

Vznik derivátov tiofénu v Maillardových a pyrolytických reakciách

MILAN KOVÁČ – MICHAL UHER – OLGA RAJNIAKOVÁ – JAROSLAV KOVÁČ

Súhrn. Práca uvádza poznatky o derivátoch tiofénu, ktoré majú význam v chémii aromatických látok. Uvádza i výskyt jednotlivých derivátov tiofénu, možnosť ich tvorby v Maillardových a pyrolytických reakciách, ako aj v modelových systémoch. Pre niektoré deriváty sa navrhuje predpokladaný mechanizmus ich vzniku.

Deriváty tiofénu sú známe ako liečivá, pesticídy, farbivá a v posledných rokoch sa preukázal ich potenciálny význam v chémii aromatických (vonných) látok. Identifikovali ich v mnohých potravinách, v ktorých významne prispievajú k senzorickým vlastnostiam. Vo všeobecnosti sú to deriváty tiofénu s alkylovou, hydroxylalkylovou, vinylovou, formylovou, acetylovou, merkaptovou, alkyloxy a alkytio skupinami [1].

Vzťah medzi štruktúrou a organoleptickými vlastnosťami možno iba veľmi ťažko určiť, pretože i veľmi rozdielne štruktúry majú podobné vône, a naopak štruktúry veľmi podobné sa v arómach veľmi líšia. Treba dodať, že pre danú štruktúru povaha, poloha, izoméria a chiralita skupín môžu vôňu úplne zmeniť. Tieto vzťahy sú podmienené individuálnou citlivosťou čuchu, ako aj vonným synergizmom prostredníctvom pestrej palety organických látok.

Ako súčasť aromatických látok spolu s kyslíkatými a dusíkatými heterocyklickými zlúčeninami sa vyskytujú aj deriváty tiofénu, ktoré sa identifikovali pomocou plynovej chromatografie často v spojení s hmotnostnou spektrometriou. Tabuľka 1 uvádza niektoré už identifikované deriváty tiofénu vyskytujúce sa v malých množstvách v rôznych druhoch potravín. Ako vidieť z tabuľky 1, sám tiofén sa vyskytuje v hovädzom a kuracom mäse, káve, bielom chlebe, pekárenských kvasniciach a pečených zemiakoch. Monosubstituované a disubstituované alkylderiváty tiofénu sa našli v cibuli, repke olejnej

Ing. Milan Kováč, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

Doc. Ing. Michal Uher, CSc., Ing. Olga Rajniaková, CSc., prof. Ing. Jaroslav Kováč, DrSc.,

Katedra organickej chémie, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Tabuľka 1
Table 1

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Názov ¹	Literatúra, zdroj ²
H	H	H	H	tiofén ³	2 11 16 18 4 23 24 d c a k k b 27 28 29 31 32 33 34 40 k l n t
CH ₃	H	H	H	2-metyltiofén ⁴	2 3 7 8 14 11 15 16 28 21 d, g, m b, c a a 23 24 25 27 28 29 31 32 37 b c k l p 40 41 42 43 t m v
H	CH ³	H	H	3-metyltiofén ⁵	2 3 d, g
CH ₃	CH ₃	H	H	2,3-dimetyltiofén ⁶	3 g
CH ₃	H	CH ₃	H	2,4-dimetyltiofén ⁷	3 17 g
CH ₃	H	H	CH ₃	2,5-dimetyltiofén ⁸	3 17 7 g m
H	CH ₃	CH ₃	H	3,4-dimetyltiofén ⁹	3 17 g
C ₂ H ₅	H	H	H	2-etyltiofén ¹⁰	2 16 d
C ₂ H ₅	H	H	C ₄ H ₉	5-butyl- 2-etyltiofén ¹¹	2 13 e l
C ₄ H ₉	H	H	H	2-butyltiofén ¹²	16 a
C ₅ H ₁₁	H	H	H	2-pentyltiofén ¹³	13 16 e a
C ₈ H ₁₇	H	H	H	2-oktyltiofén ¹⁴	16 a
HO-CH ₂	H	H	H	2-hydroxymetyl- tiofén ¹⁵	5 16 18 19 f a k
CH ₃ CO- -O-CH ₂ -	H	H	H	2-acetyloxymetyl- tiofén ¹⁶	18 19 k
CHO-	H	H	H	2-tiofénkarb- aldehyd ¹⁷	5 9 12 14 16 18 22 23 24 f i h b a k a b 35 36 38 39 40 o r s t

Tabuľka 1 (pokračovanie)
Table 1 (Continued)

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Názov ¹	Literatúra, zdroj ²
CHO-	CH ₃	H	H	3-metyl-2-tiofénkarbaldehyd ¹⁸	5 14 f b
CHO-	H	H	CH ₃	5-metyl-2-tiofénkarbaldehyd ¹⁹	10 13 14 16 19 36 i e b a k o
H	CH=O	H	H	3-tiofénkarbaldehyd ²⁰	14 16 18 b a k
CH ₃	CHO	H	CH ₃	2,5-dimetyl-3-tiofénkarbaldehyd ²¹	14 16 b a
CH ₃ CO	H	H	H	2-acetylthiofén ²²	5 10 14 16 4 18 19 21 30 f j b a k a k 31 32 41 43 l f v
CH ₃ CO	CH ₃	H	H	2-acetyl-3-metylthiofén ²³	18 19 k
CH ₃ CO	H	CH ₃	H	2-acetyl-4-metylthiofén ²⁴	19 k
CH ₃ CO	H	H	CH ₃	2-acetyl-5-metylthiofén ²⁵	14 16 18 19 b a k
H	CH ₃ CO	H	H	3-acetylthiofén ²⁶	6 14 16 l b a
C ₂ H ₅ CO	H	H	H	2-propionylthiofén ²⁷	16 18 19 a k
C ₂ H ₅ CO	H	H	Me	5-metyl-2-propionylthiofén ²⁸	16 a
-CH=CH- -CH=O	H	H	H	3-(2-tienyl)-akroleín ²⁹	14 16 b a
-COOCH ₃	H	H	H	metylester kyseliny 2-tiofén karb. ³⁰	19 k

