

Vznik päťčlánkových dusíkatých heterocyklických zlúčenín v Maillardových a pyrolýzových reakciách

MILAN KOVÁČ – OLGA RAJNIAKOVÁ – MICHAL UHER – JAROSLAV KOVÁČ

Súhrn. V prehľade sú uvedené poznatky o päťčlánkových heterocyklických zlúčeninách s jedným alebo dvoma heteroatómami, ktoré majú význam v oblasti arómových a chuťových látok.

V práci sa uvádza výskyt niektorých derivátov pyrolu, oxazolu a imidazolu, možnosť ich tvorby v Maillardových a pyrolytických reakciách, ako aj v modelových systémoch orientovaných na potvrdenie reakčného mechanizmu ich vzniku.

Pri analýze aromatických látok v potravinách a pri sledovaní ich reakcií sa použitím plynovej chromatografie alebo plynovej chromatografie v spojení s hmotnostnou spektrometriou dokázala prítomnosť heterocyklických zlúčenín. Vznik derivátov tiofénu a ich prítomnosť v rôznych potravinách sme opísali v predchádzajúcej práci [1].

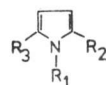
Päťčlánkové dusíkaté heterocyklické zlúčeniny s jedným alebo dvoma heteroatómami tvoria charakteristické zložky pražených, pečených a varených jedál. Vzhľadom na veľkú senzorickú výdatnosť sa uplatňujú v arómach obyčajne v dávke niekoľko ppm (napr. pyrol je súčasťou aróm pražených produktov, polievok a mäsa, 2-acetylpyrol a 1-metyl-2-acetylpyrol zasa súčasťou zmrzlín a pudingov [79]). V tabuľke 1 sú uvedené niektoré deriváty pyrolu, v tabuľke 2 deriváty oxazolu a zdroj ich výskytu.

Sám pyrol bol identifikovaný v hovädzom i kuracom mäse, pražených orieškoch, chlebe, káve, kakau, póre i tabakovom dyme či samom tabaku. *N*-alkylderiváty pyrolu sú charakteristické pre kávu, kakao, čaj, čokoládovú masu i tabak. Mono- a dietylderiváty pyrolu sa nachádzajú v orieškoch, chlebe, káve, čaji i paradajkách. 2-Formylpyrol a jeho *N*-alkylderiváty sa okrem spomínaných, najmä tepelne upravených potravín, ďalej vyskytujú v špargli, hrí-

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

Ing. Olga Rajniaková, CSc., doc. Ing. Michal Uher, CSc., prof. Ing. Jaroslav Kováč, DrSc., Katedra organickej chémie. Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Tabuľka 1. Mono- a disubstituované pyroly
Table 1. Mono- and disubstituted pyrroles

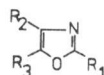


R ¹	R ²	R ³	Názov ¹	Zdroj ²	Literatúra ³
H	H	H	pyrol ⁴	a, b, c, d, h, j, m, p, r, t, u	2, 3, 5, 7, 10, 12, 16, 18, 19, 24, 36, 42, 45
H	CH ₃	H	2-metylpyrol ⁵	a, b, c, d, j, r	3, 6, 8, 19, 32, 42
H	CH ₃	CH ₃	2,5-dimetylpyrol ⁶	o, p, t	8, 39, 44
H	CH=O	H	2-pyrolkarbalde- hyd ⁷	a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, l, m, o, t	3, 5, 6, 13–15, 20–24, 28, 28–31, 35, 38, 41, 44
H	CH ₃ CO	H	2-acetylpyrol ⁸	b, c, d, e, f, g, h, i, l, m, p, s, t	5, 7, 14, 15, 20–25, 28, 34, 35, 38, 40, 44
CH ₃	H	H	1-metylpyrol ⁹	a, b, c, d, g, h, n	2, 4, 5, 7, 9–12, 15, 17–19, 22, 27, 37, 43
C ₂ H ₅	H	H	1-etylpyrol ¹⁰	c, d, h, p, s	10, 11, 15, 27, 41, 43
C ₃ H ₇	H	H	1-n-propylpyrol ¹¹	b, s	6, 43
CH ₃ CO	H	H	1-acetylpyrol ¹²	g, j, k	22, 30, 33
CH ₃	CH=O	H	1-metyl-2-pyrol- karbaldehyd ¹³	a, c, d, e, g, h	3, 7, 14, 15, 20, 22, 24, 25
CH ₃	CH ₃ -CO	H	1-metyl-2-acetylpy- rol ¹⁴	c, d, e, h, j	7, 15, 20, 24, 29
C ₂ H ₅	CH ₃ CO	H	1-etyl-2-acetylpy- rol ¹⁵	c, p	7, 40
furfuryl	CH=O	H	1-furfuryl-2-pyrol- karbaldehyd ¹⁶	a, c, i	3, 10, 28
H	CH=O	CH ₃	5-metyl-2-pyrol- karbaldehyd ¹⁷	a, c, f, g, h, i, k, l	3, 7, 13, 21, 22, 24, 26 28, 33, 34, 45

