

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningssskrift nr. 121197

Int. Cl. A 24 b 15/04 Kl. 79c-1

Patentsøknad nr. 3867/69 Inngitt 29.IX 1969

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.IV 1970

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 25.I 1971

Prioritet begjært fra: 30.IX-68 Tyskland,
nr. P 1792656.6

H.F. & Ph.F. Reemtsma,
Parkstr. 51, 2 Hamburg 52, Tyskland.

Oppfinner: Michael Dünger, Kielholt 6a,
2000 - Hamburg 71, Tyskland.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Fremgangsmåte ved påvirkning av tobakkrøks
smaksegenskaper.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte ved påvirkning av tobakkrøks smaksegenskaper ved tilsetning av stoffer som virker aromatiserende på tobakkrøken, til tobakken hhv. en tobakkblanding.

Den moderne konsument stiller på grunn av sin varebevissthet tobakkvareindustrien og spesielt sigarettindustrien i stigende grad overfor det problem at den over lengre tid skal kunne tilby produkter som alltid har den samme kvalitet. Dette gjelder naturligvis spesielt smaksegenskapene til en eller annen markedsført merkevare.

Vanskelighetene med å løse dette problem i forbindelse med tobakkyarer er klare. Råmaterialet er årvisst underkastet svingninger, forskjellig påvirkning på dyrkningsområdene og feilslått

innhöstning etc. Den tobakkbearbeidende industri forsøker å utligne disse kvalitetsmessige svingninger ved at de legger kompliserte blandingsoppskrifter til grunn for sine produkter, idet det forsøkes å utligne delvise svingninger ved forandringer av blandingene. Dette er imidlertid begrenset til bare å være forsøk på å løse det problem som består i å opprettholde en konstant kvalitet over lengre tid.

Det taes ved oppfinnelsen sikte på å behandle tobakk, tobakkvarer, tobakkfolie eller andre for røking egnede stoffer, f.eks. i form av sigaretter, med små mengder kjemiske forbindelser slik at det behandlede materiales smaksegenskaper under røykingen påvirkes på ønsket måte. Denne påvirkning skal i en bestemt retning forandre røksmaken til det behandlede materiale, som her for enkelthets skyld vil betegnes som tobakk, uten å frata tobakken dens egen smakskarakter, å forfalske denne eller å maskere denne. Ved foreliggende fremgangsmåte skal spesielt aromafattige tobakker forandres slik at de når gjelder deres smaksegenskaper nærmer seg aromasterke, d.v.s. som regel også dyre, tobakker.

Det er kjent etter behov å sette til tobakken eller tobakkblandingen eller deler derav bestemte stoffer som skal gi tobakkvareproduktet de manglende smaksnyanser. Det er kjent stoffer med en pepperkrydret karakter, som 4-(2-butenyliden)-3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-on eller det også som tobakkaromatiseringsmiddel kjente 4-(4-oxo-2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-1,3-butadien. Det er også forsøkt å oppnå en sedertreaktig karakter f.eks. ved behandling av tobakk med dodecahydro-3a,6,6,9a-tetramethylnaftho-(2,1-b)-furan eller 2-hydroxy-2,5,5,8a-tetramethyl-1-(2-hydroxyethyl)-deca-hydronafthalin. Dessuten er fruktsyrederivater eller furanoner og pyranoner blitt anvendt som stoffer for å forbedre tobakkaromaen. Andre kjemiske forbindelser er γ -lactoner hhv. γ -lactol, 2-acetyl-5-methylpyrrol og N-methyl-2-formylpyrrol. Det er også blitt forsøkt å sette umettede alkoholer, som f.eks. solanesol, polykarboxylsyrederivater, som truxilsyre og karboxylsyreestere av lavere alifatiske alkoholer med f.eks. malonsyre, eplesyre, ravsyre, vinsyre og sitronsyre til de tobakker som skal forbedres.

Alle disse forslag som går ut på å påvirke tobakksmaken med kjemiske forbindelser, har det til felles at de anvendte forbindelser med kjente aromaegenskaper bare påvirker den tobakk som skal forbedres, på en mer eller mindre bestemt måte. Disse smaksegen-

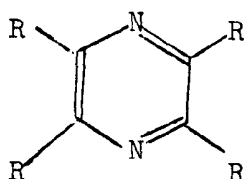
skaper er imidlertid delvis så tobakkfremmed at det ofte ikke lykkes å innordne disse i smaksbouqueten til den tobakkblanding som skal forbedres.

Dessuten er de beskrevne forbindelser, som f.eks. 4-(2-butenyliden)-3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-on så kostbare å fremstille at allerede økonomiske grunner hindrer en anvendelse av disse som tobakkaromatiseringsmidler.

