



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: A 23 L 1/226
C 07 C 149/14
C 07 D 307/46

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



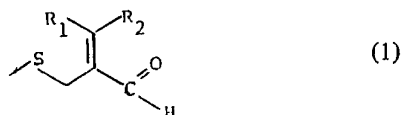
⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

631 876

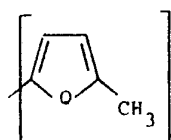
⑫① Gesuchsnummer:	14757/77	⑦③ Inhaber:	International Flavors & Fragrances Inc., New York/NY (US)
⑫② Anmeldungsdatum:	02.12.1977		
⑫③ Priorität(en):	22.12.1976 US 753462	⑦② Erfinder:	Donald Arthur Withycombe, Lincroft/NJ (US) Anne Hruza, Bricktown/NJ (US) Manfred Hugo Vock, Locust/NJ (US) Christopher Giacino, Califon/NJ (US) Braja Dulal Mookherjee, Holmdel/NJ (US) Alan Owen Pittet, Atlantic Highlands/NJ (US) William L. Schreiber, Jackson/NJ (US)
⑫④ Patent erteilt:	15.09.1982		
⑫⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.09.1982	⑦④ Vertreter:	Ritscher & Seifert, Zürich

⑤④ **Organoleptischer Modifikator für Lebensmittel.**

⑤⑦ Der organoleptische Modifikator für Lebensmittel enthält als aktive Komponente mindestens ein alpha-substituiertes Alkylidenmethional der Formel (1)

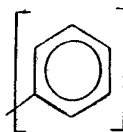


in welcher eine der Gruppen R₁ und R₂ entweder die Formel (1a)



(1a)

oder die Formel (1b)



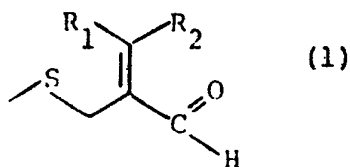
(1b)

und die andere entweder das Wasserstoffatom oder die Methylgruppe darstellt.

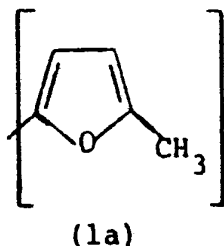
PATENTANSPRÜCHE

1. Organoleptischer Modifikator für Lebensmittel, dadurch gekennzeichnet, dass er als aktive Komponente min-

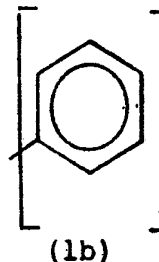
destens ein alpha-substituiertes Alkylidenmethional der Formel (1)



enthält, in welcher eine der Gruppen R_1 und R_2 entweder die Formel (1a)



oder
die Formel (1b)



und die andere entweder das Wasserstoffatom oder die Methylgruppe darstellt.

2. Modifikator nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine der Gruppen R_1 , R_2 der Formel (1a) entspricht und die andere das Wasserstoffatom oder die Methylgruppe ist.

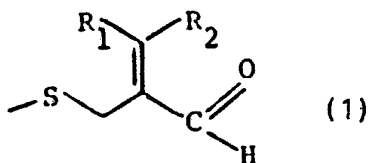
3. Modifikator nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine der Gruppen R_1 , R_2 der Formel (1b) entspricht und die andere das Wasserstoffatom oder die Methylgruppe ist.

4. Modifikator nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es ausserdem als Adjuvans mindestens einen der folgenden Stoffe enthält:

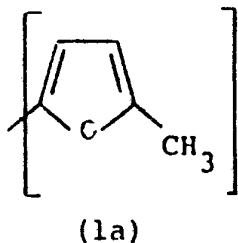
Acetaldehyd, Isobutyraldehyd, Isovaleraldehyd, Methylsulfid, Methyldisulfid, Isobutylacetat, Phenyläthylacetat, Di-