a – hovädzie mäso, Beef; b – bravčová pečeň, Pork liver; b₁ – solené bravčové mäso, Brined pork; c – kuracie mäso, Chicken; d – repka olejná, Rape; e – kukurica, Maize; f – špargľa, Asparagus; g – cibula, Onion; h – hriby, Mushrooms; i – lieskovce, Hazel-nuts; j – pražené orechy, Roast nuts; k – káva, Coffee; l – biely chlieb, White bread; m – tiamín, Thiamine; n – pečené zemiaky, Roast potatoes; o – alkoholické nápoje (koňak, whisky), Drinks (brandy, whisky); p – čaj, Tea; r – múka, Flour; s – sója, Soya; t – pekárenské kvasnice, Baker's yeast; v – cysteín, Cysteine.

¹Name; ²References, Source; ³Thiophene; ⁴2-Methylthiophene; ⁵3-Methylthiophene; ⁶2,3-Dimethylthiophene; ⁷2,4-Dimethylthiophene; ⁸2,5-Dimethylthiophene; ⁹3,4-Dimethylthiophene; ¹⁰Ethylthiophene; ¹¹5-Butyl-2-ethylthiophene; ¹²2-Buthylthiophene; ¹³2-Pentylthiophene; ¹⁴Octylthiophene; ¹⁵2-Hydroxymethylthiophene; ¹⁶2-Acetyloxymethylthiophene; ¹⁷2-Thiophenecarbaldehyde; ¹⁸3-Methyl-2-thiophenecarbaldehyde; ¹⁹5-Methyl-2-thiophenecarbaldehyde; ²⁰3-Thiophenecarbaldehyde; ²¹2,5-Dimethyl-3-thiophenecarbaldehyde; ²²2-Acetylthiophene; ²³2-Acetyl-3-methylthiophene; ²⁴2-Acetyl-4-methylthiophene; ²⁵2-Acetyl-5-methylthiophene; ²⁶3-Acetylthiophene; ²⁷2-Propionylthiophene; ²⁸5-Methyl-2-propionylthiophene; ²⁹3-(2-Thienyl)-acrolein; ³⁰2-Thiophene carboxylic acid methyl ester.

i v aróme čierneho čaju. Okrem uvedených upravených alebo neupravených potravín či zeleniny sa karbaldehydy tiofénu vyskytujú v špargli, alkoholických nápojoch (najmä typu koňak, whisky), múke, lieskových orechoch a hubách. Prítomnosť acetyltiofénov a propionyltiofénov bola potvrdená v aróme mäsa, kávy a bieleho chleba.

Merkaptotiofény sú opísané ako dôležitá súčasť arómy pečeného mäsa a rôznych iných druhov potravín. Slabú vôňu cibule, cesnaku, i kávy vykazujú zasa sulfidy a disulfidy tiofénu. Z uvedeného sa zdá, že tiofény majú obmedzenú použiteľnosť pri tvorbe aróm pre potraviny, pretože ich senzorické vlastnosti môžu byť síce silné, ale nie vždy žiadúce.

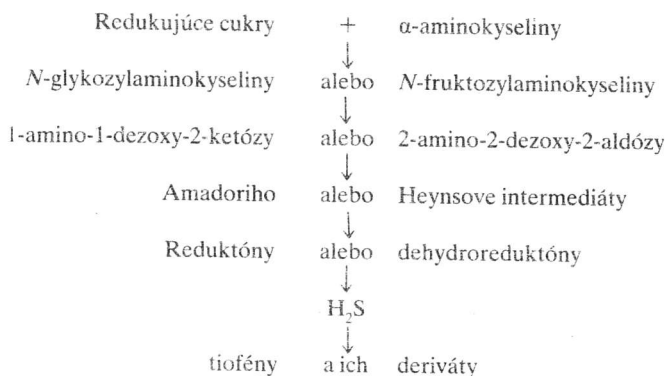
V tabuľke 1 neuvádzame deriváty dihydrotiofénov, ktoré boli identifikované aj v niektorých potravinách či zelenine, napr. v cibuli 3,4-dimetyl-2,5-dihydro-2-tiofén [17], v káve a hubách 4,5-dihydro-2(3*H*)-tiofenón [12, 44] alebo 4,5-dihydro-3(2*H*)-tiofenón v pražených lieskových orieškoch, káve a pečenom mäse [13, 16, 19]. V literatúre je opísaný aj rozklad tiamínu, z ktorého vzniká napr. 2-acetyltetrahydrotiofén [8].

Uvedené deriváty tiofénu ako heterocyklické aromatické látky sa neproduktujú enzymatickou cestou, ale sa tvoria najmä v procese tepelnej úpravy potravín (dusením, pečením, varením). Vo všetkých prípadoch však vznikajú zo základných zložiek potravín, ktoré sa nachádzajú vo všetkých potravinách v rôznych množstvách.

Ako hlavné prekursori vzniku derivátov tiofénov sú rôzne aminokyseliny alebo dipeptidy a redukujúce cukry. Tieto navzájom reagujú, najčastejšie účinkom tepla, spôsobujú starnutie potravín tvorbou farebných pigmentov a uvoľnením aromatických látok (Maillardova reakcia).