Ved foreliggende fremgangsmåte anvendes tobakkaromatiseringsmidler som i tilstrekkelig omfang står til disposisjon for den tobakkbearbeidende industri på en rimelig måte og som innordner seg slik i den naturlige tobakkrøksmaksbouquet at det for konsumentene forekommer som om denne på grunn av den nytilførte nyanse er mer rund og kvalitativt og kvantitativt forbedret, d.v.s at det oppnåes en ekte forbedring av røkeegenskapene til den ved foreliggende fremgangsmåte behandlede tobakkblanding.

Behandlingen av tobakk ved foreliggende fremgangsmåte for å påvirke tobakkrøksmaken fører til en fullstendig røkaroma også for slike tobakker som i og for seg er aromafattige. Det kan altså ved foreliggende fremgangsmåte oppnåes en forbedring av den naturlige, samlede aroma for en sigarett ved anvendelse av omtrentlig den samme andel av den blandingsbestanddel som er ansvarlig for denne, og dessuten kan andelen av mer kostbare bestanddeler i tobakkblandingen minskes eller helt sløyfes uten at røkaromaen derved påvirkes uhel- dig.

Ved foreliggende fremgangsmåte påvirkes tobakkrøks smaksegenskaper ved tilsetning, spesielt ved fremstilling av sigaretter, til utgangstobakken eller en utgangstobakkblanding av forbindelser som virker aromatiserende på tobakkrøken, og fremgangsmåten er særpreget ved at det til tobakken eller i det minste til enkelte av tobakkblandingens bestanddeler tilsettes 0,005-5,0%, fortrinnsvis 0,02-2,0 %, av forbindelser med strukturformelen:



hvor R er like eller forskjellige og er hydrogen eller alifatiske, alicykliske, aromatiske og/eller aralifatiske hydrokarbonradikaler med 1-9 karbonatomer pr. radikal, og/eller et heterocyklisk radikal med oxygen som heteroatom og med 4-9 karbonatomer.

Det har vist seg at disse pyrazinderivater utvikler nye og overraskende smaksegenskaper i tobakkrök og som fører til en ønsket, smaksmessig avrundning av det samlede smaksinntrykk uten å virke forstyrrende eller å maskere smaksnyanser som skriver seg fra selve tobakken. Det nye ved virkningen av anvendelsen ifølge oppfinnelsen av disse forbindelser er ikke minst at den tobakk som behandles med disse forbindelser, ikke tilføres egne smaks- hhv. luktnyanser som er egenartede for denne gruppe forbindelser, men at disse forbindelser utvikler nye smaksegenskaper sammen med de naturlige pyrolyseprodukter i tobakken.

De for denne anvendelse nødvendige mengder aromatiseringsmiddel er avhengig av typen av den tobakkblanding som skal forbedres og av den samlede smak som tilstrebes. Dessuten må den gjensidige påvirkning av alle aromatiseringsbestanddeler taes i betraktning. Det er videre ikke uten betydning om hele den tobakkblanding som ligger til grunn for en bestemt sigarett, eller om bare enkelte bestanddeler av denne blanding behandles ved foreliggende fremgangsmåte.

Anvendelsen av pyraziner ifølge foreliggende fremgangsmåte fører ikke til uønskede forandringer av tobakkröken når det gjelder dens smaksmessige eller fysiologiske egenskaper. På grunn av deres lavere damptrykk kan de forbindelser som settes til tobakken ifølge foreliggende fremgangsmåte, lagres i lengre tid uten at det kan registreres noe nevneverdig tap av aroma. En smaksforskyvning av den smaksbouquet som ligger til grunn for den angjeldende tobakkblanding som behandles med pyraziner alene eller i blanding, er meget liten under lagring eller overhodet ikke påvisbar.

På grunn av deres til dels meget høye flyktighet i vanndamp, kommer de forbindelser av den ved foreliggende fremgangsmåte anvendbare gruppe, først i hovedrökstrømmen til full smaksmessig utfoldelse.

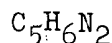
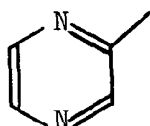
De forbindelser som tilhører den ovenfor angitte gruppe, kan settes til tobakkblandingen eller en del derav og som skal ha sin röksmak påvirket, alene eller i blanding med hverandre på en hvilken som helst egnet måte.

Dette kan gjøres f.eks. ved å neddykke den tobakk som skal behandles, i oppløsningen av de anvendte forbindelser i egnede,

sterkt flyktige oppløsningsmidler eller ved å sprøyte slike oppløsninger på tobakken. Dette kan utføres på et hvilket som helst egnet fremstillingstrinn ved f.eks. fremstilling av sigaretter. Det har vist seg gunstig å sprøyte den oppdelte tobakk før den tilføres sigarettmaskinen, med en 1-5% ethanolisk oppløsning av den forbindelse som skal påvirke tobakkrøksmaken.