acetyl, Acetophenon, Furfural (50%), Benzaldehyd, Phenyl-
acetaldehyd, Isoamylalkohol, Phenyläthylalkohol, γ -
Butyrolacton, 3-Phenyl-4-pentenal, 3-Phenyl-3-pentenal, 3-
Phenyl-2-pentenal, Methylpyrazin, Tetramethylpyrazin, Tri-
methylpyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin, 2-Äthyl-3-methyl-
pyrazin, 2-Äthyl-3,5-dimethylpyrazin, 2-Äthyl-3,6-dimethyl-
pyrazin, 2-Äthyl-5-methylpyrazin, 2-Äthyl-3-acetylpyrazin,
2-(i-Butyl)-thiazol, 2-(i-Propyl)-thiazol, 2-(n-Propyl)-thiazol,
2-Phenyl-4-pentenal, 2-Phenyl-4-pentenaldimethylacetal, 4-
Methylthiobutanal, trans-2-Hexenal, hydrolysiertes Pflan-
zenprotein, Mononatrium-glutamat, schwarzes Pfefferöl,
Muskatnussöl, Sellerieöl, Zitronenöl und Senföl.

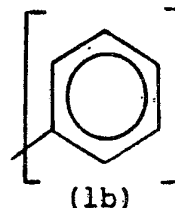
5. Verwendung von alpha-substituierten Alkylidenmethionalen der Formel (1)



in welcher eine der Gruppen R_1 , R_2 entweder der Formel (1a)



oder der Formel (1b)

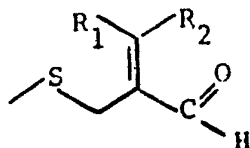


entspricht und die andere entweder das Wasserstoffatom oder die Methylgruppe ist, als organoleptische Modifikatoren für Lebensmittel.

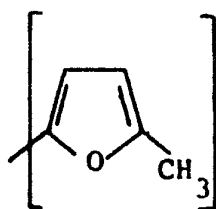
6. Verwendung nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine der Gruppen R_1 , R_2 der Formel (1a) entspricht.

7. Verwendung nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine der Gruppen R_1 , R_2 der Formel (1b) entspricht.

Es wurde gefunden, dass sich alpha-substituierte Alkylidenmethionale der Formel (1)

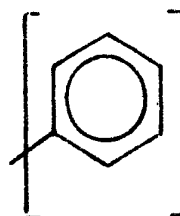


worin R_1 oder R_2 eine der Gruppen



(1a)

oder



(1b)

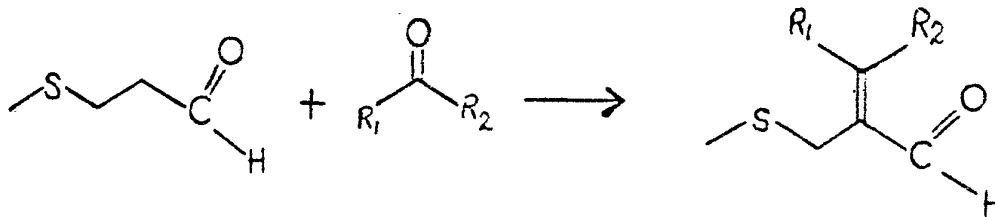
und die andere R-Gruppe Wasserstoff oder Methyl bedeutet, hervorragend zur Verbesserung oder Verstärkung des Aromas oder Geschmacks von Lebensmitteln eignen, d.h. zur Modifikation der organoleptischen Eigenschaften von Lebensmitteln.

Die Erfindung betrifft einen organoleptischen Modifikator für Lebensmittel, der dadurch gekennzeichnet ist, dass er als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der

oben genannten Formel (1) enthält.

Erfindung betrifft auch die Verwendung von Verbindungen der Formel (1) – im folgenden auch kurz «Verbindungen (1)» oder «Alkylidenmethionale (1)» genannt – als organoleptische Modifikatoren für Lebensmittel.

Die Alkylidenmethionale (1) sind erhältlich durch Umsetzen eines Aldehyds oder eines Methylketons mit Methional in Gegenwart einer Base entsprechend der Reaktion:



Dabei bedeuten R_1 und R_2 die oben genannten Gruppen. Als Base eignet sich ein Alkalimetallhydroxyd oder ein Erdalkalimetallhydroxyd. Diese Reaktion ist bekannt als eine «Aldolkondensation». Als Basen können verwendet werden: Lithiumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd und Bariumhydroxyd. Die Konzentration der Base kann 0,1 bis zu 5 molar, vorzugsweise 0,3 bis zu 0,8 molar sein. Die Reaktionstemperatur liegt meist im Bereich zwischen -10 und 50°C , wobei sie eine Funktion der als Katalysator dienenden Base ist.

