

Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchung der im Modellsystem Cystein/Methionin/Furfural unter Röstbedingungen gebildeten Aromastoffe *

Reinhard Silwar¹ und Roland Tressl²

¹ C. Melchers & Co. Produktions-GmbH, Aromenabteilung, Postfach 77 03 40, D-2820 Bremen 77, Bundesrepublik Deutschland

² Lehrstuhl für Chemisch-technische Analyse der TU Berlin und Forschungsinstitut für Chemisch-technische Analyse im Institut für Gärungsgewerbe und Biotechnologie, Seestr. 13, D-1000 Berlin 65

Gaschromatographic-mass spectrometric investigation of aroma compounds from the reaction of cysteine and methionine with furfural under roasting conditions

Summary. The model-system cysteine/methionine/furfural produced under roasting conditions a complex mixture of compounds which was separated by adsorption chromatography on silica gel, according to the increasing polarity of the components, into six fractions. The fractions were investigated by capillary gas chromatography with and without mass spectrometry. Of the approx. 130 compounds detected, 85 were identified and quantified. Furfural and the reactive degradation products H₂S, cysteamine and methylmercaptan, resulting from cysteine and methionine, are important precursors for heterocyclic flavor components. Besides furans, (furan)aldimines, and sulphur-substituted furan derivatives, the following compounds are also formed: *N*-furfurylpyrroles, pyridines, thiazoles, thiazolines, thiazolidines, thiophenes, as well as aliphatic sulphur compounds and cyclic methylene polysulfides. During coffee roasting, furfural is produced as one of the major components of the furans and is essential for the formation of important coffee aroma constituents.

Zusammenfassung. Das Modellsystem Cystein/Methionin/Furfural lieferte unter Röstbedingungen ein komplexes Reaktionsgemisch, das sich mittels Adsorptionschromatographie auf Kieselgel und CapillargC in ca. 130 Komponenten auftrennen ließ, von denen 85 capillargaschromatographisch-massenspektrometrisch charakterisiert wurden. Furfural und die aus Cystein und Methionin resultierenden reaktiven Abbauprodukte H₂S, Cysteamin und Methylmercaptan sind wichtige Precursor für heterocyclische Flavor-

komponenten. Neben Furanen, (Furan)-aldiminen und schwefelsubstituierten Furanderivaten werden auch *N*-Furfurylpyrrole, Pyridine, Thiazole, Thiazoline, Thiazolidine, Thiophene sowie aliphatische Schwefelverbindungen und cyclische Methylenpolysulfide gebildet. Beim Kaffeerösten entsteht Furfural als eine der Furanhauptkomponenten und spielt bei der Genese wesentlicher Kaffearomastoffe eine zentrale Rolle.

Einleitung

Eine Anzahl der im Röstkaffearoma identifizierten schwefelhaltigen Furane weist auf eine mögliche Bildung aus Furfural (I), 5-Methylfurfural (II), H₂S (III) und Methylmercaptan (IV) hin [1]. (III) und (IV) werden beim Strecker-Abbau und bei der Pyrolyse aus Cystein bzw. Methionin freigesetzt [3–5]. (I) und (II) werden beim Kaffeerösten im Verlauf der Maillard-Reaktion neben Furfurylalkohol und HMF als Furanhauptkomponenten gebildet, können aber auch aus Caramelisierungsreaktionen und thermischen Fragmentierungen von Kohlenhydraten entstehen [2]. Die Reaktion von Furfural mit schwefelhaltigen Aminosäuren wurde in der Literatur bisher kaum beschrieben. May [6] erhielt bei der Umsetzung von Cystein bzw. Cystin mit 2-substituierten Furanen wie Furfural, Furfurylalkohol, Furancarbonsäure oder Furfurylamin unter Kochbedingung fleischähnliche Aromen. Er machte jedoch keine Angaben über die strukturelle Charakterisierung der gebildeten Produkte. Shibamoto [7] beschrieb Furfural als möglichen Precursor für heterocyclische Flavor-Komponenten in Lebensmitteln und Modellsystemen. Die Umsetzung von Furfural mit H₂S/NH₃ lieferte unter Kochbedingungen neben kondensierten Furansystemen als Hauptkomponenten auch cyclische Methylenpolysulfide und als Spurenkomponenten 2,4-Dimethyl-

* Poster-Präsentation beim „Deutschen Lebensmittelchemikertag“ in Bremen (14.–16. Sept. 1988)

Offprint requests to: R. Silwar

oxazol und Methylpyrazin, deren Entstehung er auf die Reaktion von H_2S bzw. NH_3 mit Bruchstücken aus der Furfuralfragmentierung zurückführte. Die Bildung eines Thiophen- und zweier Pyrrolderivate wies darauf hin, daß der Furansauerstoff gegen Heteroatome ausgetauscht werden kann. Nach Barone et al. [8] sind im Modellsystem Furfural/ NH_3 / H_2S theoretisch ca. 1 000 Heterocyclen zu erwarten, von denen jedoch bis heute nur ein Teil in Lebensmitteln oder in Modellsystemen nachgewiesen wurde.

Experimentelles

Reaktionsapparat und -durchführung

Durchführung der Reaktion mit der in Abb. 1 gezeigten modifizierten Röstapparatur nach Kossa [9]. 0,025 mol L-Cystein Hydrochlorid (EGA 16,815-7), 0,025 mol DL-Methionin, (EGA 15,169-6) und 0,05 mol Furfural (EGA 18,591-4) mit Seesand (Merck 7712) intensiv vermischen, in Reaktionsrohr füllen, Reaktionsrohr mit Quarzwolle verschließen und mit einer Rate von $20^\circ C/min$ bis zur Endtemperatur aufheizen. Temp. 1 h bei 200 bis $220^\circ C$ halten. Flüchtige Reaktionsprodukte mittels Stickstoffstrom von ca. 100 ml/min in die Kühlfallen leiten und kondensieren.