EKSEMPEL I

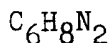
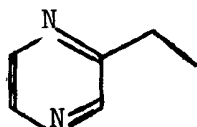
Methylpyrazin (vanlig handelsprodukt)



For en organoleptisk bedømmelse av påvirkningen av tobakkrøksmaken ble tobakkblandingen for en vanlig markedsført sigarett som ikke inneholdt noen kunstige eller naturlige tilsetningsstoffer, som f.eks. eteriske oljer, sprøytet med en 2% ethanoloppløsning av methylpyrazin. Oppløsningsmengden ble valgt slik at den behandlede tobakk inneholdt 0,3 hhv. 1,0%, basert på sin tørrvekt, mer methylpyrazin enn en ubehandlet sammenligningsprøve av den samme tobakkblanding. Det ble fra begge behandlede tobakkprøver og fra en ubehandlet sammenligningsprøve fremstilt sigaretter som etter en lagringstid av 72 timer ved 20°C og en relativ luftfuktighet av 67% ble bedømt av en ekspertgruppe hva gjaldt deres smaksegenskaper under røking. Ved denne undersøkelse ble prøvesigarettene fra den med methylpyrazin behandlede tobakkblanding bedømt som bedre enn sammenligningsigarettene av den samme, men ubehandlede tobakkblanding. Sigarettene av den behandlede tobakkblanding hadde en mørk søtaktig-aromatisk forsterket smaksnyanse som var mere utpreget i sigaretter som inneholdt 1,0% methylpyrazin enn de sigaretter fra blandingen som var påsprøytet 0,3% methylpyrazin basert på tobakkvekten.

EKSEMPEL II

Ethylpyrazin



121197

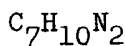
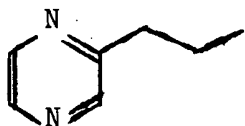
6

Handelstilgjengelig methylpyrazin oppløst i 50 ml absolutt eter ble dråpevis satt til 10 g natriumamid i 250 ml flytende ammoniakk ved -35°C under anvendelse av tørris og aceton som kjølemiddel og med intensiv omrøring i 25 minutter, og deretter ble reaksjonsblandingen ved den samme temperatur av -35°C ytterligere omrørt i 30 minutter. 23 g methyljodid oppløst i eter og på forhånd avkjølt til reaksjonstemperaturen av -35°C ble dråpevis satt til den blodrøde oppløsning over 30 minutter, og deretter ble reaksjonsblandingen ytterligere omrørt i 1 time, og 15 g fast ammoniumklorid ble tilsatt. Etter fortynning med ytterligere 300ml absolutt eter ble reaksjonsblandingen langsomt oppvarmet til værelsetemperatur og ammoniakken fordampet. Isvann ble deretter satt til reaksjonsblandingen som ble gjort sur med saltsyre, og den sure, vandige fase ble etter fraskillelse av den eterholdige fase og flere gangers vasking med nyfremstilt eter gjort alkalisk med natronlut og helt ekstrahert med diklormethan. Methylenkloridekstrakten ble inndampet og resten destillert. Utbyttet av ethylpyrazin var 13,1 g, tilsvarende 77%.

For organoleptisk å bedømme påvirkningen av tobakkrøken ble det anvendt samme fremgangsmåte som i eksempel I. Ekspertgruppen foretrakk forsøksigarettene fremfor sammeligningsigarettene av ubehandlet tobakk av den samme blanding på grunn av en aromatisk jordaktig smaksdybde.

EKSEMPEL III

Propylpyrazin



Propylpyrazin kan på tilsvarende måte som i eksempel II fremstilles fra methylpyrazin ved alkylering. I motsetning til i eksempel II ble imidlertid 17,5 g ethylbromid anvendt istedenfor methyljodidet.

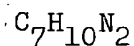
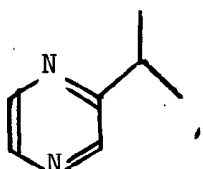
Omsetningen ga 13,8 g propylpyrazin, tilsvarende et utbytte av ca. 70%, og dette ble for organoleptisk å bedømme dets virkning på tobakkrøksmaken som beskrevet i eksempel I sprøytet på tobakken som en 2% ethanoloppløsning. De fra denne behandlede to-

bakk fremstilte sigaretter ble bedømt som følger hva gjelder deres smaksforandring sammenlignet med sammenligningssigaretter av ubehandlet tobakk av den samme blanding:

"Sammenlignet med ubehandlet tobakkblanding tung-aromatisk med en matt søthet".