Maillardova reakcia však nie je jediným zdrojom derivátov tiofénu v potravinách. Ďalej je to pyrolýza aminokyselín, peptidov, cukrov, vitamínov alebo kondenzačné reakcie vznikajúcich α -dikarboxylových zlúčenín so sírovodíkom a pod. Na základe faktu, že sa takmer rovnaké typy derivátov tiofénov nachádzajú v rôznych množstvách vo výrazne odlišných vôňach rôznych typov potravín, možno usudzovať na ich spoločný pôvod.

Vznik derivátov tiofénu v Maillardových reakciách možno vyjadriť týmito reakciami:



Ako je naznačené, v prvom stupni vznikajú *N*-glykozyloaminokyseliny (glykozyly je všeobecný výraz pre zvyšok redukujúceho cukru), ktoré v nasledujúcom kroku podliehajú v kyslom prostredí prešmykom za vzniku kľúčových medziproduktov celej Maillardovej reakcie α -aminokarbonylových zlúčenín. Zatiaľ čo sa v priebehu reakcie nepodarilo experimentálne dokázať existenciu *N*-glykozyloaminokyselín, príslušné 1-amino-1-dezoxy-2-ketózy, resp. 2-amino-2-dezoxy-2-aldózy sa v reakčnom prostredí dokázali.

Schéma 1

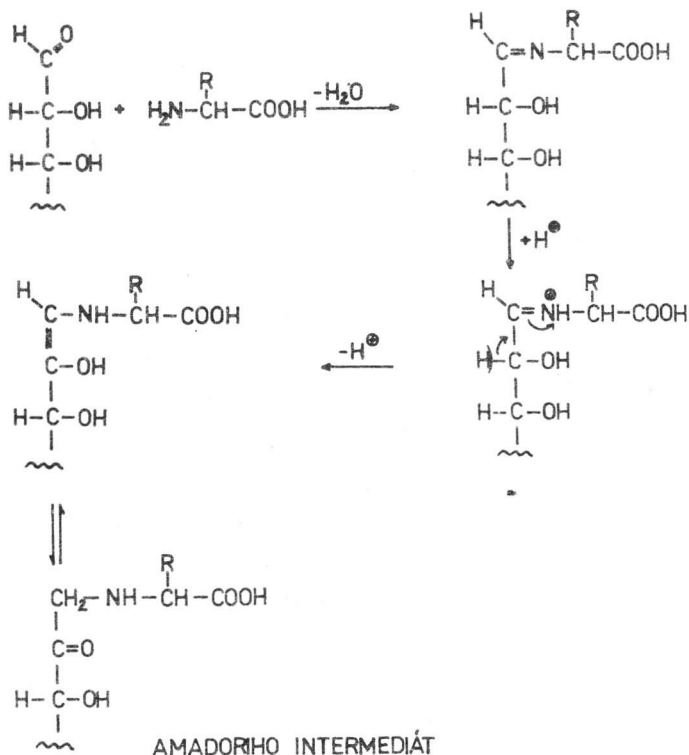
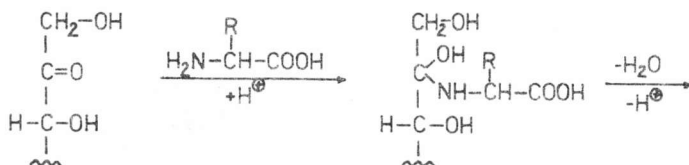
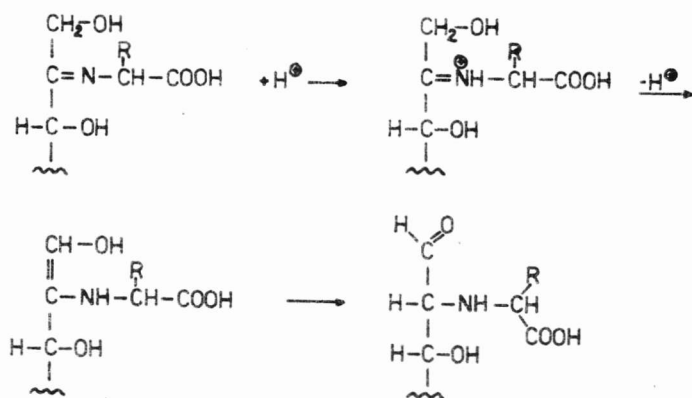


Schéma 2





HEYNSOV INTERMEDIÁT

Ďalšou elimináciou molekuly aminokyseliny vznikajú reduktróny a dehydroreduktóny:

Schéma 3

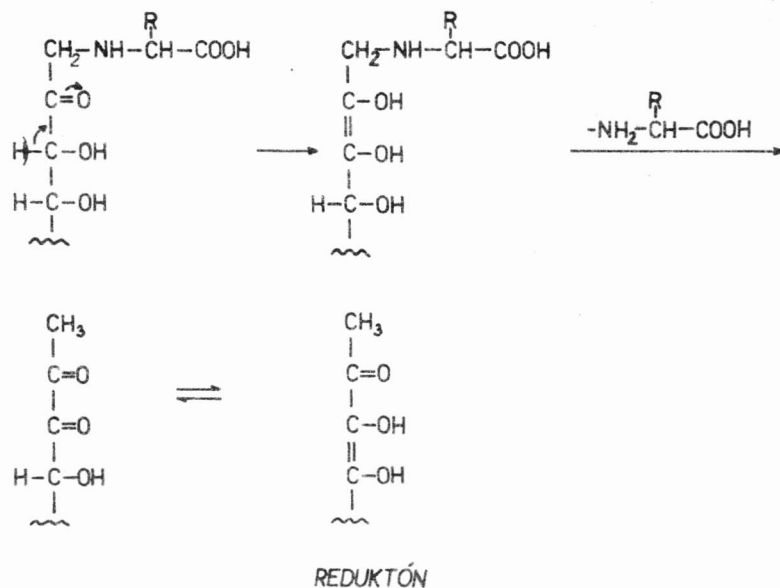
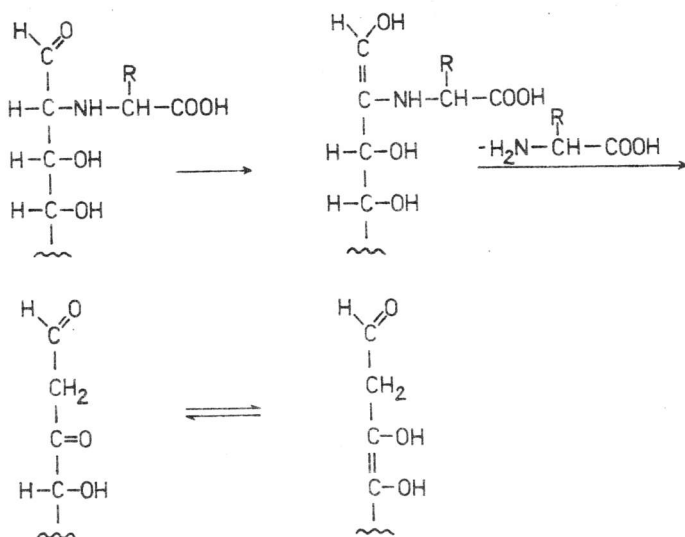
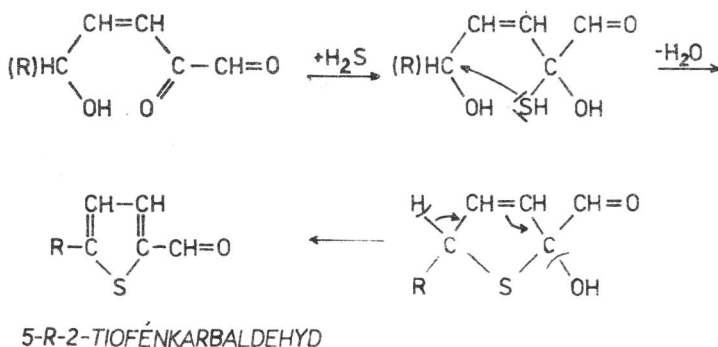


Schéma 4



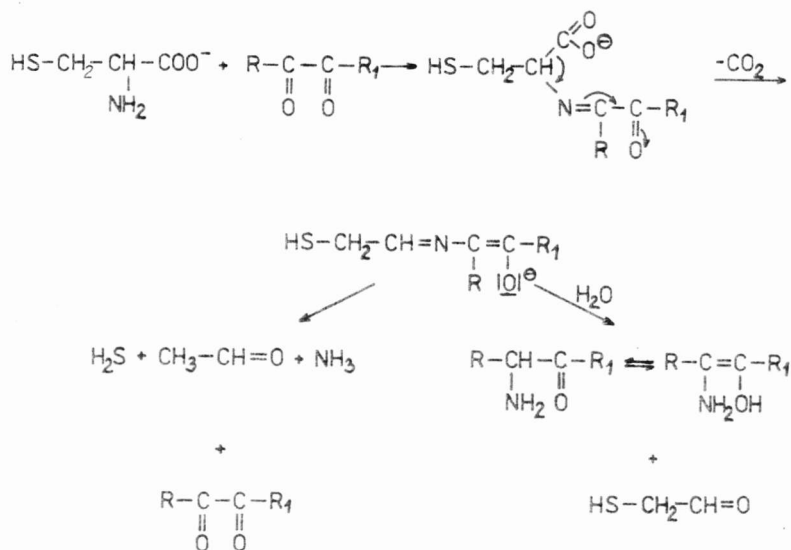
Tieto intermediáty, ktoré môžu vznikať aj reakciou redukujúcich cukrov s primárnymi a sekundárnymi amínmi, podliehajú ďalším premenám buď izomerizáciou, dehydratáciou, štiepením C–C väzieb za vzniku glyoxalu, aldehydu kyseliny pyrohroznovej, dihydroxyacetónu, glyceraldehydu, všetko mimoriadne reaktívnych zlúčenín, ktoré poskytujú rôzne reakcie za vzniku najmä heterocyklických zlúčenín. Napríklad, za prítomnosti sírovodíka sa získavajú 2-tiofénkarbaldehydy:

Schéma 5



Sírovodík sa tvorí najmä Streckerovou degradáciou cysteínu s α -diketónmi [26]:

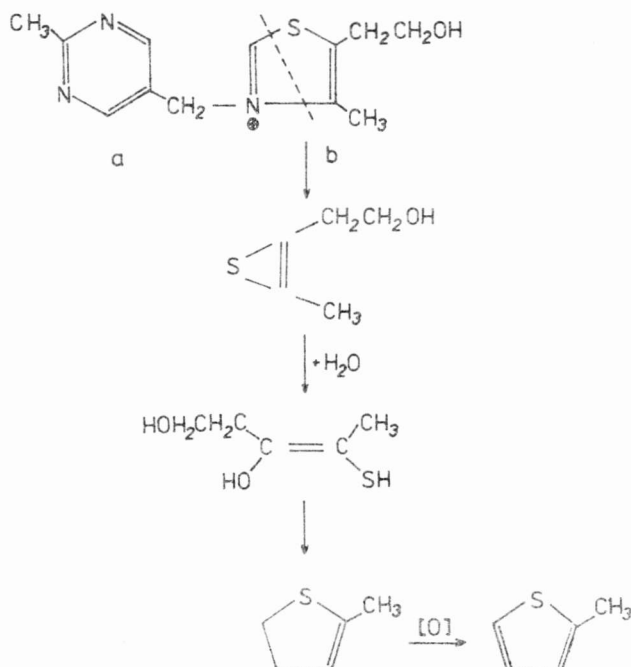
Schéma 6



K tvorbe sírovodíka i derivátov tiofénu prispievajú tak α -aminokarboxylové kyseliny obsahujúce síru, ako aj tiamín [8] a glutatión [45].