Aufarbeitung der Proben

Die Kondensate mit Ether aufnehmen und vereinigen, über wasserfreiem Na_2SO_4 trocknen, filtrieren und in Fingerkölbchen an einer Vigreux-Kolonnen schonend (Wasserbadtemp. 40 bis $45^\circ C$) auf ein

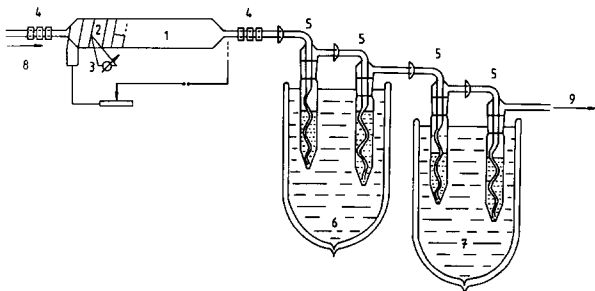


Abb. 1. Modifizierte Röstapparatur nach Kossa [9]. Reaktionsrohr (1); Heizbandage (2); Thermoelement (3); Swagelokverbindung (4); Kühlfallen mit Einsatz und Auffanggefäß (5); Dewargefäß (6) mit Kühlbad (Eis); Dewargefäß (7) mit Kühlbad (Trockeneis/Aceton); Stickstoffeingang (8); Stickstoffausgang (9)

definiertes Volumen konzentrieren. Das Aromakonzentrat, wie beschrieben [1, 10, 11], adsorptionschromatographisch auf Kieselgel nach steigender Polarität in sechs Fraktionen trennen und die Fraktionen capillargaschromatographisch und capillargaschromatographisch-massenspektrometrisch untersuchen. Individuelle Verbindungen bzw. Fraktionen mit präparativer GC anreichern [11] und massenspektrometrisch charakterisieren.

Capillargaschromatographie

Trennsäule: 50 m Glascapillare (0,25 mm i. D., $0,2 \mu m d_f$) mit Carbowax 20 M belegen (WGA, Griesheim, BRD) in einem Carlo Erba Fractovap 4130 mit FID, 3 ml He/min, Split 1 : 10, Temperaturprogramm: $60-180^\circ C$, $2^\circ C/min$.

Capillargaschromatographie – Massenspektrometrie

Trennsäule und gaschromatographische Bedingungen wie oben, direkte (offene) Kopplung mit einem doppelfocussierenden Massenspektrometer (CH 5 DF; Varian MAT, Bremen), wie beschrieben [12]. Die Massenspektren (bei 70 eV und einer Auflösung von 1 500–2 000 10% Tal) aufnehmen.

Ergebnisse und Diskussion

Das Aromakonzentrat der Umsetzung stellte ein komplexes Gemisch von Verbindungen mit großen Konzentrationsunterschieden dar, das sich mittels Adsorptionschromatographie und Capillar-GC in ca. 130 Komponenten auftrennen ließ, von denen 85 mittels Capillar-GC-MS charakterisiert werden konnten. Die Abb. 2 und 3 zeigen die Chromatogramme der Kieselgelfractionen FII und FV. In den Tabellen 1 und 2 sind die identifizierten Komponenten der FII und FV, deren Kovat's-Indices sowie die prozentuale Verteilung der Komponenten an der Gesamtumsetzung angegeben. Die Peaknummern der Tabellen stimmen jeweils mit denen der dazugehörigen Chromatogramme überein. Tabelle 3 gibt die Ergebnisse der Kieselgelfractionen FI und FVI wieder. FIII enthielt keine Komponenten, FIV nur Furfural und Furfurylalkohol.

Furanderivate, (Furan)-Aldimine

Unter den gewählten Röstbedingungen wurden nur ca. 1,4% des eingesetzten Furfurals nicht umgesetzt. Ein beträchtlicher Teil wurde zu Furfurylalkohol re-

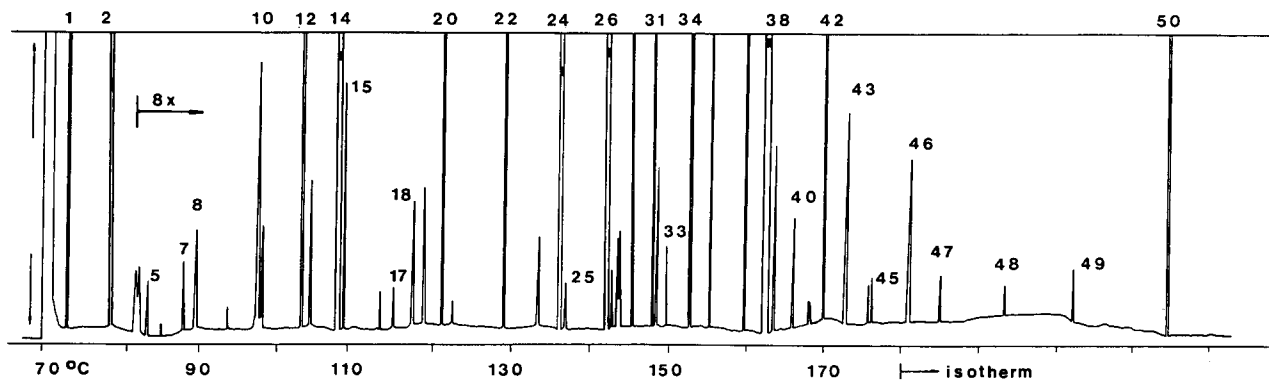


Abb. 2. FID-Chromatogramm der Kieselgelfraktion FII (Säule: 50 m CW 20 M, GC-Bedingungen s. Text)