EKSEMPEL IV

Isopropylpyrazin

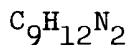
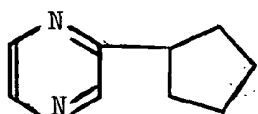


Isopropylpyrazin ble fremstilt fra ethylpyrazin ved omsetning med methyljodid tilsvarende fremgangsmåten ifølge eksempel I. Omsetningen ga et utbytte av 68%.

Ifølge ekspertene ga en tobakkbehandling med isopropylpyrazin en rök smakforandring sammenlignet med ubehandlet sammenligningstobakk som ble beskrevet som en burleylignende forskyvning og en utpreget kraftig smak under røking.

EKSEMPEL V

Cyclopentylpyrazin



Cyclopentylpyrazin ble fremstilt ved den i eksempel I angitte, grunnleggende fremgangsmåte, selvom det ble oppnådd et lavere utbytte. Det der angitte molforhold av 5:5:3 ble imidlertid forandret til 1:2:2 for utgangsmaterialene methylpyrazin, natriumamid og 1,4-diklorbutan.

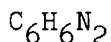
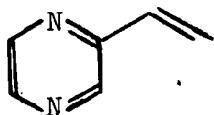
Den organoleptiske bedømmelse av tobakk som var behandlet med cyclopentylpyrazin hva gjaldt smaksforandringer av tobakkrøken sammenlignet med ubehandlet, men ellers like tobakker, ga en klar overlegenhet for de behandlede prøver spesielt under henvisning til den mer intensive fremheving av burleytobakken i tobakkblandingen

med en svak aminlignende karakter uten å virke påtrengende.

På en tilsvarende måte som i de angitte eksempler ble butylpyrazin, isobutylpyrazin, 2-butyl-pyrazin, pentylpyrazin, fenylpyrazin, furylpyrazin, 5-methylfurylpyrazin og 2-(1-(furyl-2-)ethyl-2-)pyrazin fremstilt og påført på tobakk.

EKSEMPEL VI

Vinylpyrazin



6.1 Fremstilling av β -dimethylaminoethylpyrazin

En blanding av 5,6 g methylpyrazin og 6,6 g dimethylaminhydroklorid ble oppvarmet inntil begynnende koking, og deretter ble i løpet av 2 timer 9,0 g av en 35% formalinoppløsning dråpevis tilsatt under stadig omrøring, og reaksjonsblandingen ble deretter holdt i ytterligere 2,5 timer ved koketemperatur under tilbakeskjøling. Etter avkjøling til værelsetemperatur ble det hele fortynnet med 10 ml vann, gjort alkalisk med natronlut og helt ekstrahert med diklormetan. Etter fordampning av oppløsningsmidlet på vannbadet ble resten destillert ved 18 torr og ga ved 106-122°C 6,9 g β -dimethylaminoethylpyrazin som tilsvarte et utbytte på 77%.

6.2 Fremstilling av β -(pyrazylethyl)-trimethylammoniumjodid

4,5 g β -dimethylaminoethylpyrazin fra 6.1 ble i 30 ml eter omsatt over natten med 4,7 g methyljodid. Det dannede hvite, hygroscopiske bunnfall ble ekstrahert med 30 ml vann og uten tørking viderebehandlet for:

6.3 Fremstilling av vinylpyrazin

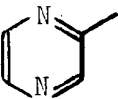
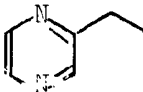
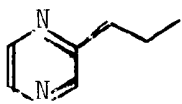
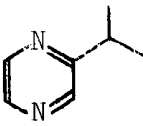
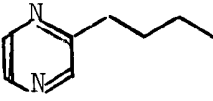
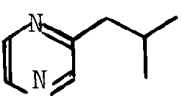
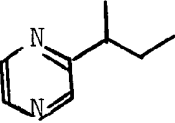
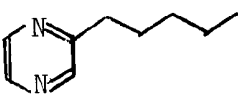
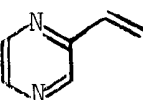
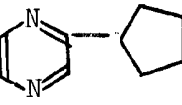
Den vandige oppløsning av β -(pyrazylethyl)-trimethylammoniumjodid fra 6.2 ble sammen med 1,2 g natriumhydroxyd holdt i 2 timer ved koketemperatur og etter avkjøling til værelsetemperatur ekstrahert med diklormetan. Ekstrakten ble tørket over kaliumkarbonat og befridd for oppløsningsmiddel på vannbadet. Resten ble fraksjonert ved 15 torr og ga ved 54-56°C 2 g vinylpyrazin, tilsvarende et utbytte på 64%.

