, og ved at fra 50 til 95% av gruppene er umettede.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av et purreløksmaksstoff, k a r a k t e r i s e r t v e d at fra 5 til 40% av gruppene er metyl, fra 60 til 95% av gruppene inneholder 3 karbonatomer og ved at fra 0 til 25% av gruppene er umettede.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av gressløksmaksstoffer, k a r a k t e r i s e r t v e d at fra 10 til 30% av gruppene er metylgrupper, fra 0 til 20% av gruppene inneholder 2 karbonatomer og fra 70-90% av gruppene inneholder 3 karbonatomer, og ved at fra 0 til 30% av gruppene er umettede.
7. Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av et shallotløksmaksstoff, k a r a k t e r i s e r t v e d at fra 10 til 30% av gruppene er metyl, fra 70 til 90% inneholder 3 karbonatomer og ved at fra 40 til 60% er umettede.