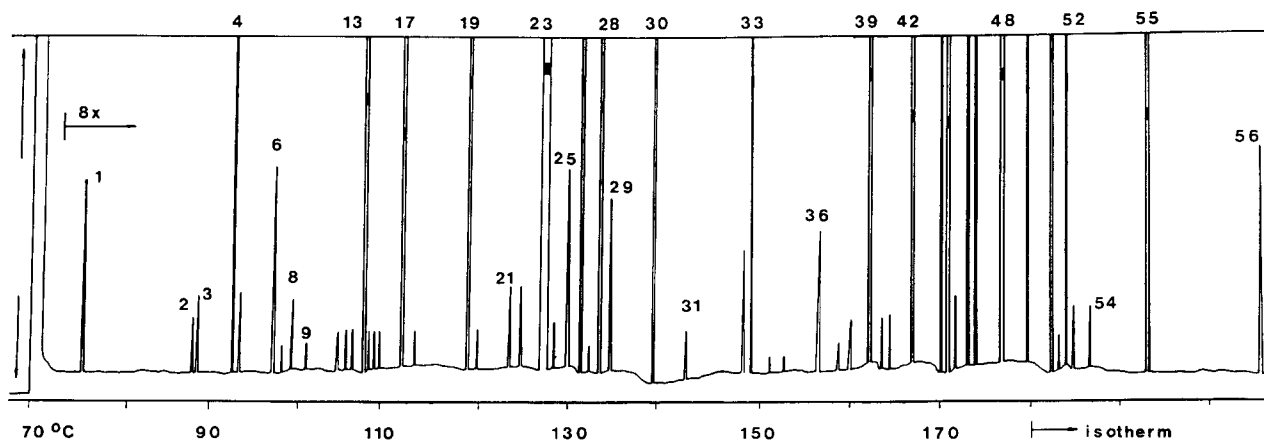


Abb. 3. FID-Chromatogramm der Kieselgelfraktion FV (Säule: 50 m CW 20 M, GC-Bedingungen s. Text)

Tabelle 1. Komponenten der Kieselgelfraktion FII

Peak-Nr.	Komponente	IK CW 20 M	MG	Konzentration % ^a	MS-Ref.
1	Essigsäurethiomethylester	925	90	1,3	a, b [35]
2	Dimethyldisulfid ^c	1061	94	3,85	a, b [1]
10	5-Methyl-2-(methylthio)furan ^c	1366	128	0,1	a, b [1]
11	2-Methyl-3-(methylthio)furan ^c	1383	128	0,05	a, b [1]
12	Furfurylmercaptan ^c	1431	114	0,9	a, b [1]
13	2-Methyl-1,3-dithiolan	1444	120	0,03	a, b [35]
14	Furfurylmethylsulfid ^c	1465	128	4,2	a, b [1]
16	Furfurylthioacetat ^c	1524	156	<0,01	a, b [35]
17	Furfurylethylsulfid ^c	1530	142	<0,01	a, b [1]
21	Di-(furyl-2)methan ^c	1622	148	0,5	b [34]
22	Di-(furyl-2)ethan	1673	162	0,8	b [34]
23	2,4,5-Trithiahexan	1714	140	0,2	b [34]
25	2-(Methylthiomethyl)thiophen	1746	144	<0,01	a, b [35]
26	Furfurylmethylsulfid ^c	1770	160	1,4	a, b [1]
29	N-Furfurylpyrrol ^c	1821	147	0,02	a, b [10]
30	3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolan	1841	152	0,3	a, b [35]
31	Vinyl-furfurylmethylsulfid	1865	154	0,6	c
33	N-Furfuryl-2-methylpyrrol ^c	1886	161	0,2	a, b [10]
34	Methyl-vinyl-furfurylmethylsulfid	1911	168	0,9	c
36	Vinyl-2-(methylthioethyl)-furan	1941	168	0,2	c
37	trans-Di-(furyl-2)ethylen ^c	1974	160	0,8	a, b [34]
38	cis-Di-(furyl-2)ethylen ^c	2007	160	7,4	a, b [34]
43	Vinyl-furfurylmethylsulfid	2110	186	0,04	c
46	Difurfurylsulfid ^c	2178	194	0,01	a, b [1]
50	Difurfuryldisulfid ^c	>2200	226	1,0	a, b [1]

^a Referenzsubstanz vorhanden

^b Identifikation über publiziertes Spektrum

^c Versuchsweise zugeordnet

^d Anteil an Gesamtumsetzung in %

^e In Röstkaffee nachgewiesen [15]

duziert, während ein kleinerer Teil in Acyl- und 5-Methyl-2-acylfuranderivate umgewandelt wurde (Tabelle 2). Für die Entstehung von 2-Acetylfuran in Furfural-Modellsystemen postulierten Barone et al. [8] verschiedene Reaktionsmechanismen: Die Reaktion von Furfurylalkohol mit Formaldehyd führt über Diolbildung, Dehydratisierung und Umlagerung zum 2-Acetylfuran.