I tabellen 1 er de for monosubstituerte pyraziner karakteristiske data og i tabellen 2 a de for disse forbindelser karakteristiske egenskaper i forbindelse med anvendelsen ifølge oppfinnelsen for påvirkning av tobakkrøksmak gjengitt som eksempler.

Tabelle 1

Nr		K.pkt. °C torr	M.s.	Beregnet C %	H %	Funnnet C %	H %	Reten- sjonstid	
1	Methylpyrazin	737	133	94/94,67,39,40	63,8	6,4	63,9	6,4	43
2	Ethylpyrazin	170	101-102	108,107,108,80	66,6	7,5	66,4	7,3	64
3	Propylpyrazin	23	67-68	122/94,107,122, 39,121	68,9	8,2	68,6	8,1	103,5
4	Isopropylpyrazin	22	58-61	122/107,108,122, 121,94,53,80	68,9	8,2	68,7	8,1	79,5
5	Butylpyrazin	20	84-86	136/94,95,107,121, 39,41	70,6	8,9	71,0	9,1	182,5
6	Isobutylpyrazin	20	72-73	136/94,95,121, 136	70,6	8,9	70,9	9,0	132
7	Sek.-butylpyrazin	17	68-72	136/108,107,121, 94,136	70,6	8,9	70,9	9,1	126
8	Pentylpyrazin	16	94-96	150/94,107,121,39, 41,150,135	72,0	9,4	71,8	9,2	322
9	Vinylpyrazin	15	54-56	106/106,79,53, 52,105	67,9	5,7	68,0	5,7	83
10	Cyclopentylpyrazin	15	110-119	148/107,148,119, 120,147	73,0	8,2	72,8	8,1	86
11	Fenylpyrazin	2	122-132	156/156,103,76,51, 157,104,102	71,9	5,1	71,8	5,1	266
12	Furylpyrazin	2	101-105	146/93,146,117, 118	66,7	4,2	66,5	4,2	123
13	(5-methylfuryl)-pyrazin	1,25	107	160/160,131,81, 159,53,117, 107,145	68,4	5,1	68,6	5,1	178,5
14	2(1-(furyl-2-)-ethyl-2-)-pyrazin	0,4	96-97	174/81,174,53,145, 131,172,118, 94	69,8	5,8	69,5	5,7	185

) Gaskr. søyle 2m, 126°C, lato He, papirfremføring 1 cm/min

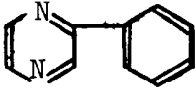
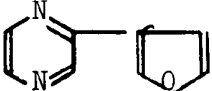
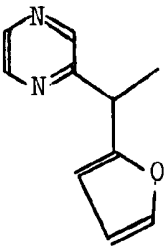
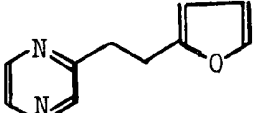
Nr.		Tilf.	Röksmakpåvirkning
1		0,3 1,0	Mörksöt, aromatisk
2		0,3 1,0	Aromatisk jordlignende smaksdybde
3		0,3 1,0	Tung aromatisk, matt söthet
4		0,3 1,0	Burleylignende forskyvning, kraftig
5		0,3 1,0	Jordlignende krydret, aromatisk mild
6		0,3 1,0	Tung, kraftig
7		0,3 1,0	Noe tung, svak, aromatisk karakter
8		0,3 1,0	Utpreget dyp
9		0,3 1,0	Avrundet, dypere smaksinntrykk, noe mer jordlignende karakter
10		0,3 1,0	Svak aminlignende, burleykarakter, ikke påtrengende

* Tilført mengde på tobakken i % av tobakktörrvekten

121197

12

Tabell 1 a (forts.)

Nr.		Tilf. ^{*)}	Röksmakpåvirkning
11		0,3 1,0	Tung aromatisk, krydret uttrykksfull.
12		0,3 1,0	Friskt krydret.
13		0,3 1,0	Uttrykksfull krydrethet med fruktliggende friskhet.
14		0,3 1,0	Helt avrundet, forfriskende karakter.
15		0,3 1,0	Uttrykksfullt avrundet med aromatisk karakter.

*) Tilført mengde på tobakk i % av tobakktørrvekten.

Ved fremstilling av disubstituerte pyraziner ble det anvendt handelstilgjengelig dimethylpyrazin som utgangsmateriale. Fremgangsmåtene ifølge eksemplene 1-4 lot seg uten vanskelighet også anvende for fremstillingen av 2-metyl-5-alkylpyrazinene. Det kunne da gasskromatografisk påvises at det også alltid ble dannet en liten del av 2,5-dialkylpyrazinene med de samme substituenten i 2- og 5-stillingen.