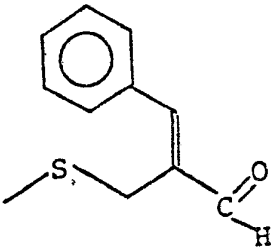
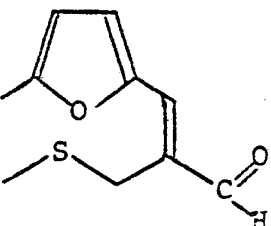
Das Molverhältnis von Methional zu Methylketon oder

Aldehyd ist nicht kritisch, aber ein Verhältnis von 1 : 1 ist besonders zweckmässig.

Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsprodukt meist aufgearbeitet, z. B. indem man es mit einem Lösungsmittel, wie Methylenchlorid, extrahiert, die organische Schicht mit einer schwachen Säure und einer schwachen Base behandelt und anschliessend fraktioniert destilliert, beispielsweise durch Vakuumdestillation.

Typische Beispiele für Alkylidenmethionale (1) und deren Würzeigenschaften sind in folgender Tabelle I angegeben:

Tabelle I

Verbindung	Strukturformel	Würzeigenschaft
2-[(Methylthio)methyl]-3-phenyl-2-propenal		Grünes Unkraut-, Broccoli- und grüne Bohnen-Aroma mit einem ebensolchen Geschmack bei 20 T/Mill.
5-Methyl-α-[(methylthio)methyl]-2-furanacrolein		Kartoffelartiger, methionalartiger, grüner schwefelartiger, an hydrolysiertes Gemüseprotein erinnernder, an Hähnchen, Kohl und grüne Kartoffel erinnernder Aromacharakter mit kartoffelartigen, metallisch schwefelgrünen, kohlrartigen, hähnchen- und pilzartigen Geschmacks-Nuancen – bei 1 T/Mill.

Das Destillat von hydrolysiertem Pflanzenprotein scheint folgende alpha-substituierte Alkylidenmethionale zu enthalten:

1-[(Methylthio)methyl]-3-phenyl-2-propenal und 2,8-Dithianon-4-en-4-carboxaldehyd.

Die Verbindungen (1), nämlich 2-[(methylthio)methyl]-3-phenyl-2-propenal und 5-Methyl-α-[(methylthio)methyl]-2-furanacrolein, haben überraschende und unerwartete vorteilhafte Eigenschaften gegenüber hydrolysiertem Pflanzenprotein, soweit es die organoleptischen Eigenschaften dieser Substanzen betrifft. Wenn hydrolysiertes Pflanzenprotein mit Verbindungen (1) verglichen werden, werden folgende Ergebnisse erzielt:

1. 5-Methyl-α-[(methylthio)methyl]-2-furanacrolein:

Bei einer Konzentration von 0,02 T/Mill. wird ein süßes, leichtes, schwefelartiges, an gekochte Kartoffel erinnerndes, kohlrartiges, minzeartiges, metallisches Aroma und ein ebensolcher Geschmack erzielt.

Bei einer Konzentration von 0,5 T/Mill. wird ein süßes, leicht schwefelartiges, an gekochte Kartoffel erinnerndes, kohlrartiges, minzeartiges und metallisches Aroma und ein ebensolcher Geschmack erzielt.

2-[(Methylthio)methyl]-3-phenyl-2-propenal:

Bei einer Konzentration von 1 T/Mill. wird ein grünes, krautiges Aroma mit Mononatrium-glutamat-artigen Charakteristiken und ausserdem ein süßes Mundgefühl erzielt, wodurch die Verbindung ein langanhaltendes Aroma und einen ebensolchen Geschmack erhält und deswegen sehr interessant und brauchbar wird für die Verwendung mit Fleischextrakt. Wenn das 2-[(Methylthio)methyl]-3-phenyl-2-propenal zu einer 0,1%igen Lösung aus hydrolysiertem Pflanzenprotein gegeben wird, wird der Mundgefühl/Mononatrium-glutamateffekt erhöht und die Stärke der Säure wird mit 2 T/Mill. des Propenals gesteigert. Andererseits sind bei einem 0,1%igen hydrolysiertem Pflanzenprotein die Noten der beiden erfindungsgemässen Verbindungen, wie beispielsweise die grüne Gemüsenoten des 2-[(Methylthio)methyl]-3-phenyl-2-propenal und die schwefelig metallischen Noten des 5-Methyl-α-[(methylthio)methyl]-2-furanacrolein im hydrolysierten Pflanzenprotein vorhanden. Beide Verbindungen sind geeignet, das Aroma und den Geschmack von hydrolysiertem Pflanzenprotein zu verbessern bzw. zu verstärken, obwohl ihre organoleptischen Eigenschaften verschieden sind.