Auf gleiche Weise kann das ebenfalls identifizierte 2-Propionylfuran aus Furfurylalkohol und Acetaldehyd gebildet werden. Die Rekombination der beim

Tabelle 2. Komponenten der Kieselgelfraktion FV

Peak-Nr.	Komponente	IK CW 20 M	MG	Konzentration % ^d	MS-Ref.
1	2-Methylthiazol ^a	1238	99	<0,01	a, b [34]
2	Thiazol ^a	1246	85	<0,01	a, b [34]
4	3-Methylpyridin ^c	1287	93	0,6	a, b [34]
5	2-Methyl-2-thiazolin	1310	101	0,01	a, b [35]
5	4-Methylpyridin	1310	93	0,01	a, b [34]
6	4-Methyl-2-thiazolin	1356	101	0,1	b [34]
7	2,5-Dimethylpyridin	1372	107	0,04	a, b [34]
8	2,4-Dimethylpyridin	1386	107	0,1	a, b [34]
9	2-Methyl-5-ethylthiazol ^c	1398	127	0,02	a, b [35]
10	2-Methylthiazolidin	1423	103	0,03	a, b [37]
12	2-n-Propyl-2-thiazolin	1424	129	<0,01	b [27]
13	Furfural	1462	96	1,4	a, b [34]
14	2-n-Propyl-3-thiazolin	1463	129	<0,01	b [34]
15	4-Ethyl-5-methylthiazol ^c	1465	127	<0,01	a, b [35]
16	4-Methyl-5-ethylthiazol ^c	1469	127	<0,01	a, b [35]
17	2-Acetylfuran ^c	1500	110	1,1	a, b [34]
18	2-Acetylfuran ^c	1513	124	0,04	a, b [35]
19	5-Methylfurfural ^c	1567	110	0,8	a, b [35]
20	2-Propionylfuran ^c	1576	124	0,01	a, b [35]
21	5-Methyl-2-acetylfuran ^c	1611	124	0,04	a, b [35]
23	Furfurylalkohol ^c	1659	98	13,3	a, b [34]
25	5-Methyl-2-propionylfuran ^c	1671	138	0,15	a, b [35]
26	2-(Methylthiomethyl)but-2-enal	1679	130	0,5	b [29]
28	3-(Methylthio)propanol ^c (= Methionol)	1702	106	0,3	a, b [35]
29	5-Methylfurfurylalkohol ^c	1706	112	0,1	a, b [2]
30	2,4,6-Trimethyl-dihydro = dithiazin (= Thialdin)	1745	163	0,3	a, b [35]
39	2-(Furyl-2)thiazol	1980	151	0,4	[36]
44	2-Methyl-thiazolidino-(3,4-b)-thiazolidin	2049	161	0,3	b [27]
47	2-(Furfuryl)thiazol	2086	165	0,5	[36]
49	2-(Furyl-2)thiazolin-2	2180	153	1,25	s
50	2-(Furyl-2)thiazolidin	>2200	155	1,3	s
55	1-(Furyl-2-formyl)-3-methylmercapto-1-propen	>2200	182	0,4	[36]

^a Referenzsubstanz vorhanden

^b Identifikation über publiziertes Spektrum

^d Anteil an Gesamtumsetzung in %

^e In Röstkaffee nachgewiesen [15]

^s Synthetisiert

thermischen Abbau von Furfural auftretenden Carbonylfragmente Hydroxyaceton und Propandial ergibt über Cyclisierung und Dehydratisierung ebenfalls 2-Acetylfuran. Die Kondensation von Pyruvaldehyd mit Hydroxyaceton oder von zwei Pyruvaldehydmole-

Tabelle 3. Komponenten der Kieselgelfractionen FI und FVI

Peak-Nr.	Komponente	IK CW 20 M	LSC	MG	Konzentration % ^a	MS-Ref.
1	2-Butanon ^e	750	I	72	0,2	a, b [34]
2	Dimethyldisulfid ^e	1061	I	94	0,05	a, b [1]
3	2-Methyl-5-vinylfuran ^e	1076	I	108	<0,01	a, b [35]
4	2,5-Dimethylthiophen ^e	1179	I	112	<0,01	a, b [35]
5	3-Methyl-2-vinylfuran ^e	1196	I	108	0,23	a, b [35]
6	4-Methyl-2-vinylfuran ^e	1206	I	108	0,57	a, b [35]
7	3(od. 4)5-Dimethyl-2-vinyl furan ^e	1301	I	122	0,07	a, b [35]
8	2,3-Dihydrobenzofuran ^e	1421	I	120	<0,01	a, b [34]
9	Benzofuran ^e	1492	I	118	0,2	a, b [34]
10	2-Methylbenzofuran ^e	1578	I	132	0,1	a, b [34]
11	trans-Di-(furyl-2)ethylen ^e	1974	I	160	0,07	b [34]
12	cis-Di-(furyl-2)ethylen ^e	2007	I	160	1,1	b [34]
13	Pyridin ^e	1183	VI	79	0,3	a, b [34]
14	3-Methylpyridin ^e	1287	VI	93	1,8	a, b [34]
15	2-Methyl-2-thiazolin	1310	VI	101	0,14	b [35]
16	4-Methylpyridin	1310	VI	93	0,06	a, b [34]
17	2,6-Dimethylpyridin ^e	1315	VI	107	<0,01	a, b [34]
18	2,5-Dimethylpyridin	1375	VI	107	<0,01	a, b [34]
19	2,3-Dimethylpyridin	1402	VI	107	<0,01	a, b [34]
20	2-Methylthiazolidin	1423	VI	103	3,2	a, b [37]
21	2,3(oder 4)6-Trimethylpyridin	1457	VI	121	<0,01	b [34]
22	2-Ethylthiazolidin	1498	VI	117	0,4	s
23	Furfurylalkohol ^e	1685	VI	98	<0,01	a, b [34]
24	3-(Methylthiomethyl)pyridin	1916	VI	139	1,1	s
27	2-(Methylthioethyl)thiazolidin	>2200	VI	163	1,6	c
28	Furfurylamin	1378	f	97	1,0	a, b [34]
29	N-Furfurylidenethylamin	1430	f	123	16,2	s
30	N-Furfurylidenpropylamin	1492	f	137	0,2	s
31	N-Furfurylidenfurfurylamin	2198	f	175	18,1	s