For organoleptisk å bedømme disse forbindelsers påvirkning av tobakkkrök ble dette tatt i betraktning, og det ble derfor ikke anvendt noen adskillelse av blandingen da dessuten for den praktiske anvendelse ifølge oppfinnelsen den samtidige anvendelse av blandinger av forskjellige og derved i forhold til hverandre forskjellige pyrazinderivater uten videre fører til ytterligere forbedrede resultater.

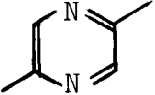
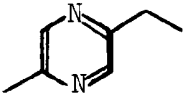
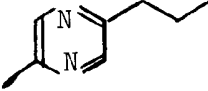
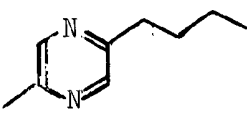
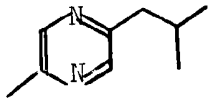
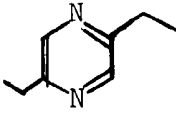
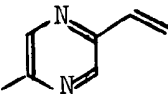
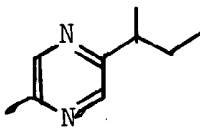
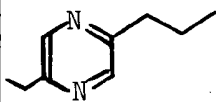
2-alkyl-5-vinylpyrazinene kan fremstilles ved fremgangsmåten ifølge eksempel 6 under anvendelse av de tilsvarende utgangsmaterialer.

I tabell 2 er det anført eksempler på fremstilte 2,5-disubstituerte pyraziner, og de organoleptiske resultater med disse er sammenstilt i tabell 2 a.

121197

14

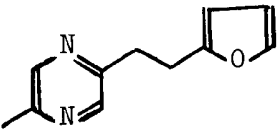
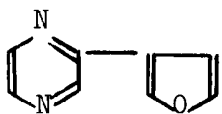
Nr		K.pkt. °C torr	M.s.	Beregnet		Funnet		Reten- sjonstid ^{*)}
				C %	H %	C %	H %	
1	2,5-Dimethylpyrazin	758	156 108/108,42,39,40	66,6	7,5	66,5	7,4	62
2	2-Methyl-5-ethylpyrazin	120	105-108/122,121,39, 56,94,42	68,9	8,2	69,2	8,1	96
3	2-Methyl-5-propylpyrazin	17	75 136/108,136,121, 39	70,6	8,9	71,0	8,7	155
4	2-Methyl-5-butylpyrazin	17	95-99 150/108,121,135, 66,41,122,150	72,2	9,4	72,1	9,4	276
5	2-Methyl-5-isobutylpyrazin	19	89-90 150/108,135,150, 39	72,0	9,4	71,8	9,3	197
6	2,5-Dimethylpyrazin	25	74-81 136/121,136,135, 39,108	70,6	8,9	70,2	8,9	148
7	2-Methyl-5-vinylpyrazin	15	68 120/120,52,54,39, 79,93	70,0	6,7	70,2	6,8	127
8	2-Methyl-5-sek.-butylpyrazin	18	85-89 150/122,108,121, 135,39,150	72,0	9,4	72,2	9,6	156
9	2-Ethyl-5-propylpyrazin		150/122,107,150, 135,39	72,0	9,4	72,0	9,3	239
10	2-Methyl-5-furylethylpyrazin	0,4	105-107/188/81,188,159, 108,39,53, 145	70,4	6,4	70,3	6,3	243
11	2-Methyl-5-furylpyrazin	0,3	83-86 160/160,92,93, 161,131,63	67,6	5,0	67,0	5,1	163,5
	*) Gaskr.	söyle 2 m,	126°C, lato He, papirfremföring 1 cm/min					

Nr		*) Tilf.	Röksmakpåvirkning
1		0,3 1,0	Vennlig, jordlignende karakter
2		0,3 1,0	Tobakkvennlig, tung dybde
3		0,3 1,0	Mørkt farget smaksinntrykk, kraftig karakter
4		0,3 1,0	Lett ristet karakter, mørk søthet
5		0,3 1,0	Brødlignende inntrykk med lettere burley-karakter
6		0,3 1,0	Svak aminlignende søthet ved forsterket rökkarakter
7		0,3 1,0	Mørkt aminlignende inntrykk med forsterket kraft
8		0,3 1,0	Burleytone med lett ristet karakter
9		0,3 1,0	Forsterket rökinntrykk med kraft

121197

16

Tabell 2a (forts.)

Nr.		*) Tilf.	Röksmakpåverkan
10	 <chem>c1ccncc1CCc2ccoc2</chem>	0,3 1,0	Lett aminlignende burleytone med noe fruktlignende karakter
11	 <chem>c1ccncc1-c2ccoc2</chem>	0,3 1,0	Behagelig fruktlignende røktone med lett aminlignende søthet

*) Tilført mengde på tobakk i % av tobakktørrvekten.