Beide Verbindungen stellen gegenüber hydrolysiertem Protein einen Fortschritt dar und haben, verglichen mit hydrolysiertem Pflanzenprotein, unerwartete, überraschende und vorteilhafte organoleptische Eigenschaften.

30 Wenn die Alkylidenmethionale (1) als Würz-Hilfsstoffe für Lebensmittel oder zum Verbessern oder Verstärken der Geschmacks- oder Aromacharakteristiken von Lebensmitteln verwendet werden, spielt unter Umständen auch die Natur der zusammen mit den Methionalen zugesetzten Bestandteile eine Rolle, die ebenfalls dazu dienen, die organoleptische Charakteristiken des behandelten fertigen Lebensmittelproduktes zu beeinflussen.

Unter dem Begriff «Verbessern» wird allgemein verstanden, dass einem milden, relativ geschmacklosen Lebensmittel Aroma und Geschmack verliehen wird oder, dass eine bereits vorhandene Würzcharakteristik verstärkt wird, wenn beispielsweise die natürliche Würze in gewisser Weise unzureichend ist, oder dass ein bereits vorhandener Aroma- und Geschmackseindruck in seiner Qualität oder Charakter 45 beeinflusst und/oder modifiziert wird.

Unter «Verstärken» wird im wesentlichen verstanden, dass eine Geschmacks- oder Aromacharakteristik oder Geschmacks- oder Aromanote ohne Veränderung der Qualität intensiviert wird. Es wird hierbei also keine zusätzliche 50 Würznote verliehen.

Unter «Lebensmittel» werden feste und flüssige, verzehrbare oder kaubare Produkte verstanden, wobei zu den letztgenannten beispielsweise Kaugummi gehört. Diese Produkte müssen nicht unbedingt Nährwert besitzen. Solche Lebensmittel umfassen Suppen, Getränke, Gelatine-Desserts, Molkereiprodukte, Zuckerwaren, Gemüse, Getreideprodukte, alkoholfreie Getränke, Snacks und dergleichen.

Zusatzstoffe, die als Additive oder Würz-Hilfsstoffe verwendet werden können, sind allgemein bekannt und in der Literatur ausreichend beschrieben. Sie müssen naturgemäss mit den Verbindungen (1) organoleptisch verträglich sein, dürfen mit diesen nicht reagieren, dürfen nicht toxisch oder in irgendeiner anderen Weise schädlich sein. Zu solchen 65 Würz-Hilfsstoffen oder Trägersubstanzen gehören im weitesten Sinn Stabilisatoren, Verdickungsmittel, Netzmittel, Konditionierungsmittel, andere Würzstoffe sowie Würzverstärker.

Zu den Stabilisatoren gehören Konservierungsmittel, z. B. Natriumchlorid; Antioxydationsmittel, z. B. Calcium- und Natriumascorbat, Ascorbinsäure, butyliertes Hydroxyanisol (Gemisch aus 2 und 3 tert.-Butyl-4-hydroxyanisol), butyliertes Hydroxytoluol (2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol), Propylgallat und dergleichen; sowie Sequestrieremittel, z. B. Zitronensäure.

Verdickungsmittel umfassen Träger, Bindemittel, Schutzkolloide, Suspendiermittel, Emulgiermittel und dergleichen, z. B. Agar-Agar, Carrageenan; Cellulose und Cellulosederivate, wie Carboxymethylcellulose und Methylcellulose; natürliche und synthetische Gummiarten, wie Gummiarabikum, Tragacanthgummi; Gelatine, proteinhaltige Substanzen; Lipide, Kohlehydrate, Stärken; Pektine und Emulgiermittel, z. B. Mono- und Diglyceride von Fettsäuren, Magermilchpulver, Hexosen, Pentosen, Disaccharide, z. B. Zuckersirup und dergleichen.