^a Referenzsubstanz vorhanden

^b Identifikation über publiziertes Spektrum

^c Versuchsweise zugeordnet

^d Anteil an Gesamtumsetzung in %

^e In Röstkaffee nachgewiesen [15]

^f Identifikation und Quantifizierung vor Kieselgeltrennung
s Synthetisiert

Tabelle 4. Massenspektren der versuchsweise zugeordneten und der synthetisierten Verbindungen

Komponente	M	m/e
Vinyl-furfurylmethylsulfid	154	107 79 77 154 40 39 78 51 108 53 45 52 47 81 55
Methyl-vinyl-furfurylmethylsulfid	168	77 91 93 168 39 45 51 53 78 79 81 61 47 122 55
Vinyl-2-(methylthioethyl)furan	168	107 168 79 77 61 45 53 51 91 81 120 108 93 121
Vinyl-furfurylmethyldisulfid	186	107 79 45 47 59 64 186 61 139 81
2-(Furyl-2)thiazol	151	58 151 123 122
2-(Furfuryl)thiazol	165	165 136 110 137 109 66 65 53 94 81 104 77 51 45
2-(Furyl-2)thiazolin-2	153	60 45 153 59 39 107 94 93 79 111
2-(Furyl-2)thiazolidin	155	155 45 96 81 94 109 108 95 39 60 69 59 53 52 51 61 122 127 88
1-(Furyl-2-formyl)-3-methylmercapto-1-propen	182	77 79 135 182 106 51 134 107 39 73 65 184
2-Ethylthiazolidin	117	88 117 70 71 56 41 61 58 118 119
3-(Methylthiomethyl)pyridin	139	92 139 65 39 93 45 63 59 80 124 47
2-(Methylthioethyl)thiazolidin	163	88 56 61 116 163 41 47 68 48 78 135 148
N-Furfurylidenethylamin	123	81 53 123 39 94
N-Furfurylidenpropylamin	137	81 53 137 39 41 94 122
N-Furfurylidenfurfurylamin	175	81 53 175 39 147 146 94 107 117 118

külen stellt eine weitere Bildungsmöglichkeit dar. Für die Bildung von 5-Methylfurfural, 5-Methyl-2-acetylfuran und 5-Methyl-2-propionylfuran müssen analoge Rekombinationsreaktionen der Carbonylfragmente angenommen werden.

Von den kondensierten Furansystemen der FI und FII stellt cis-Di-(furyl-2)ethylen die viertstärkste Verbindung dieses Modellsystems dar. Das entsprechende trans-Derivat, Di-(furyl-2) sowie Di-(furyl-2)methan wurden in wesentlich geringeren Konzentrationen gebildet. Beim „Abschnüffeln“ am Ausgang der GC-Trennsäule zeigten alle vier Verbindungen den charakteristischen, „angenehm-süß, an Fenchel und Anis erinnernden“ Geruchseindruck. Cis- und trans-Di-(furyl-2)ethylen wurden von uns erstmals im Röstkaffee nachgewiesen [13]. Di-(furyl-2)ethylen tritt auch bei der Umsetzung von Furfural mit H₂S in wäßriger Lösung mit 18% Ausbeute auf [14] und wurde von Shibamoto [7] im Furfural/NH₃/H₂S-Modellsystem unter Kochbedingungen identifiziert. Die von Shibamoto beschriebenen Verbindungen Furfurylfurfurylketon und Di-(furyl-2)glyoxal (=Furil) traten im hier untersuchten System nicht auf. Die vier Alkylvinylfurane der FI wurden bisher nur im Röstkaffee gefunden [15].

Hauptreaktionsprodukte der Umsetzung waren N-Furfurylidenfurfurylamin und N-Furfurylidenethylamin (Tabelle 4). Die Identifizierung erfolgte vor der Fraktionierung des Aromakonzentrates, da Versuche mit den entsprechenden synthetisierten Verbindungen ergaben, daß diese Aldimine bei der Adsorptionschromatographie auf Kieselgel oder Aluminiumoxid nahezu vollständig zu Furfural hydrolysiert werden und sich somit dem Nachweis entziehen. Rizzi [16] berichtete über die Aldiminbildung bei der Reaktion von α -Aminosäuren mit 2-Acylfuranen unter Kochbedingungen in Diglym und zeigte, daß Aldimine gegen Hydrolyse und Isomerisierung beständiger werden, sobald die aliphatische Seitenkette verzweigt ist. Aldimine besitzen oft angenehme Aromaeigenschaften und werden in Verbindung mit Alkylpyrazinen zur Herstellung von Schokoladenaromen verwendet [17]. Das nach der Methode von Rizzi [16] synthetisierte N-Furfurylidenfurfurylamin zeigte einen süßen, stechenden, aber angenehmen Geruch, während N-Furfurylidenethylamin als unangenehm stechend empfunden wurde. Tressl [18] identifizierte die durch Umsetzung von Furfural und Valin entstehenden Aldimine und schrieb ihnen Kakaogeruch zu.