For fremstillingen av 2-methyl-6-alkylpyrazinene ble 2,6-dimethylpyrazin anvendt som utgangsmateriale. Det ble for dette anvendt samme framgangsmåte som i eksempel II med en forandring av molforholdene. Disse var 2 mol natriumamid, 2 mol dimethylpyrazin og 1 mol alkylhalogenid. For fremstillingen av 2-methyl-6-ethylpyrazin ble metyljodid anvendt og for alle andre eksempler de hver gang nødvendige alkylbromider.

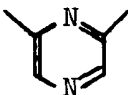
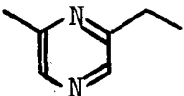
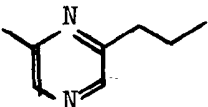
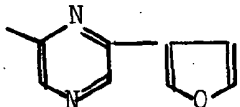
Som anmerket i forbindelse med de 2,5-disubstituerte pyrazinderivater ble det også ved denne gruppe av 2,6-disubstituerte pyraziner oppnådd 2,6-dialkylerte pyraziner med lignende bindinger ved siden av de ønskede 2-methyl-6-alkylpyraziner, men det ble heller ikke her anvendt noen spesiell adskillelse.

2-alkyl-6-vinylpyrazinene ble fremstilt som angitt i eksempel VI under anvendelse av de tilsvarende utgangsmaterialer.

I tabell 3 er de karakteristiske data for de som eksempler anvendte 2,6-disubstituerte pyraziner angitt, og i tabell 3a er resultatene av den organoleptiske bedømmelse sammenstilt.

Nr.		K.pkt. °C torr	M.s.	Beregnet C %	H %	Funnat C %	H %	Reten- sjonstid
1	2,6-Dimethylpyrazin		108/108,42,40,39	66,6	7,5	66,5	7,6	63
2	2-Methyl-6-ethylpyrazin	62 89-91		68,9	8,2	68,6	8,0	92
3	2-Methyl-6-propylpyrazin	16 63-67	136/108,39,136, 121,109,66, 135	70,6	8,9	70,9	9,1	147
4	2-Methyl-6-furylpyrazin	0,3 83-86	160/160,92,93,161, 131,63	67,6	5,0	67,3	4,9	163,5

*) Gaskr. søyle 2 m, 126°C, 1a to He, papirfremføring 1 cm/min

Nr		*) Tilf.	Röksmakpåvirkning
1		0,3 1,0	Mörkkrydret söthet
2		0,3 1,0	Bittersöt tone, noe harpikslignende karakter
3		0,3 1,0	Nåletretone, svak
4		0,3 1,0	Fruktlignende-harpikslignende inntrykk, svakt søt

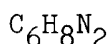
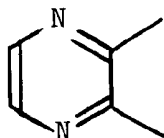
*) Tilført mengde på tobakk i % av tobakktörrvekten.

121197

20

EKSEMPEL VII

2,3-dimethylpyrazin



En oppløsning av 40 g diacetyl i 360 ml eter ble dråpevis og under kraftig omrøring satt til 37 g ethylendiaminmonohydrat i 400 ml eter, og omrøringen ble fortsatt inntil reaksjonsblandingen var halt klar. Deretter ble blandingen holdt i ca. 30 minutter på et vannbad under tilbakeløpskjøling ved koketemperatur og den vandige fase adskilt etter avkjøling til værelsetemperatur. Den tilbakeblivende eterfase ble tørket over kaliumkarbonat og eteren deretter avdampet. Resten ble derpå destillert ved 13 torr og en temperatur av 51,5-53°C og ga 46,5 g 2,3-dimethyl-5,6-dihydropyrazin som ble dehydratisert over fast kaliumhydroxyd ved vanlig trykk, hvorved 2,3-dimethylpyrazin ble oppnådd med et utbytte på 85%.

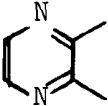
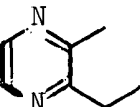
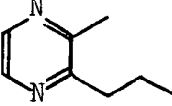
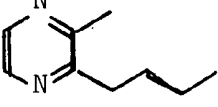
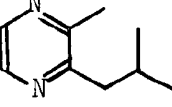
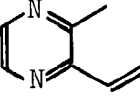
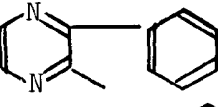
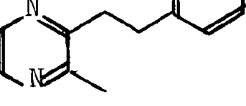
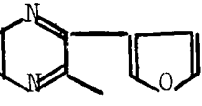
Den organoleptiske bedømmelse av tobakkrøkpåvirkningen ble utført på tilsvarende måte som angitt i eksempel I. Ifølge denne ble tobakkrøken fra med 2,3-dimethylpyrazinbehandlet tobakk angitt å ha en for smaksfylldigheten berikende, brödlignende tone med en lett karakter som minnet om ristede jordnötter. Den behandlede tobakk ble betegnet som kraftigere med et hevet smaksnivå.