Netzmittel umfassen Emulgiermittel, z. B. Fettsäuren, wie Caprinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und dergleichen, Mono- und Diglyceride von Fettsäuren, Lecithin, Entschäumungsmittel und Würzdispersionemittel, wie Sorbitanmonostearat, Kaliumstearat, hydrierter Tall-Alkohol und dergleichen.

Konditionierungsmittel umfassen beispielsweise Bleich- und Reifungsmittel, z. B. Benzoylperoxid, Calciumperoxid, Wasserstoffperoxid und dergleichen; Stärkemodifizierungsmittel, wie Peressigsäure, Natriumchlorit, Natriumhypochlorit, Propylenoxid, Succinanhydrid und dergleichen, Puffermittel und Neutralisationsmittel, z. B. Natriumacetat, Ammoniumbicarbonat, Ammoniumphosphat, Zitronensäure, Milchsäure, Weinessig und dergleichen; Konservierungsmittel, wie Aluminiumnatriumsulfat, Calciumchlorid und Calciumgluconat; Texturierungsmittel, Mittel gegen Zusammenbacken, z. B. Aluminiumcalciumsulfat und dreiwertiges Calciumphosphat; Enzyme, Hefestoffe, z. B. Calciumlactat und Calciumsulfat; Nährstoff-Zusatzmittel, z. B. Eisensalze, wie Ferriphosphat, Ferrogluconat und dergleichen, Riboflavin, Vitamine, Zinkquellen, wie Zinkchlorid, Zinksulfat und dergleichen.

Andere Würzstoffe und Würzverstärker sind Vanillin, Äthylvanillin, Diacetyl, Phenäthyl-2-furoat, Maltol, Nerylbutyrat, Amylbutyrat, Allylcaproat, Citral, 4-Methylthiobutanal, 2-trans-Hexenal, Dimethylsulfid, Linalool, Essigsäure, Methylsulfid, Acetaldehyd, Isovaleraldehyd, Isoamylalkohol, Essigsäure, Lactone, wie δ -Decalacton, δ -Undecalacton und δ -Nonalacton, Isoamylester, einschliesslich das Acetat, Butyrat und Octanoat, Pyrazine, wie Dimethylpyrazin, 2-Äthyl-3-methylpyrazin, 2-Äthyl-3-methylpyrazin, 2,3-Diäthyl-5-methylpyrazin, 2-Äthyl-3-acetylpyrazin, Tetramethylpyrazin, 2-Methylpyrazin, Amyloctanoat, Benzoesäure, Pyridin, Phenyllessigsäure, Cinnamylester, wie das Propionat, 4-Phenyl-3-buten-2-on, 3-Phenyl-2-pentenal, 3-Phenyl-3-pentenal, 3-Phenyl-4-pentenal, 2-Phenyl-2-methyl-4-pentenal, 2-Phenyl-4-pentenal, 2-Phenyl-4-pentenaldimethylacetal, 2-Isobutylthiazol, 2-(sek.-Butyl)thiazol, 2-(i-Propyl)thiazol und 2-(n-Propyl)thiazol. Diese Bestandteile werden in entsprechenden Mengenanteilen verwendet, um die gewünschte Wirkung zu erzielen.

Die Alkylidenmethionale (1) können in gewissen Fällen in Mengen verwendet werden, die in einem relativ weiten Bereich variieren, wobei jeweils der gewünschte organoleptische Effekt auch von der Natur des Produktes abhängt. So werden entsprechend grössere Mengen benötigt, wenn das zu würzende Produkt einen relativ milden Geschmack hat, während verhältnismässig geringe Mengen des Würzstoffes ausreichen, wenn lediglich ein unzureichender natürlicher Geschmack oder ein unzureichendes natürliches Aroma verstärkt und intensiviert werden soll. Wesentlich ist in jedem

Fall, dass die zugegebene Menge ausreicht, um die organoleptischen Charakteristiken der Substanz entsprechend zu beeinflussen.

Zu wenig Würzstoff ist nutzlos, während ein Überschuss unnötige Kosten verursacht und in extremen Fällen das Geschmacks-Aroma-Gleichgewicht stören kann.