Pyridine und Pyrrole

Die in FV und FVI identifizierten Pyridine wurden vornehmlich in Röstprodukten gefunden [15]. Über ihre Bildung in thermisch behandelten Lebensmitteln

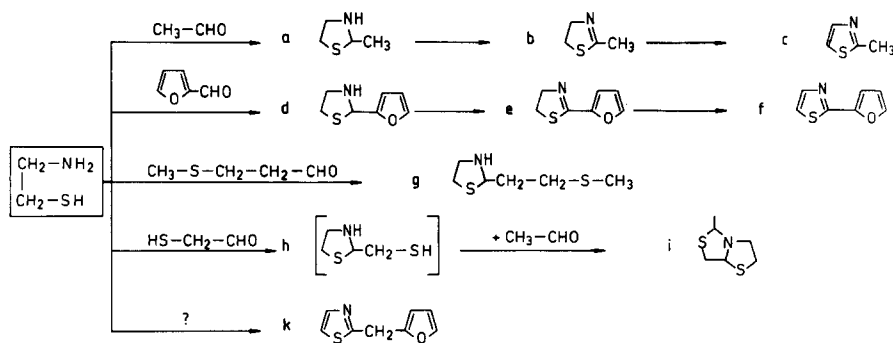


Abb 4. Folgeprodukte aus der Reaktion von Cysteamin mit Carbonylverbindungen im Cystein-/Methionin/Furfural-Modellsystem [11]

und in Modellsystemen wurde bereits an anderer Stelle zusammenfassend berichtet [11].

3-(Methylthiomethyl)pyridin zeigt beim „Abschnüffeln“ die Geruchsnote „aromatisch-süß, an Milchkaffee erinnernd“ und wurde erstmals von Rijke et al. [19] bei der Reaktion von Methionin mit reduzierenden Zuckern unter Shigematsu-Bedingungen als Nebenprodukt beschrieben. Weitere Untersuchungen [20] ergaben, daß bei der Umsetzung von 2-Formylpyridin mit Cystein/Methionin unter Röstbedingungen neben dem zu erwartenden 2-(Methylthiomethyl)pyridin (I) auch 3-(Methylthiomethyl)pyridin (II) entsteht, so daß für die Entstehung von (II) der von Rijke et al. [19] vorgeschlagene Bildungsweg aus Methional, einem C₃-Körper aus dem Zuckerabbau bzw. der thermischen Fragmentierung von Furfural und NH₃ wahrscheinlich ist. (I) und ähnlich substituierte Pyridine sind Bestandteile von Aromakompositionen für Instantkaffee [21]. (2-Methyl-3-furyl)(2-pyridylmethyl)sulfid und das entsprechende 2,5-Dimethyl-Derivat entfalten ein süßes Fleischaroma mit einer tomatenähnlichen Note [22]. Neben N-Furfurylpyrrol und N-Furfuryl-2-methylpyrrol, die als Röstkaffeearomakomponenten bekannt sind [15], wurden keine weiteren Pyrrol-derivate im Cystein/Methionin/Furfural-System (CMF-System) nachgewiesen.

Thiazole, Thiazoline und Thiazolidine

Thiazole und Thiazoline wurden in vielen Lebensmitteln als wichtige Aromastoffe nachgewiesen [15] und werden in einer Anzahl von Patenten als wesentliche Bestandteile von Aromakompositionen beansprucht [28]. Über das Vorkommen der als Vorstufe anzusehenden polaren, basischen Thiazolidine in Lebensmitteln ist bisher wenig bekannt [11].

Wie man Tabelle 2 und 3 entnehmen kann, sind von den 16 identifizierten Derivaten dieser Substanzklassen 11, darunter die konzentrationsstärksten, ausschließlich in 2-Position substituiert, so daß ihre Bildung auf die Reaktion des Cystein-Decarboxylierungsproduktes Cysteamin mit anderen im CMF-System vorhandenen reaktiven Abbauprodukten zurückgeführt werden kann. Abbildung 4 veranschau-

licht einige mögliche Reaktionswege in vereinfachter Form.

Aus Cysteamin und Acetaldehyd, der aus dem Zerfall des labilen Cystein-Streckeraldehydes 2-Mercaptoacetaldehyd hervorgeht, entsteht neben geringen Mengen 2-Methylthiazol und 2-Methyl-2-thiazolin bevorzugt 2-Methylthiazolidin. Sakaguchi und Shibamoto [23] stellten bei der Umsetzung von Glucose, Acetaldehyd oder Glyoxal mit Cysteamin unter Kochbedingungen ebenfalls eine bevorzugte Thiazolidinbildung fest. Nach Fujimaki et al. [5] entwickelt 2-Methylthiazolidin ein süßes, fischartiges, an gerösteten Sesam erinnerndes Aroma. Durch „Abschnüffeln“ am Ausgang der GC-Trennsäule konnten diese Geruchseindrücke bestätigt werden. Furfural reagiert mit Cysteamin zu den Verbindungen d, e und f. 2-(Furyl-2)thiazol (f) wurde erstmals von Mulders im Cystein/Cystin/Ribose-Modell beschrieben [24]. Die von Kleipool u. Tas [25] synthetisierte Verbindung hatte einen nicht sehr intensiven (süßbrennenden) phenolartigen Geruch und einen stärkeren Geschmack desselben Typus. Das entsprechende im Rahmen dieser Arbeit nach der Methode von Tondeur et al. [26] synthetisierte Thiazolin und Thiazolidin zeigten beim „Abschnüffeln“ die Note „süß-stechend“ bzw. „süß-verbrannt“. Ledl [27] berichtete erstmals über 2-Methyl-thiazolidino-(3,4-b)-thiazolidin (i), das er unter simulierten Bratbedingungen im System Cystein/Xylose/Sojaöl detektierte. In Abb. 4 ist der von Rijke et al. [19] postulierte Bildungsweg aus Cysteamin, 2-Mercaptoacetaldehyd und Acetaldehyd ersichtlich. (i) und (a) traten als Hauptkomponenten im Cystein Glucose-System auf, (k) war Hauptkomponente im Cystein/Xylose-System. Die Struktur der Komponente (g), ein mögliches Reaktionsprodukt von Cysteamin und Methional, wurde zunächst aufgrund des massenspektrometrischen Zerfalls postuliert [11] und später durch Synthese bestätigt [20].