Duwivedi a Arnold [7] študovali produkty termickej degradácie tiamínu pri pH 8. Pritom zistili, že sa štiepi väzba N-C alebo C-S (ako vidieť na schéme 7) a nasledujúcim prešmykom a cyklizáciou fragmentu b vznikajú deriváty tiofénu

Schéma 7



Deriváty tiofénu sa tvoria aj v rôznych systémoch. Doteraz sa na zjednodušenie štúdia vzniku tiofénov použilo niekoľko modelových systémov. V literatúre bola opísaná termická degradácia aminokyselín obsahujúcich síru za prítomnosti glukózy [46], xylózy [47], ribózy [48] alebo ternárnej zmesi glukózy, amoniaku a sírovodíka [49].

Mussinan a Katz [47] opísali tvorbu niektorých derivátov tiofénu v modeloch pozostávajúcich z hydrolyzovaných rastlinných bielkovín samých alebo v kombinácii s L-cysteínom, HCl a xylózou. Ďalšie publikované systémy sú glukóza a sírovodík [50] a tiamín. HCl, kyselina askorbová a cystín vo vode [51].

Qvist a von Sydow [52] sledovali vznik aromatických látok a ako ich súčastí aj derivátov tiofénu v bielkovinových vzorkách sóje, kazeínu a rýb. Zistili, že zahrievaním sa ich koncentrácia rapídne zvyšovala.

Degradačné produkty cukrov, napr. 2-furánkarbaldehyd môže reagovať aj so sírovodíkom a poskytnúť deriváty tiofénu [53]. Napokon, aj v aróme cibule prítomné alkylpropenyldisulfidy [17] pôsobia ako prekursori vzniku 3,4-dimetyltiofénov, hlavne izoméru.

Tabuľka 2 uvádza identifikované deriváty tiofénu v uvedených modelových systémoch. Najčastejšie vyskytujúcimi sa zlúčeninami sú tiofén, 2-alkyltiofény, 2,5-dialkyltiofény, 2-tiofénkarbaldehyd (aj substituovaný) a 2-acetyltiofén.

2-Tiofénkarbaldehydy vznikli v Maillardových reakciách z α -dikarbonylových zlúčenín a sírovodíka. Ich redukciou vznikajú príslušné alkoholy [schéma 8].

Ďalšiu možnosť vzniku 2-tiofénkarbaldehydov z derivátov 2-furánkarbaldehydov opisujú Shibamoto a Russell [54] [schéma 9.].

Schéma 8

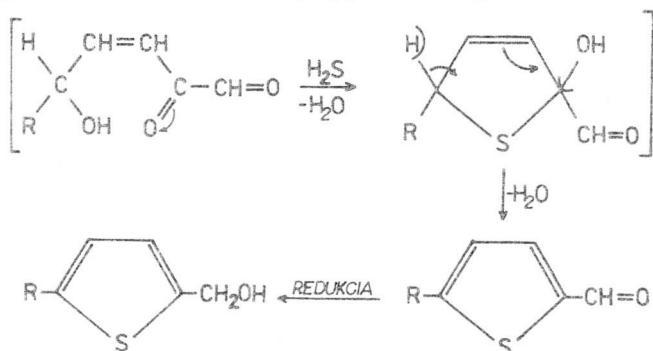
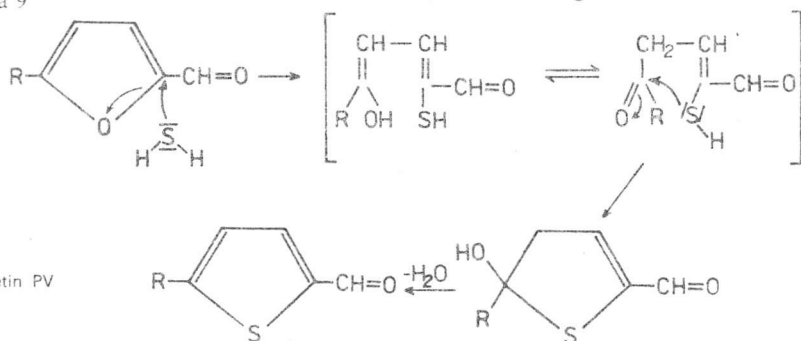