Ved anvendelse av de tilsvarende halogenforbindelser kan det fra 2,3-dimethylpyrazin med fremgangsmåten ifølge eksempel II fremstilles andre 2,3-disubstituerte pyraziner hvorav det i tabell 4 er angitt et utvalg, og deres smakspåvirkende egenskaper på tobakkrök er sammenstilt i tabell 4 a. Det i tabellen under nr. 6 som eksempel angitte 2-methyl-3-vinylpyrazin ble fremstilt på en tilsvarende måte som i eksempel VI.

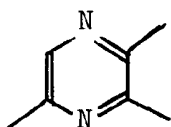
121197

Tabell 4 a

22

Nr.		*) Tilf.	Röksmakpåverknig
1		0,3 1,0	Brödlignende, ristet
2		0,3 1,0	Ristet, nöttelignende tone, fordypet egensmak
3		0,3 1,0	Jordnöttlignende karakter
4		0,3 1,0	Brödlignende mörk, mykt avrundet, samlet lett hevet
5		0,3 1,0	Mörkfarging av helhetsinntrykket, hevet nivå
6		0,3 1,0	Friskt ristet inntrykk, noe matt og myk tone
7		0,3 1,0	Mörk nöttekarakter, fordypning av egensmaken
8		0,3 1,0	Brödlignende mørkt ristet inntrykk
9		0,3 1,0	Noe matt-fruktlignende tone, hevet samlet inntrykk

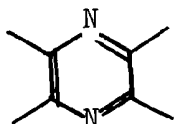
*) Tilført mengde på tobakk i % av tobakktörrvekten.

EKSEMPEL VIII2,3,5-trimethylpyrazin

$C_7H_{10}N_2$	
K.pkt. 100	113-123°C
M.s.	122/42, 122,39,81, 121,54
Ret. tid *)	98

2,3,5-trimethylpyrazin ble på tilsvarende måte som i eksempel VII fremstilt i et utbytte av 79% fra propylendiamin ved omsetning med diacetyl i eterholdig oppløsning og dehydratisering av det dannede 2,3,5-trimethyl-5,6-dihydropyrazin over fast kaliumhydroxyd i ethanol.

Rökundersøkelsen ifølge eksempel 1 ga en klar foretrukkenhet for sigarettene av behandlet tobakk fremfor sigaretter av ubehandlet tobakk, med spesiell henvisning til den kraftige avrunding av de burleylignende smaksandeler uten påtrengenhetsforbundet med en myk-söt mildhet.

EKSEMPEL IXTetramethylpyrazin

$C_8H_{12}N_2$	
K.pkt. 20	80-90°C
M.s.	136/54, 136,42,53
Ret. tid *)	150

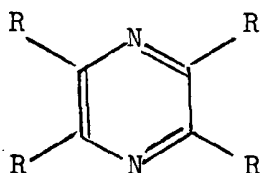
*) Gaskr. søyle 2 m, 126°C, lato He, papirfremføring 1 cm/min.

20g diacetyl ble hydrogenert med 5 g Raney-nikkel ved 70°C og 100 atm. H_2 i 5 timer i 170 ml 18% methanolholdig NH_3 -oppløsning. Etter avfiltrering av katalysatoren ble oppløsningsmidlet avdestillert under vakuum på et vannbad og den tilbakeblivende rest fraksjonert ved 20 torr.

Den organoleptiske bedømmelse ble utført som angitt i de ovenstående eksempler og ga et positivt utsagn hva gjaldt den smaksme-sige påvirkning av tobakkroken under henvisning til den smaksfordy-pende og -forsterkende egenskap til tetramethylpyrazin under bibe-holdelse av et avrundet samlet smaksinntrykk.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte ved påvirkning av tobakkröks smaksegenskaper ved tilsetning, spesielt ved fremstilling av sigaretter, til utgangstobakken eller en utgangstobakkblanding av forbindelser som virker aromatiserende på tobakkrøken, k a r a k t e r i s e r t v e d at det til tobakken eller i det minste til enkelte av tobakkblandingens bestanddeler tilsettes 0,005-5,0 %, fortrinnsvis 0,02-2,0 %, av forbindelser med strukturformelen:



hvor R er like eller forskjellige og er hydrogen eller alifatiske, alicykliske, aromatiske og/eller aralifatiske hydrokarbonradikaler med 1-9 karbonatomer pr. radikal, og/eller et heterocyklisk radikal med oxygen som heteroatom og med 4-9 karbonatomer.

Anførte publikasjoner: -