a – pražené orechy, burské oriešky; Roasted nuts, planut nuts. b – biely chlieb; White bread.
c – káva; Coffee. d – tabak; Tobacco. e – špargľa; Asparagus. f – sušené hríby; Dried mushrooms.
g – pražené lieskovce; Roasted noisette. h – kakao; Cacao. i – kukurica; Maize. j – hovädzie mä-
so; Beef meat. k – práškový extrakt z pomarančov; Orange powder extract. l – bravčová pečeň;
Pork liver. m – varené hovädzie, varené bravčové mäso; Boild beef, boiled pork meat. n – varené
kraby; Boiled crabs. o – čaj; Tea. p – kuracie mäso; Chicken. r – čokoládová masa; Chocolate.
s – paradajky; Tomatoes. t – pór; Leek.

¹Name; ²Source; ³References; ⁴Pyrrole; ⁵2-Methylpyrrole; ⁶2,5-Dimethylpyrrole; ⁷2-Pyrrolecarbaldehyde; ⁸2-Acetylpyrrole; ⁹1-Methylpyrrole; ¹⁰1-Ethylpyrrole; ¹¹1-n-Propylpyrrole; ¹²1-Acetylpyrrole; ¹³1-Methyl-2-pyrrolecarbaldehyde; ¹⁴1-Methyl-2-acetylpyrrole; ¹⁵1-Ethyl-2-acetylpyrrole; ¹⁶1-Furfuryl-2-pyrrolecarbaldehyde; ¹⁷5-Methyl-2-pyrrolecarbaldehyde.

Tabuľka 2. Substituované oxazoly
Table 2. Substituted oxazoles



R ¹	R ²	R ³	Názov ¹	Zdroj ²	Literatúra ³
C ₂ H ₅	H	H	2-etyloxazol ⁴	c	46, 47
H	H	C ₂ H ₅	5-etyloxazol ⁵	c	46, 47, 53
CH ₃	CH ₃	H	2,4-dimetyloxazol ⁶	c	46, 47, 53
CH ₃	H	CH ₃	2,5-dimetyloxazol ⁷	c, h	46, 48, 53
H	CH ₃	CH ₃	4,5-dimetyloxazol ⁸	c, h, j, o, u	8, 11, 46, 48–53
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2,4,5-trimetyloxazol ⁹	c, h, j, l, m, o, p	11, 31, 32, 34, 42, 46, 47, 51, 53
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	2,4-dimetyl-5-etyl-oxazol ¹⁰	c	46, 47
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	2,5-dimetyl-4-etyl oxazol ¹¹	c	46, 47

For explanations see Table 1. u – slanina; Fat.

¹Name; ²Source; ³References; ⁴2-Ethylloxazole; ⁵5-Ethylloxazole; ⁶2,4-Dimethylloxazole; ⁷2,5-Dimethylloxazole; ⁸4,5-Dimethylloxazole; ⁹2,4,5-Trimethylloxazole; ¹⁰2,4-Dimethyl-5-ethylloxazole; ¹¹2,5-Dimethyl-4-ethylloxazole.

boch, bravčovej pečeni. 2-Acetylpyrol a jeho *N*-alkylderiváty boli potvrdené v kukurici, káve, čaji a pod. Mono- a dialkylderiváty oxazolu boli identifikované v káve, kakau a čaji, trialkylderiváty v rôzne upravených mäsách.