Schéma 9

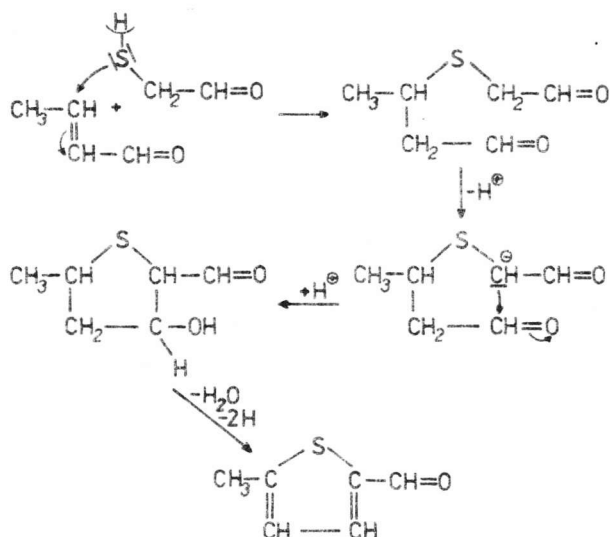


Tabuľka 2
Table 2

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Názov ¹	Modelový systém ^{*2}
H	H	H	H	tiofén ³	46 50 47 52 48 53 49 a, b, c,d,e g f, j
CH ₃	H	H	H	2-metyltiofén ⁴	46 50 47 52 51 49 a, b, c,d, e,f, i j
H	CH ₃	H	H	3-metyltiofén ⁵	46 50 47 52 a, b, d, e,f
CH ₃	CH ₃	H	H	2,3-dimetyltiofén ⁶	46 50 a, b
CH ₃	H	CH ₃	H	2,4-dimetyltiofén ⁷	50 b
CH ₃	H	H	CH ₃	2,5-dimetyltiofén ⁸	46 50 47 a, b, c,d
C ₂ H ₅	H	H	H	2-etyltiofén ⁹	50 47 46 b, d, a
HO-CH ₂	H	H	H	2-hydroxyetyl- tiofén ¹⁰	50 46 52 b, a, e,f
HCO	H	H	H	2-tiofénkarb- aldehyd ¹¹	46 50 47 48 49 a, b, c, g, j
HCO	CH ₃	H	H	3-metyl-2-tiofén- karbaldehyd ¹²	48 g
H-CO	H	H	CH ₃	5-metyl-2-tiofén- karbaldehyd ¹³	46 50 47 53 48 a, b, c, h, g
CH ₃ -CO	H	H	H	2-acetyltiofén ¹⁴	46 50 47 48 51 49 a, b, c, g, i, j
CH ₃ -CO	CH ₃	H	H	2-acetyl- -3-matyltiofén ¹⁵	50 48 b, g
CH ₃ -CO	H	H	Me	2-acetyl- -5-metyltiofén ¹⁶	50 48 47 b, g, c
H	CH ₃ -CO	H	H	3-acetyltiofén ¹⁷	48 g
CH ₃	CH ₃ CO	H	H	3-acetyl- -2-metyltiofén ¹⁸	48 g
CH ₃ CH ₂ CO	H	H	H	2-propionyltiofén ¹⁹	46 a
-SH	H	H	H	2-tioféntiol ²⁰	46 a
S-CH ₃	H	H	H	2-metyltiotiofén ²¹	46 a

Mulders [48] pre vznik 5-metyl-2-tiofénkarbaldehydu a 3-metyl-2-tiofénkarbaldehydu navrhli pravdepodobnú schému (schému 10, 11), kde prekursorom vzniku derivátov tiofénu je krotónaldehyd (2-butenál) a merkptoacetaldehyd:

Schéma 10



Prvým stupňom v schéme je Michaelova adícia SH skupiny na α,β -nenasýtený karbonylový systém. V dôsledku acidity vodíka v merkptoacetaldehyde sa vytvára karbanión, ktorý atakuje $-\text{CO}$ skupinu v krotónaldehyde, výsledkom čoho je uzavretie kruhu. Po dehydratácii a dehydrogenácii vzniká 5-metyl-2-tiofénkarbaldehyd.

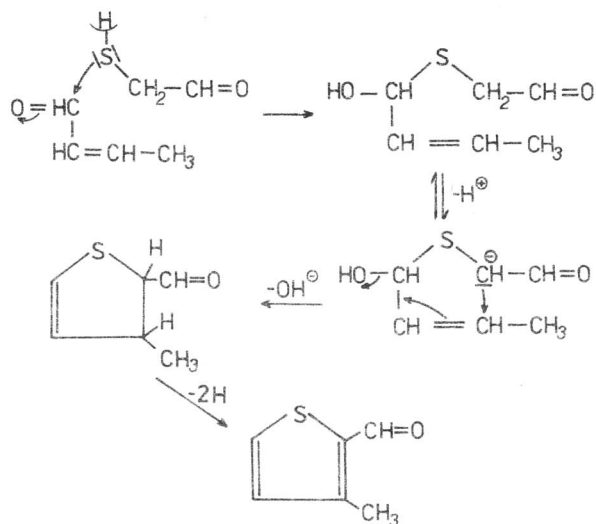
nej adície karbaniónu $\text{C}=\text{C}$ väzbu. Pri reakciách vzniká vo väčšom množstve 5-metyl-2-tiofénkarbaldehyd ako 3-metyl-2-tiofénkarbaldehyd. Preto možno usudzovať, že mechanizmus na schéme 10 sa uprednostňuje pred mechanizmom na schéme 11.



a – L-cystein . HCl-glukóza, L-cysteine . HCl-glucose; b – glukóza – H_2S ; glucose – H_2S ; c – hydrolyzované rastlinné proteíny – L-cystein . HCl-xylóza, Hydrolyzed plant proteins – L-cysteine . HCl-xylose; d – L-cystein . HCl-xylóza, L-cysteine . HCl. – xylose; e – hydrolyzované rastlinné proteíny, Hydrolyzed vegetable proteins; f – hydrolyzované živočíšne proteíny, Hydrolyzed animal proteins; g – L-cystein-cystin-ribóza, L-cysteine-cystine-ribose; h – furfural- $\text{H}_2\text{S}-\text{NH}_3$, Fural- $\text{H}_2\text{S}-\text{NH}_3$; i – kyselina L-askorbová-tiamín . HCl-cystin- H_2O , L-ascorbic acid-thiamine . HCl-cystine- H_2O ; j – D-glukóza- $\text{H}_2\text{S}-\text{NH}_3$ -cystein, D-glucose- $\text{H}_2\text{S}-\text{NH}_3$, cysteine.