Es wurde gefunden, dass je nach dem fertigen Lebensmittelprodukt die Mengen an alpha-substituierten Alkylidenmethionalen von beispielsweise nur 0,02 T/Mill. bis zu etwa 50 T/Mill., bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung verwendet werden können, wobei der bevorzugte Bereich bei etwa 0,2 bis zu etwa 25 Gewichtsteilen pro Mill. liegt. Höhere Konzentrationen werden nicht empfohlen, da keine bessere Wirkung erzielt wird. Wenn das Alkylidenmethional (1) als Bestandteil einer Würzzubereitung verwendet wird, muss darauf geachtet werden, dass eine ausreichende Menge vorhanden ist, um die gewünschte Konzentration in dem zu würzenden Lebensmittel zu erreichen.

Erfindungsgemässe organoleptische Modifikatoren in Form von Würzzubereitungen enthalten das Alkylidenmethional (1) meist in Konzentrationen von etwa 0,1 bis zu etwa 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Würzzubereitung.

Solche Würzmischungen können nach herkömmlichen Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise in bekannten Mischvorrichtungen für Teig oder Fruchtgetränke. Die Bestandteile können einfach in den entsprechenden Mengen bis zur gewünschten Konsistenz, Homogenität der Dispersion usw. gemischt werden. Andererseits können die Würzmischungen in Pulverform hergestellt werden, indem Alkylidenmethional (1) mit beispielsweise Gummiarabikum, Tragacanthgummi, Carrageenan und dergleichen gemischt und anschliessend sprühgetrocknet werden. Vorgefertigte Würzmischungen in Pulverform, z. B. fruchtwürzige Pulvermischungen, werden durch Mischen getrockneter Feststoffe, z. B. Stärke, Zucker und dergleichen, und Alkylidenmethional (1) in einem Trockenmischer hergestellt.

Zur Zeit werden die Alkylidenmethionale (1) bevorzugt mit folgenden Additiven oder Hilfsstoffen kombiniert:

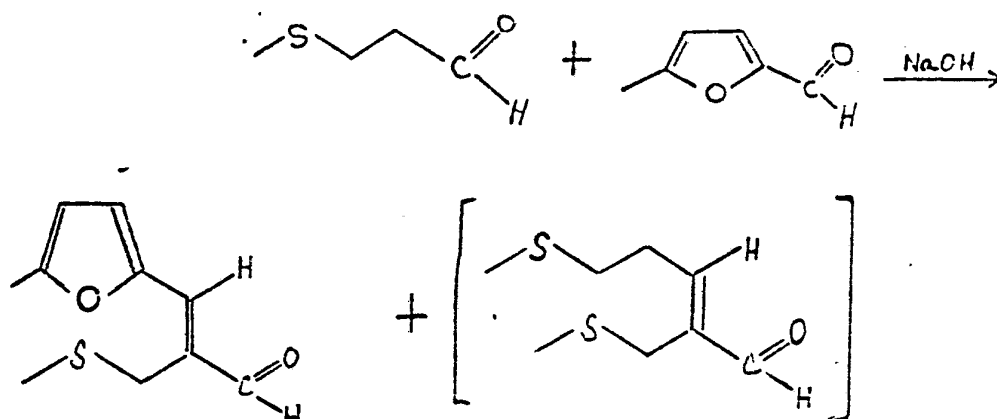
40 Acetaldehyd;
Isobutyraldehyd;
Isovaleraldehyd;
Methylsulfid;
Methyldisulfid;
45 Isobutylacetat;
Phenyläthylacetat;
Diacetyl;
Acetophenon;
Furfural (50%);
50 Benzaldehyd;
Phenylacetaldehyd;
Isoamylalkohol;
Phenyläthylalkohol;
 γ -Butyrolacton;
55 3-Phenyl-4-pentenal;
3-Phenyl-3-pentenal;
3-Phenyl-2-pentenal;
Methylpyrazin;
Tetramethylpyrazin;
60 Trimethylpyrazin;
2,6-Dimethylpyrazin;
2-Äthyl-3-methylpyrazin;
2-Äthyl-3,5-dimethylpyrazin;
2-Äthyl-3,6-dimethylpyrazin;
65 2-Äthyl-5-methylpyrazin;
2-Äthyl-3-acetylpyrazin;
2-(i-Butyl)thiazol;
2-(i-Propyl)thiazol;

2-Phenyl-4-pental;
 2-Phenyl-4-pentaldimethylacetal;
 4-Methylthiobutanal;
 trans-2-Hexenal;
 hydrolysiertes Pflanzenprotein;
 Mononatriumglutamat;
 schwarzes Pfefferöl;

Muskatnussöl;
 Sellerieöl;
 Zitronenöl;
 Senföl.