Okrem zlúčenín uvádzaných v tabuľkách boli identifikované ďalšie dusíkaté päťčlánkové heterocykly. Napr. pyrolidín v rybách výrobných, kaviári, syroch i tabaku, 2-acetyl-1-metylpyrolidín ako typický komponent vône chleba. 2-Pyrolidón bol identifikovaný ako prchavá aromatická látka varenej ryže, jeho *N*-metyl-deriváty sú prítomné v lieskových orieškoch i tabaku.

Charakteristickú arómu vareného hovädzieho mäsa tvoria alkylderiváty 3-oxazolínu, kým deriváty 2-oxazolínu majú ovocné arómy.

Súčasný štúdie potvrdili, že pyroly vznikajú najmä v procese Maillardových reakcií, ďalej pyrolýzou prolínu a hydroxyprolínu, ako aj kondenzačnými reakciami vznikajúcich α -dikarbonylových zlúčenín s amoniakom. Keďže podobné deriváty pyrolov sa nachádzajú v rôznych množstvách vo výrazne

Tabuľka 3. Pyrolové deriváty identifikované v modelových systémoch
Table 3. Pyrrole derivatives identified in model systems



R ¹	R ²	R ³	Názov ¹	Modelový systém ²	Literatúra ³
H	H	H	pyrol ⁵	b, d, f, k, l, m, n	55, 57, 60, 61, 66, 67, 70, 71
CH ₃	H	H	1-metylpyrol ⁶	i, o	63, 72
C ₂ H ₅	H	H	1-etylpyrol ⁷	p, t	73, 74, 76
furfuryl ⁴	H	H	1-furfurylpyrol ⁸	f, j, k	61, 65, 66
H	CH ₃	H	2-metylpyrol ⁹	f, i, s	61, 63, 75
H	C ₂ H ₅	H	2-etylpyrol ¹⁰	s	75
H	CH=O	H	2-pyrolkarbaldehyd ¹¹	a, f, g, m, s	54, 56, 61, 62, 69, 75
H	CH ₃ CO	H	2-acetylpyrol ¹²	b, c, l, m, s, t, v	55, 58, 68, 75, 76, 81
CH ₃	CH=O	H	1-metyl-2-pyrolkarbaldehyd ¹³	b, c, m, v	55, 56, 69, 77, 81
CH ₃	CH ₃ CO	H	1-metyl-2-acetylpyrol ¹⁴	c, m	56, 69
H	CH ₃	CH ₃	2,5-dimetylpyrol ¹⁵	l, s	59, 75
H	CH=O	CH ₃	5-metyl-2-pyrolkarbaldehyd ¹⁶	a, e, h, s, v	54, 58, 63, 75, 81

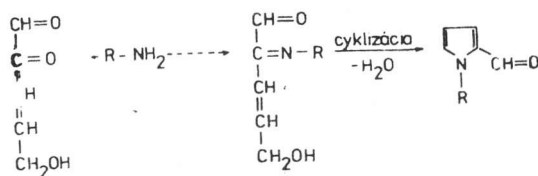
a – fural, H₂S, NH₃; Fural, H₂S, NH₃; b – cysteín/cystín + ribóza; Cysteine/cystine + ribose; c – glycín + fural; Glycine + fural; d – škrob + glycín; Starch + glycine; e – glukóza + glycín; Glucose + glycine; f – glukóza + NH₃ + H₂S (resp. + *L*-cysteín alebo cysteamín); Glucose + NH₃ + H₂S (resp. + *L*-cysteine or cysteamine); g – glukóza + glutamín; Glucose + glutamine; h – glukóza + fenylalanín; Glucose + phenylalanine; i – glukóza + β -alanín + glycín, + (glukóza + glycín) + (glycín + xylóza); Glucose + β -alanine + glycine, + (glucose + glycine) + (glycine + xylose); j – glukóza + hydroxyprolín (ramnóza); Glucose + hydroxyproline (rhamnose); k – arabinóza + hydroxyprolín; Arabinose + hydroxyproline; l – (cysteín, metionín, cystín) + 2,3-butanediól; (Cysteine, methionine, cystine) + 2,3-butanediol; m – laktóza + kazeín; Lactose + casein; n – sacharóza + serín, treonín; Saccharose + serine, threonine; o – hovädzí tuk + glycín; Beef fat + glycine; p – glukóza + kyselina aminobutánová; Glucose + aminobutanoic; r – glukóza + *L*-teanín; Glucose + *L*-teanine; s – ramnóza + NH₃; Rhamnose + NH₃; t – glukóza + alanín; Glucose + alanine; u – xylóza + metylamín; Xylose + methylamine; v – glyoxál + glycín; Glyoxal + glycine.