¹Name; ²Model system; ³Thiophene; ⁴2-Methylthiophene; ⁵3-Methylthiophene; ⁶2,3-Dimethylthiophene; ⁷2,4-Dimethylthiophene; ⁸2,5-Dimethylthiophene; ⁹2-Ethylthiophene; ¹⁰2-Hydroxyethylthiophene; ¹¹2-Thiophenecarbaldehyde; ¹²3-Methyl-2-thiophenecarbaldehyde; ¹³5-Methyl-2-thiophenecarbaldehyde; ¹⁴2-Acetylthiophene; ¹⁵2-Acetyl-3-methylthiophene; ¹⁶2-Acetyl-5-methylthiophene; ¹⁷3-Acetylthiophene; ¹⁸3-Acetyl-2-methylthiophene; ¹⁹2-Propionylthiophene; ²⁰2-Thiophenethiol; ²¹2-Methylthiophene.

Schéma 11



Okrem derivátov tiofénu, uvedených v tabuľke 2, je opísaný aj vznik dihydrotiofénových a tetrahydrotiofénových derivátov v modelovom systéme cysteín–xylóza [47]. V systéme cysteín (i hydrochlorid) – ribóza alebo glukóza sa vyskytujú aj tieno[2,3-*b*]-tiofény a tieno[3,2-*b*]-tiofény [46, 48]. Tieto kondenzované deriváty tiofénu boli identifikované v káve [19, 55]. Benzo [b] tiofény sa zistili v systéme L-cysteín. HCl–D-glukóza [46].

Záver

V práci sa opisuje vznik derivátov tiofénu v Maillardových a pyrolytických reakciách i v modelových systémoch. Chuť či arómu potravín neudáva obsah iba jedného či niekoľkých tiofénových derivátov, ale zúčastňujú sa na nich aj ďalšie kyslíkaté a dusíkaté heterocyklické zlúčeniny, ktoré tiež vznikajú týmito reakciami.

Výroba aromatických látok je významnou súčasťou modernej potravinárskej technológie, ktorých prídanie do potravín výrazne zlepšuje ich vôňu a chuť. A práve tieto látky možno vyrábať Maillardovými reakciami. Treba si však uvedomiť, že tepelnou úpravou sa z hľadiska výživnosti pôvodná nutričná hodnota potraviny znižuje.

Literatúra

- [1] VERNIN, G.: Chemistry of Heterocyclic Compounds in Flavours and Aromas. Chichester, Ellis Horwood 1982, 375 s.
- [2] QVIST, Z. H. – von SYDOW, E. C. F., J. Agric. Food Chem., 24, 1976, s. 437.
- [3] GALLETS, W. G. – HOFFMAN, P. G., J. Agric. Food Chem., 24, 1976, s. 852.

- [4] GIANTURCO, M. A. – GIAMMARINO, A. S. – FRIEDEL, P. – FLANAGAN, V., *Nature* 210, 1966, s. 1358.
- [5] TNESSL, R. – BAHRI, D. – HOLZER, M. – KOSSA, T., *J. Agric. Food. Chem.*, 25, 1977, s. 459.
- [6] MULDER, E. J. – Ten NOEVER de BRAUW, M. C. – van SHALEN, S., *Z. Lebensm.*, 150, 1973, s. 306.
- [7] DUWIVEDI, B. K. – ARNOLD, R. G., *J. Food Sci.*, 37, 1972, s. 886.
- [8] DUWIVEDI, B. K. – ARNOLD, R. G., *J. Food Sci.*, 38, 1973, s. 450.
- [9] KINLIN, T. E. – MURAHIDHARA, R. – PITTET, A. O. – SANDERSON, A. – WALRADT, J. P., *J. Agric. Food Sci.*, 20, 1972, s. 1021.
- [10] WALRADT, J. P. – PILETT, A. O. – KINLIN, T. E. – MURALIDHARA, R. – SANDERSON, A., *J. Agric. Food Sci.*, 19, 1971, s. 972.
- [11] PERSSON, T. – von SYDOW, E., *J. Food Sci.*, 38, 1973, s. 377.
- [12] THOMAS, A. F., *J. Agric. Food Chem.*, 21, 1973, s. 955.
- [13] WALRADT, J. P. – LINDSAY, R. C. – LIBBERY, L. M., *J. Agric. Food Chem.*, 18, 1970, s. 926.
- [14] MUSSINAN, C. J. – WALRADT, J. P., *J. Agric. Food Chem.*, 22, 1974, s. 827.
- [15] NONAKA, M. – BLACK, D. R. – PAPPEN, E. L., *J. Agric. Food Chem.*, 15, 1967, s. 713.
- [16] WITSON, R. A. – MUSSINAN, C. J. – KATZ, I. – SANDERSON, A., *J. Agric. Food Chem.*, 21, 1973, s. 873.
- [17] BOELEN, M. – de VALOIS, P. J. – WOBLEN, H. J. – van der GEN, A., *J. Agric. Food Chem.*, 19, 1971, s. 984.
- [18] STOFFELMA, J. – SIPMA, G. – KETTENES, D. K. – PYPKER, J., *J. Agric. Food Chem.*, 16, 1968, s. 1000.
- [19] STOLE, M. – WITHELM, B. – WINTER, M. – GOUTSCHI, F. – FLAMENT, I., *Helv. Chim. Acta*, 50, 1967, s. 628.
- [20] GOLOVNJA, R. V. – MIŠARINA, T. A. – GARBUZOV, V. G. – MEDVEDJEV, F. A., *Nahrung*, 24, 1980, s. 141.
- [21] MIN, D. B. S. – INA, K. – PETERSON, R. I. – CHENG, S. S., *J. Food Sci.*, 44, 1979, s. 639.
- [22] PETERSON, R. J. – CHANG, S. S., *J. Food Sci.*, 47, 1982, s. 1444.
- [23] GOLOVNJA, R. V. – GARBUZOV, V. G. – GRIGORIEVA, I. Ja. – ZAVICHIS, L. – BOLŠAKOV, A. S., *Nahrung*, 26, 1982, s. 89.
- [24] GRIGORJEVA, I. Ja. – BOLŠAKOV, A. S. – ŽURICH, S. L. – GARBUZOV, V. G., *Izv. Vysš. učeb. Zav. pišč. Technol.*, 1981, 34; *CA*, 96, 1982, s. 6704.
- [25] TANG, J. – JIN, Q. Z. – SHEN, G. H. – HO CHI-TANG, CHANG, S. S., *J. Agric. Food Chem.*, 31, 1983, s. 1287.
- [26] KOBAYASHI, N. – FUJIMAKI, M., *Agric. Biol. Chem.*, 29, 1965, s. 1059.
- [27] LIARDON, R. – OTT, U., *Lebensm. Wiss. Technol.*, 17, 1984, s. 32.
- [28] DART, S. K. – NURSTEN, H. E., *Dev. Food Sci.*, 10, 1985, s. 239.
- [29] DART, S. K. – NURSTEN, H. E., *Top. Flavor Res. Proc. Int. Conf.* 1985, 229; *CA*, 104, 1985, s. 87368.
- [30] Amer. Patent 4000328; *CA*, 86, 1977, s. 87910.
- [31] FOLKES, D. J. – GRAMSHAW, J. W., *Progr. Food Nutr. Sci.*, 5, 1981 s. 369.
- [32] FOLKES, D. J. – GRAMSHAW, J. W., *J. Food Technol.*, 12, 1977, s. 1.
- [33] HO CHI-TANG, E. C., *J. Food Sci.*, 45, 1980, s. 1094.
- [34] COLEMAN, E. C. – HO CHI-TANG, CHANG, S. S., *J. Agric. Food Chem.*, 29, 1981, s. 42.