5 Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert.

(A) Herstellung von 5-Methyl- α -[(methylthio)methyl]-
 2-furanacrolein
 Reaktion:



In einen mit mechanischem Rührer, 250 ml Einfülltrichter, Y-Adapter, Thermometer und Friedrich-Kühler ausgestatteten 1-Liter-Reaktionskolben wurden 104 g Methional und 110 g 5-Methylfurfural eingebracht. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C gekühlt und 100 ml einer 0,5molaren Natriumhydroxidlösung wurden unter Rühren tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmasse wurde weitere 2 Stunden bei 0 °C gerührt. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit drei 100-ml-Portionen Methylenchlorid extrahiert und die Extrakte zusammengegeben, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und auf einem Drehverdampfer eingedampft. Das erhaltene Produkt wurde an einer kurzen Säule destilliert, Siedepunkt 155 °C (5 mm Hg).

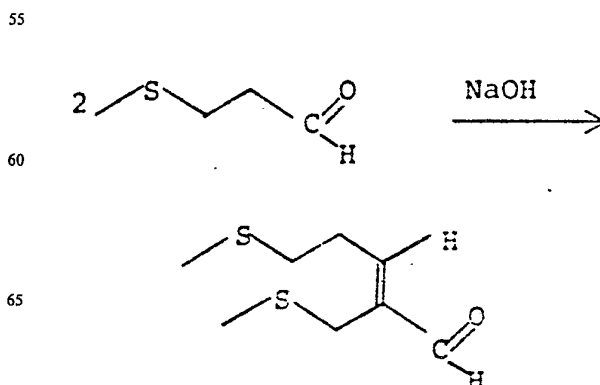
Die NMR-Daten waren folgende:

Chemische Verschiebung (ppm)	Zuordnung	Integration
2.06 (s)	CH ₃ -S-	3H
2.36 (s)	C	3H
3.68 (s)	CH ₃ -C-O	2H
6.06 (d, J = 4H ₂)	C=C-CH ₂ -S-	1H
6.62 (d, J = 4H ₂)	Furan Protone	1H
6.78 (s)	olefinisches Proton	1H
9,26 (s)	HC=O	1H

Die MS-Spektraldaten waren folgende:

m/e	Relative Intensität (%)
43	53
51	14
65	12
77	42
91	34
93	23
105	11
119	14
120	22
121	19
149	100
150	11
196	62

(B) Herstellung von 2,8-Dithianon-4-en-4-carboxaldehyd
 Reaktion:

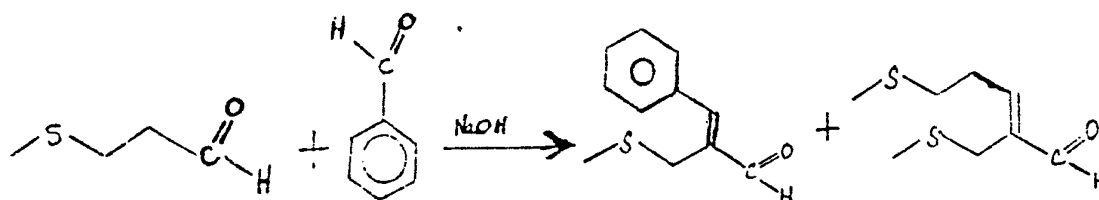


Die IR-Daten waren folgende:
 Absorptionbänder cm⁻¹ 780, 850, 1015, 1120, 1210, 1355, 1420, 1500, 1570, 1615, 1665, 2910

In einen mit mechanischem Rührer, 250-ml-Einfülltrichter, Y-Adapter, Thermometer und Friedrich-Kühler ausgerüsteten 1-Liter-Reaktionskolben wurden 208 g Methional eingebracht. Die Reaktionsmasse wurde auf 0 °C gekühlt und dann wurden 100 ml einer 0,5molaren Natriumhydroxidlösung unter Rühren tropfenweise zugegeben. Die er-

haltene Reaktionsmasse wurde mit drei 100-ml-Portionen Methylenchlorid extrahiert und die Extrakte zusammengegeben, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und an einem Drehverdampfer eingedampft. Das gewonnene Produkt wurde einer Vakuumdestillation unterworfen und ein Produkt erhalten, dessen Siedepunkt 129 °C (1 mm Hg) betrug.