¹Name; ²Model system; ³References; ⁴Furfuryl; ⁵Pyrrole; ⁶1-Methylpyrrole; ⁷1-Ethylpyrrole; ⁸1-Furfurylpyrrole; ⁹2-Methylpyrrole; ¹⁰2-Ethylpyrrole; ¹¹2-Pyrrolecarbaldehyde; ¹²2-Acetylpyrrole; ¹³1-Methyl-2-pyrrolecarbaldehyde; ¹⁴1-Methyl-2-acetylpyrrole; ¹⁵2,5-Dimethylpyrrole; ¹⁶5-Methyl-2-pyrrolecarbaldehyde.

odlišných vôňach celkom odlišných typov potravín, je možné usudzovať na ich spoločný pôvod.

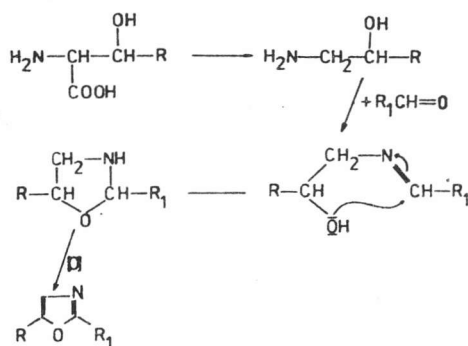
Vznik derivátov pyrolov i oxazolov v Maillardových reakciách možno, podobne ako derivátov tiofénu [1], naznačiť súborom spoločných reakcií po vzniku reduktónov a dehydroreduktónov, ktoré ďalej reakciou s NH_3 poskytnú pyroly. Streckerovou oxidačnou degradáciou α -aminokyselín za prítomnosti α -diekarbonylových zlúčenín a ďalšou heterocyklizáciou vznikajú tiež pyroly i oxazoly.

Bola študovaná tvorba *N*-alkyl-2-formylpyrolov pri reakcii xylózy a vybraných alkylamínov alebo α -aminokyselín [77]; autori predpokladajú tento mechanizmus

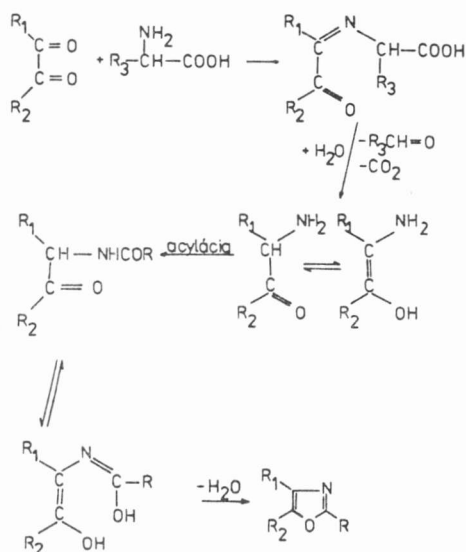


Prédpokladá sa, že oxazoly a oxazolíny vznikajú:

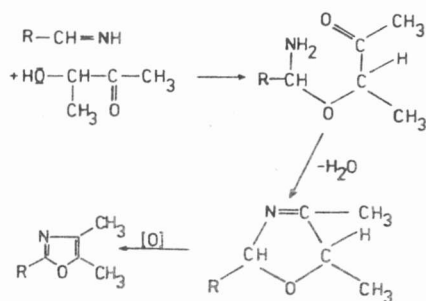
a) dekarboxyláciou Ser alebo Thr vznikajú aminoalkoholy, ktoré kondenzáciou s aldehydmi poskytujú Schiffove bázy a ďalej cyklizujú na oxazolidíny