- [35] SCHREIER, P. – DRAWERT, F. – WINKLER, F., *J. Agric. Food Chem.*, 27, 1979, s. 365.
- [36] MASUDA, M. – NISHIMURA, K., *J. Food Sci.*, 47, 1981, s. 101.
- [37] MICK, W. – SCHREIER, P., *J. Agric. Food Chem.*, 32, 1984, s. 924.
- [38] YAJIMA, I. – JANAI, T. – NAKAMURA, M. – SAKAKIBARA, H. – UCHIDA, H. – HAYASHI, K., *Agric. Biol. Chem.*, 47, 1983, s. 729.
- [39] AMES, J. M. – Mac LEOD, G., *J. Food Sci.*, 49, 1984, s. 1552.
- [40] GOLOVNJA, R. V. – MIŠARINA, T. A. – GARBUZOV, V. G. – MEDVEDJEV, F. A., *Nahrung*, 27, 1983, s. 237.
- [41] GOLOVNJA, R. V. – MIŠARINA, T. A. – GARBUZOV, V. G. – MEDVEDJEV, F. A., *Biochim. Mikrobiol.*, 19, 1983, s. 681; *CA*, 100, 1984, s. 33389.
- [42] HARTMAN, G. J. – CARBIN, J. T. – SCHLIDE, J. D., *J. Agric. Food Chem.*, 32, 1984, s. 1015.
- [43] SHU CHI KULA – HAYEDORN, M. L. – MOOKHERJES, B. D. – HO CHI TANG, J., *Agric. Food Chem.*, 33, 1985, s. 442.
- [44] VITZHUM, O. G. – WERKHOFF, P., *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 160, 1976, s. 277.
- [45] GERMS, A. C., *J. Sci. Food Agric.*, 24, 1973, s. 7.
- [46] SCANLAN, R. A. – KAYSER, S. G. – LIBBEY, L. M. – MORGAN, M. E., *J. Agric. Food Chem.*, 21, 1973, s. 673.
- [47] MUSSINAN, G. J. – KATZ, J., *J. Agric. Food Chem.*, 21, 1973, s. 43.
- [48] MULDER, E. J., *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 152, 1973, s. 193.
- [49] SAKAGUCHI, M., *Koryo*, 144, 1984, s. 85; *CA*, 102, 1985, s. 94439.
- [50] SAKAGUCHI, M. – TAKAYUKI, S., *J. Agric. Food Chem.*, 26, 1978, s. 1260.
- [51] HARTMAN, G. J. – SCHEIDE, J. D. – HO CHI-TANG, *Lebensm. Wiss. Technol.*, 17, 1984, s. 222.
- [52] QVIST, J. H. – von SYDOW, E. O. F., *J. Agric. Food Chem.*, 22, 1974, s. 1077.
- [53] TAKAYUKI, S., *J. Agric. Food Chem.*, 25, 1977, s. 206.
- [54] SHIBAMOTO, T. – RUSSELL, G. F., *J. Agric. Food Chem.*, 24, 1977, s. 843.
- [55] GAUTSCHI, F. – WINTER, F. – FLAMENT, Y. – WILLHALM, B. – STOLL, M., *J. Agric. Food Chem.*, 15, 1967, s. 15.

Образование производных тиюфена в реакциях Майяра и пиролизических реакциях

Резюме

В работе приведены сведения о производных тиюфена, имеющих значение в химии ароматических веществ. Работа дает информацию о наличии отдельных производных тиюфена, о возможности их образования как в реакциях Майяра и пиролизических реакциях, так и в модельных системах. Для некоторых производных предложен предполагаемый механизм их образования.

Formation of thiophene derivatives in Maillard's and pyrolytic reactions

Summary

Information on thiophene derivatives important in chemistry of aromatic compounds is described in this paper. The occurrence of the respective thiophene derivatives is shown, as well as the possibility of their formation in Maillard's and pyrolytic reactions and model systems. The expected mechanism of the derivatives formation is proposed for some derivatives.