Thiophene, aliphatische Schwefelverbindungen, cyclische Methylenpolysulfide

Da nur die drei Thiophenderivate 2,5-Dimethylthiophen, 2-Formylthiophen und 2-(Methylthiomethyl)-

thiophen im Spurenbereich ($<0,001\%$ der Gesamtumsetzung) identifiziert wurden, kann man annehmen, daß der von Shibamoto [7] postulierte Austausch des Furfural-Sauerstoffes durch Schwefel bei der Umsetzung von Furfural-NH₃/H₂S unter den hier gewählten Röstbedingungen keine große Bedeutung hat.

In der Gruppe der aliphatischen S-Verbindungen traten Dimethyldisulfid (I) und Essigsäurethiomethylester (II) als konzentrationsstärkste Verbindungen auf. (I) ist als Oxidationsprodukt des beim Zerfall des Strecker-Aldehydes Methional entstehenden Methylmercaptans anzusehen, während (II) aus Methylmercaptan und C₂-Bruchstücken gebildet werden kann. Die beim Streckerabbau gebildeten Aldehyde können Aldolkondensationsreaktionen eingehen, so daß im Verlauf der Maillard-Reaktion auch verzweigte, ungesättigte Aldehyde auftreten. So ist das in FV detektierte 2-(Methylthiomethyl)but-2-enal (III) als Aldolkondensationsprodukt von Methional und Acetaldehyd zu betrachten. (III) und 2-(Methylthiomethyl)-4-methyl-pent-2-enal wurden von Buttery [29] in Kartoffelchips nachgewiesen. Auf mögliche Bildungsmechanismen, das Auftreten in Lebensmitteln und sensorische Eigenschaften der im CMF-System detektierten cyclischen Methylenpolysulfide, 2-Methyl-1,3-dithiolan, 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolan und Thialdin wird an anderer Stelle eingegangen [30].

Schwefelsubstituierte Furanderivate

Wie Modellumsetzungen von Cystein/Furfural bzw. Methionin/Furfural zeigten [20], werden unter Kochbedingungen bei 100 °C in Wasser nur ca. 0,25% des Furfurals umgesetzt, wobei überwiegend 2-Acyfuran gebildet werden. Furfurylmercaptan und Furfurylmethylsulfid entstehen in einer Größenordnung von $<0,01\%$ der Gesamtumsetzung. Bei einer Temperaturerhöhung auf 130 °C durch Verwendung des Reaktionsmediums Diglym tritt ein merklicher thermischer Abbau der Aminosäuren ein, der an der Bildung größerer Mengen der bereits diskutierten Aldimine und Thiazolidine beobachtet wird. Der Anteil der beiden S-haltigen Furanderivate steigt jedoch nur auf ca. 0,03 bis ca. 0,1% der Gesamtumsetzung an. Erst Röstbedingungen bewirken eine beträchtliche Zunahme von S-haltigen Furanderivaten und anderen Verbindungen.

Im CMF-Modellsystem wurden unter den gewählten Röstbedingungen die S-haltigen Hauptkomponenten des Röstkaffees Furfurylmercaptan, Furfurylmethylsulfid, Furfurylmethyldisulfid und das im gealterten Kaffee vorkommende Difurfuryldisulfid im Verhältnis 1:4:1,5:1 detektiert. Diese Komponenten stellen ca. 7,5 Gew.-% der Gesamtumsetzung (Tabel-

le 1), während die anderen ebenfalls im Röstkaffee nachgewiesenen schwefelsubstituierten Furane der FII des Modellsystems 5-Methyl-2-(methylthio)furan, 2-Methyl-3-(methylthio)furan, Furfurylthioacetat und Furfurylethylsulfid in wesentlich geringeren Mengen gebildet wurden.

Über den Gehalt schwefelsubstituierter Furanderivate in *Arabica* und *Robusta*-Röstkaffee sowie in Instantkaffee, über das Verhalten einiger Komponenten bei der Kaffeealterung und über sensorische Eigenschaften wurde bereits an anderer Stelle berichtet [1, 11, 31–33]. In FII traten einige weitere interessante Verbindungen auf, denen aufgrund ihres massenspektrometrischen Zerfalls die Struktur von S-haltigen Vinyl-alkylfuranen zugeordnet wurde. Beim „Abschnüffeln“ am Ausgang der GC-Trennsäule zeigten diese Komponenten die Geruchsnoten „süß/Fenchelbonbon“ bis „süß/röstig“. FV enthielt eine Schwefelverbindung, die als das Aldolkondensationsprodukt von Furfural und Methional identifiziert werden konnte. 1-(Furyl-2-formyl)-3-methylmercapto-1-propen wurde erstmals von Rijke et al. [19] im Modellsystem Methionin/Fructose (unter sog. Shigematsu-Bedingungen) beschrieben. In Tabelle 4 sind die Massenspektren der versuchsweise zugeordneten und der synthetisierten Verbindungen aufgeführt.