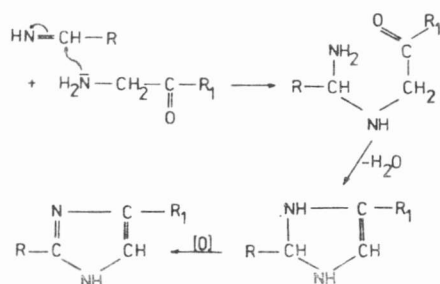
b) reakciou α -diekarbonylových zlúčenín s α -aminokyselinami, ďalším Streckerovým odbúraním vzniká α -aminoketón, ktorý po acylácii cyklizuje na substituované oxazoly [47]



c) reakciou aldimínu s acetoínom

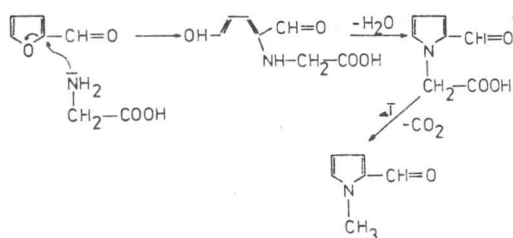


Imidazoly v potravinách pravdepodobne vznikajú podobne ako oxazoly z α -aminoketónov a aldimínov:



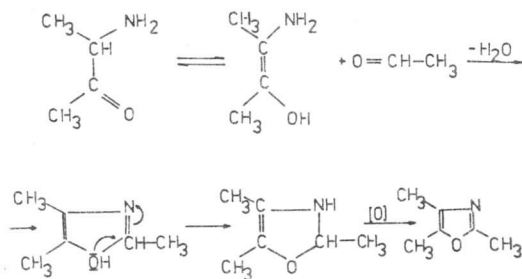
Ako sme už opísali, mnohé deriváty pyrolu, ktoré boli zistené v aróme alebo chuti potravín [80] či v tabaku, vznikajú Maillardovou a Streckerovou reakciou cukrov a α -aminokyselín v priebehu ich spracovania. Viaceré pyrolové deriváty boli identifikované v modelových systémoch (tab. 3), napr. 2-acetylpyrol v systémoch: ribóza-Cys/cystín [55], 2-furánkarbaldehyd-glycín [56], glukóza-glycín [58], laktóza-kazeín [68], ramnóza-amoniak [75], glukóza-alanín [76], glyoxál-glycín [81].

Predpokladaný mechanizmus vzniku 1-alkyl-2-formylpyrolov reakciou 2-furánkarbaldehydu s glycínom uvádza Rizzi [56].



Všetky identifikované alkylderiváty pyrolu majú intenzívnu petrolejovú vôňu, pri veľkom zriedení sladkastú, pripráženú; ako uvádzajú autori práce [76] tieto deriváty môžu mať významnú úlohu pri vyberaní charakteristickej vône praženia.

V modelových systémoch bolo doteraz identifikovaných málo derivátov oxazolu [75]. Pravdepodobný vznik acyl- a alkyloxazolov v aróme kávy opísali Vitzthum a Werkhoff [47]. 2,4-Dimetyloxazol bol zistený v systéme 2-furánkarbaldehyd-sírovodík-amoniak [54]; trialkylsubstituované oxazoly zasa v systémoch ramnóza-amoniak [75] a glukóza-amoniak [78]. Predpokladáme, že z degradačných produktov cukrov a amoniaku vznikajú α -aminoketóny, ktoré prostredníctvom oxazolínov poskytujú oxazoly, napr. 2,4,5-trimetyloxazol:



Imidazoly, ktoré v požívatinách pre svoju malú prchavosť slabo ovplyvňujú arómu či chuť potravín, boli identifikované v niektorých modelových systémoch. V systéme ramnóza-amoniak bol pozorovaný 2,4-dimetylimidazol [75], v systéme glyoxal-glycín boli pozorované imidazol, 4-metylimidazol, resp. 1,3-dikarboxymetylimidazol [81].

Záver

V práci sme opísali vznik päťčlánkových dusíkatých heterocyklických zlúčenín s jedným alebo dvoma heteroatómami v Maillardových alebo pyrolytických reakciách prebiehajúcich v potravinách a v modelových systémoch. Mechanizmy vzniku, ktoré sme uviedli, poukazujú pravdepodobne iba na niekoľko možností spomedzi mnohých iných. Doteraz však ostáva pôvod mnohých heterocyklických dusíkatých zlúčenín neobjasnený, pravdepodobne z neznalosti, prípadne neidentifikovateľnosti ich prekurzorov. Musíme si však tiež uvedomiť, že aróma, prípadne chuť požívatin, nie je daná obsahom jednej zlúčeniny, ale že sa na nej zúčastňujú niekedy až stovky zlúčenín, medzi ktorými sa prejavujú synergické, resp. inhibičné vlastnosti a ktoré vytvárajú charakteristický senzorický celok.