(C) Herstellung von 2-[(Methylthio)methyl]-3-phenyl-2-propenal
Reaktion:



In einen mit Rührer, Thermometer und Einfülltrichter ausgerüsteten 100-ml-Dreihalskolben wurden 0,5 g Kaliumhydroxid in 10 ml Methanol eingebracht. Das Gemisch wurde auf 5 bis 10 °C gekühlt und Benzaldehyd (10,0 g) zugeetzt. Während die Reaktionstemperatur bei 5 bis 10 °C gehalten wurde, wurden 10,0 g Methional tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde dann bis auf Zimmertemperatur erwärmt, und zwar durch Stehenlassen, und 1 Stunde gerührt. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wurde unter vermindertem Druck abgedampft und das Gemisch zwischen Wasser und Äther aufgeteilt. Die organische Schicht wurde mehrere Male mit Wasser und einmal mit gesättigter Lauge gewaschen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verblieb ein gelbes Öl, das destilliert wurde. Dabei wurden 6,1 g eines Produktes aufgefangen, dessen Siedebereich bei 104 bis 111 °C (0,4 mm Hg) lag.

Das Destillat wurde aus Äther-Hexan kristallisiert und dann zweimal aus Äther umkristallisiert, wobei 1,5 g farblose Nadeln erhalten wurden, deren Schmelzpunkt bei 30,4 bis 31 °C lag.

Die NMR-Daten sind folgende:

Chemische Verschiebung (ppm)	Zuordnung	Integration
22.12 (s)	CH ₃ S	3H
3.56 (s)	=C-CH ₂ -S-	2H
7.62-7.19 (m)	aromatische Protone + olefinische Protone	6H
9.53 (s)	HC=O	1H

Die Infrarot-Absorptionsbänder sind folgende:
cm⁻¹ 695, 740, 755, 865, 1125, 1200, 1320, 1430, 1450, 1620, 1680, 2920.

Die MS-Daten sind folgende:

m/e	Relative Intensität (%)
29	22
39	24

m e	Relative Intensität (%)
45	22
63	18
91	28
115	100
116	93
117	56
144	44
m 192	18

Beispiel 1

Zu einer Portion einer Standard-Salatsosse wurde 2-[(Methylthio)methyl]-3-phenyl-2-propenal, hergestellt nach Absatz C, in einer Menge von 0,10 T/Mill. zugegeben. Das erhaltene Gemisch hatte eine charakteristische Broccoli/grüne «fava» Bohnen-Note. Die Salatsosse war eine Mischung aus folgenden Bestandteilen:

Bestandteile	Mengenanteile
Schwarzes Pfefferöl	3
Muskatnussöl	3
Sellerieöl	3
Zitronenöl	3
Senföl	1
Weinessig-Zitronensäure (50:50 Mischung)	120
Stärkepaste, hergestellt aus Tapiokamehl-Wasser (50:50 Mischung)	300
Flüssiges Eidotter	210
Natriumchlorid	7
Zucker	10
Senf	20
Johannisbrotgummi	6

Beispiel 2
Kartoffelwürze

Es wurde ein Kartoffelwürzstoff durch Mischen folgender Bestandteile hergestellt:

Bestandteile	Gewichtsteile
Diacetyl (1%ige Lösung)	0,20
Furfural	0,2
2-Acetyl-3-äthylpyrazin (1%ige Lösung)	1,0
2-Äthyl-3-methylpyrazin	4,0
Methional	2,0
5-Methyl- α -[(methylthio)-methyl]-2-furanacrolein (hergestellt nach Absatz A)	0,2
Äthanol (95%ig, unvergällt)	91,6

Eine Versuchsreihe mit fünf einzelnen Proben verglich die obengenannte Mischung mit einer solchen, die kein 5-Methyl- α -[(methylthio)methyl]-2-furanacrolein enthielt, sonst aber die gleichen Bestandteile aufwies. Die Untersuchungen wurden in einer Konzentration von 10 T/Mill. in Wasser durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass das 5-Methyl- α -[(methylthio)methyl]-2-furanacrolein der Würzmischung einen an gestampfte Kartoffeln erinnernden Geschmack mit Kohl-Nuancen verlieh.

10