Schlußfolgerungen

Wie das CMF-Modellsystem zeigt, sind Furfural und die aus Cystein und Methionin resultierenden reaktiven Abbauprodukte H₂S, Cysteamin und Methylmercaptan wichtige Precursor für heterocyclische Flavorkomponenten. Unter Röstbedingungen werden neben Furanen, (Furan)-aldiminen und schwefelsubstituierten Furanderivaten auch *N*-Furfurylpyrrole, Pyridine, Thiazole, Thiazoline, Thiazolidine, Thiophene sowie aliphatische Schwefelverbindungen und cyclische Methylenpolysulfide gebildet. Beim Kaffeerösten entsteht Furfural als eine der Furanhauptkomponenten und spielt bei der Genese wesentlicher Kaffeearomastoffe eine zentrale Rolle. Einerseits führt es zu cis- und trans-Di-(furyl-2)-ethylen und verwandten Verbindungen, andererseits disproportioniert es leicht zu Furancarbonsäure und Furfurylalkohol, die in Furfurylether, Furancarbonsäureester und Furfurylester umgewandelt werden. Mit H₂S und Methylmercaptan reagiert Furfural zu den für das Kaffeearoma essentiellen schwefelsubstituierten Furanen.

Literatur

1. Tressl R, Silwar R (1981) *J Agric Food Chem* 29:1078
2. Silwar R, Kamperschroer H, Tressl R (1987) *Chem Mikrobiol Technol Lebensm* 10:176
3. Kobayasi N, Fujimaki M (1963) *Agric Biol Chem* 29:698
4. Ballance PE (1961) *J Sci Food Agric* 12:532

5. Fujimaki M, Kato H, Kurata T (1969) *Agric Biol Chem* 33:1144
6. May ChG (1960) *USP* 2, 934, 435
7. Shibamoto T (1977) *J Agric Food Chem* 25:206
8. Barone R, Chanon M, Vernin G, Petitjean M, Metzger F (1981) *Parfum Cosmet Aromes* 38:71
9. Kossa T (1976) Dissertation, Technische Universität Berlin
10. Tressl R, Grünewald KG, Silwar R (1981) *Chem Mikrobiol Technol Lebensm* 7:28
11. Silwar R (1982) Dissertation, Technische Universität Berlin
12. Tressl R, Friese L, Fendesack F, Köppler H (1978) *J Agric Food Chem* 26:1426
13. Tressl R, Grünewald KG, Kamperschröer H, Silwar R (1981) *Progr Food Nutr Sci* 5:71
14. Bruins PF (1929) *J Am Chem Soc* 51:1270
15. van Straten S, Maarse H, de Beauveser JC, Visscher CA (1983) *Volatile compounds in food, qualitative data*, 5th edn. Central Institute for Nutrition and Food Research, Zeist
16. Rizzi GP (1974) *J Agric Food Chem* 22:279
17. Rizzi GP (1971) *USP* 3, 625, 710
18. Tressl (1979) *Monatsschr Brau* 12:240
19. de Rijke D, van Dort JM, Boelens H (1981) In: Schreier P (ed) *Flavour* 81. de Gruyter, Berlin New York, p 417
20. Silwar R (1981, 1984) unveröffentlichte Ergebnisse
21. Winter M, Gautschi F, Flament I, Stoll M, Goldman IM (1975) *USP* 3, 900, 582
22. *USP* 3, 950, 908 (1976)
23. Sakaguchi M, Shibamoto T (1978) *J Agric Food Chem* 26:1179
24. Mulders EJ (1973) *Z Lebensm Unters Forsch* 152:193
25. Kleipool RJC, Tas AC (1973) *Riechst Aromen Körperfl* 23:326
26. Tondeur R, Sion R, Deray E (1964) *Bull Soc Chim Fr* 5:2493
27. Ledl F (1976) *Z Lebensm Unters Forsch* 161:125
28. Heath HB (1981) *The source book of flavors*. The AVI Publishing Company, Westport, Connecticut, USA
29. Buttery RG (1973) *J Agric Food Chem* 21:31
30. Silwar R, Tressl R, in Vorbereitung
31. Tressl R, Grünewald KG, Kamperschröer H, Silwar R (1979) *Chem Mikrobiol Technol Lebensm* 6:52
32. Silwar R, Bendig I, Walter G, Dommers D (1986) *Lebensmittelchem Gerichtl Chem* 40:84
33. Silwar R, Kamperschröer H, Tressl R (1987) *Chem Mikrobiol Technol Lebensm* 10:140
34. Stenhagen E, Abrahamsson S, McLafferty FW (1974) *Registry of mass spectral data*. Wiley, New York London Sydney Toronto
35. ten Noever de Brauw MC, Bouwman J, Tas AC, La Vos GF (1979) *Compilation of mass spectra of volatile compounds in food*. Central Institute for Nutrition and Food Research, Zeist
36. de Rijke D (1981) private Mitteilung
37. Sakaguchi M, Shibamoto T (1979) *Agric Biol Chem* 43:667

Eingegangen am 2. Februar 1989