Literatúra

- [1] KOVÁČ, M – UHER, M. – RAJNIAKOVÁ, O. – KOVÁČ, J., Tento časopis (v tlači).
- [2] MASON, M.E. – JOHNSON, B., J. Agric. Food Chem., 14, 1966, s. 455.
- [3] WALRADT, J.P. – PITTET, A.O. – KINLIN, T.E. – MURALIDHARA, R. – SANDERSON, A., J. Agric. Food Chem., 19, 1971, s. 972.
- [4] LOVEGREN, N.V., Peanut Sci., 9, 1982, s. 93, C. A., 98, 1983, s. 124450.
- [5] MULDER, E.J. – NOEVER DE BRAUN, M.C. – van STRATEN, S., Z. Lebensm.-Unters. Forsch., 150, 1973, s. 305.
- [6] FOLKES, D.J. – GRAMSHAN, J.W., Progr. Food Nutr. Sci., 5, 1981, s. 369.
- [7] STOFFELSMA, J. – SIPMA, G. – KETTNER, D.K. – PYPKER, J., J. Agric. Food Chem., 16, 1968, s. 1000.
- [8] WANG, T.H. – SHUNFIELD, H. – ZLATKIS, A., Chromatographia, 17, 1983, s. 411.
- [9] TRESSL, R. – HOLZER, M. – KAMPERSCHROER, H., Colloq. Sci. Int. Cafe 1982 (Pub. 1983) s. 279.
- [10] LIARDON, R. – OTT, V., Lebensm.-Wiss. Technol., 17, 1984, s. 32.
- [11] DART, S.C. – NURSTEN, H.E., Dev. Food Sci. 10, 1985, s. 239.
- [12] LIARDON, R. – SPADONE, J.C., Colloq. Sci. Int. Cafe 1985, s. 181.
- [13] SILWAR, R. – KAMPERSCHROER, H. – TRESSL, R., Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm., 10, 1987, s. 176.
- [14] DEMOLE, E. – BERTHET, D., Helv. Chim. Acta, 55, 1977, s. 1866.
- [15] SCHMELTZ, J. – HOFFMANN, D., Chem. Rev., 77, 1977, s. 295.

- [16] MATSUKURA, M. – TAKAHASHI, R. – ICHIGURO, S. – MATSUSHITA, H. – MIYANCHI, N., *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 1983, s. 2281.
- [17] DMITRJEV, M.T. – MALYŠEVA, A.G. – KAŠJANNIKOV, E.G., *Tabak (Moskva)*, 1985, s. 11.
- [18] SAKAKI, T. – KUSAMA, M. – NIINO, K. – SAKUMA, H., – SUGAWANA, S., *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 1985, s. 1321.
- [19] FUKUHARA, K. – SAKAKI, T. – SAKUMA, H. – SUGAWARA, S., *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 1985, 2177.
- [20] TRESSL, R. – BAHRI, D. – HOLZER, M. – KOSSA, T., *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 1977, s. 459.
- [21] THOMAS, A.F., *J. Agric. Food Chem.*, **21**, 1973, s. 955.
- [22] KINLIN, T.E. – MURALIDHARA, R. – PITTET, A.O. – SANDERSON, A. – WALRADT, J.P., *J. Agric. Food Chem.*, **20**, 1972, s. 1021.
- [23] Van PRAAG, M. – STEIN, H.S. – TIBBETTS, M.S., *J. Agric. Food Chem.*, **16**, 1968, s. 1005.
- [24] MARION, J.P. – NEUGGLER-CHAVAN, F. – VIANI, R. – BRICOUT, J. – REYMOND, D. – EGLI, R.H., *Helv. Chim. Acta*, **50**, 1967, s. 1509.
- [25] Nau der WAL, B. – KETTNER, D.K. – STOFFELSMA, J. – SIPMA, G. – SEMPER, A. Th.J., *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 1971, s. 276.
- [26] SAIITAGAROON, S. – KAWAKISHI, S. – NAMIKI, M., *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 1984, s. 2301.
- [27] GILL, M.S. – Mac LEOD, A.J. – MOREAU, M., *Phytochemistry*, **23**, 1984, s. 1937.
- [28] WALRADT, J.P. – LINDSAY, R.C. – LIBBEY, L.M., *J. Agric. Food Chem.*, **18**, 1970, s. 926.
- [29] WATANABE, K. – YASUSHI, S., *J. Agric. Food Chem.*, **20**, 1972, s. 174.
- [30] PETERSON, R.J. – IZZO, H.J. – JUNGERMANN, E. – CHANG, S.S., *J. Food Sci.*, **40**, 1975, s. 948.
- [31] PETERSON, R.J. – CHANG, S.S., *J. Food Sci.*, **47**, 1982, s. 1444.
- [32] Mac LEOD, G. – AMES, J.M., *J. Food Sci.*, **51**, 1986, s. 1427.
- [33] SHAW, P.E. – TATUM, J.H. – KEW, T.J. – WOGNER, C.J., Jr. – BERRY, R.E., *J. Agric. Food Chem.*, **18**, 1970, s. 343.
- [34] MUSSINAN, C.J. – WALRADT, J.P., *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 1974, s. 827.
- [35] CHANG, S.S. – PETERSON, R.J., *J. Food Sci.*, **42**, 1977, s. 298.
- [36] MATTRAM, D.S., *J. Sci. Food Agric.*, **36**, 1985, s. 377.
- [37] CHOI, S.H. – KATO, H., *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 1984, s. 5455.
- [38] YAMANASHI, T. – SETSUKO, S. – MASAYO, H. – KAWASHIMA, K. – NAKATANI, J., *Agric. Biol. Chem.*, **37**, 1973, s. 2147.
- [39] MICK, W. – SCHREIER, P., *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 1984, s. 924.
- [40] HARA, T. – KUBOTA, E., *Nippon Nogri Kagaka Kaishi*, **58**, 1984, s. 25; *CA.*, **100**, 1984, 208154.
- [41] SCHREIER, P. – MICK, W., *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.*, **8**, 1984, s. 97.
- [42] TANG, J. – JIN, Q.Z. – SHEN, G.H. – HO, Ch.T. – CHANG, S.S., *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 1983, s. 1287.
- [43] BOGOD, L.M. – ERMAKOVA, T.P. – ŽURAVLEVA, I.L. – GRIGORJEVA, D.N. – GOLOONJA, R.V., *Klebpak. Konditer. Prom.*, **36**, 1984, s.
- [44] CHUNG, T.Y. – HAYASE, F. – KATO, H., *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 1983, s. 343.
- [45] SCHREYEN, L. – DIVINEK, P. – van WASSENHOVE, F. – SCHAMP, N., *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 1976, s. 336.
- [46] VITZTHUM, O.G. – WERKHOFF, P., *J. Food Sci.*, **39**, 1974, s. 1210.

- [47] VITZTHUM, O.G. – WERKHOFF, P., Z. Lebensm.-Unters. Forsch., 156, 1974, s. 300.
- [48] VITZTHUM, O.G. – WERKHOFF, P., J. Food Sci., 40, 1975, s. 911.
- [49] HARTMAN, G.J. – JIN, Q.Z. – COLLINS, G.J. – LEE, K.N. – CHANG, S.S. – HO, Ch.T., J. Agric. Food Chem., 31, 1983, s. 1030.
- [50] ITSU, Ch.M. – PETERSON, D.J. – JIN, Q.Z. – HO, Ch.T. – CHANG, S.S., J. Food Sci., 47, 1982, s. 2068.
- [51] KUBOTA, E. – HARA, T., Chagyo Jijutsu Kenkyu, 65, 1983, s. 59; C. A., 101, 1984, s. 209449.
- [52] HO, Ch.T. – LEE, K.N. – JIN, Q.Z., J. Agric. Food Chem., 31, 1983, s. 336.
- [53] MAYA, J.A., J. Agric. Food Chem., 26, 1978, s. 1049.
- [54] SHIBAMOTO, T., J. Agric. Food Sci., 25, 1977, s. 206.
- [55] MULDERA, E.J., Z. Lebensm.-Unters. Forsch., 152, 1973, s. 193.
- [56] RIZZI, G.P., J. Agric. Food Chem., 22, 1974, s. 279.
- [57] UMANO, K. – SHIBAMOTO, T., Agric. Biol. Chem., 48, 1984, s. 1387.
- [58] NYHAMMAR, T. – OLSSON, K. – PARNEMALM, P.A., Acta Chem. Scand., Ser. B, 37, 1983, s. 879.
- [59] HAYASE, F. – KIM, S.B. – KATO, H., Agric. Biol. Chem., 49, 1985, s. 2337.
- [60] SHIBAMOTO, T. – RUSSELL, G.F., J. Agric. Food Chem., 25, 1977, s. 109.
- [61] SAKAGUCHI-MINORU, Koryo, 144, 1984, s. 85; C. A., 102, 1985, 94439.
- [62] BERRY, S.K. – GRAMSHAW, J.W., Z. Lebensm.-Unters. Forsch., 182, 1986, s. 219.
- [63] MEVISSSEN, L. – BALTES, W., Z. Lebensm.-Unters. Forsch., 176, 1983, s. 206.
- [64] HAYASE, T. – KATO, H., Agric. Biol. Chem., 45, 1981, s. 2559.
- [65] TRESSL, R. – GRUENEWALD, K.C. – KERSTEN, E. – REWICKI, D., J. Agric. Food Chem., 33, 1985, s. 1137.
- [66] TRESSL, R. – GRUENEWALD, K.G. – KERSTEN, E. – REWICKI, D., J. Agric., Food Chem., 34, 1986, s. 347.
- [67] HARTMAN, G.J. – HO, Ch.T., Lebensm.-Wiss. Technol., 17, 1984, s. 171.
- [68] FERRETTI, A. – FLANAGAN, V.P. – RUTH, J.M., J. Agric. Food Chem., 18, 1970, s. 13.
- [69] FERRETTI, A. – FLANAGAN, V.P., J. Agric. Food Chem., 19, 1971, s. 245.
- [70] HERRMANN, G. – BALTES, W., Colloq. Sci. Int. Cafe 1980, s. 77; C. A., 96, 1982, 141420.
- [71] BALTES, W. – BOCHMANN, G., J. Agric. Food Chem., 35, 1987, s. 340.
- [72] OHNISKI, S. – SHIBAMOTO, T., J. Agric. Food Chem., 32, 1984, s. 987.
- [73] MILIC, B.L. – PIKTIC, M.V., Food Chem., 13, 1984, s. 165.
- [74] HARA, T., Nippon Nogei Kagaku Kaishi, 55, 1981, s. 1069; C. A., 96, 1982, 102603.
- [75] SHIBAMOTO, T. – BERNHARD, R. A., J. Agric. Food Chem., 26, 1978, s. 183.
- [76] SHIGEMATSU, H. – KURATA, T. – KATO, H. – FUJIMAKI, M., J. Agric. Biol. Chem., 36, 1972, s. 1631.
- [77] KATO, H. – FUJIMAKI, M., J. Food Sci., 33, 1968, s. 445.
- [78] SHIBAMOTO, T. – AKIYAMA, T. – SAGAKUCHI, M. – ENOMOTO, Y. – MASUDA, H., J. Agric. Food Chem., 27, 1979, s. 1027.
- [79] VOŇÁSEK, F. – TREPKOVÁ, E. – NOVOTNÝ, L., Látky vonné a chuťové. Praha, SNTL – Bratislava, Alfa 1987, 437 s.
- [80] GORNER, F., Bull. PV (Bratislava), 26, 1987, s. 251.
- [81] VOLÍŠEK, J. – DAVÍDEK, T. – VIDEN, I. – DAVÍDEK, J., Zborník prednášok z 8. sym-
pózia o aromatických látkach v požívatinách, Banská Bystrica 1987, s. 33.

Образование гетероциклических азотных соединений состоящих из пятих членов в реакциях Майяра и в пиролизных реакциях

Резюме

Приводится обзор познаний о гетероциклических соединениях состоящих из пятих членов, которые содержат один или два гетероатомы имеющие значение в области ароматных и вкусовых веществ. Работа приводит наличие некоторых производных пиррола, оксазола и имидазола, возможность их образования в реакциях Майяра и пиролизных реакциях и также в модельных системах, подтверждающих реакционный механизм их образования.

Formation of five-member nitrogen containing heterocyclic compounds in Maillard and pyrolytic reactions

Summary

The paper brings information on five-member heterocyclic compounds with one or two heteroatoms, which are of importance in the sphere of aromatic and flavour compounds. An occurrence of some pyrrole, oxazole and imidazole derivatives is shown and the possibilities of their formation in Maillard and pyrolytic reactions as well as in model systems oriented to prove the reaction mechanism of their formation, are given.