



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134895

(51) Int. Cl.² A 23 F 1/04, A 23 L 1/234

(21) Patentsøknad nr. 5181/69

(22) Inngitt 31.12.69

(23) Løpedag 29.04.66

(62) Avdelt fra søknad nr. 162 820

(41) Alment tilgjengelig fra 01.07.68

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 27.09.76

(30) Prioritet begjært 30.04.65, 18.04.66, USA,
nr. 452 342, 543 069

(54) Oppfinnelsens benevnelse Aromatiseringsmiddel for å modifisere,
øke eller forbedre den kaffelignende smak
hos kaffe, kaffeprodukter og drikkevarer,
særlig lynkaffe.

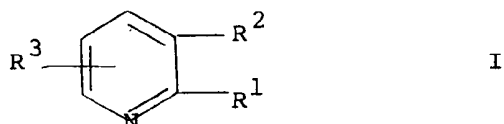
(71)(73) Søker/Patenthaver FIRMENICH & CIE,
1, route de l'Aire,
CH-Genève,
Sveits.

(72) Oppfinner MAX WINTER, Genève, FRITZ GAUTSCHI, Vaud,
IVON FLAMENT, Genève, MAX STOLL, Genève, Sveits,
IRVING M. GOLDMAN, Niantic, Conn., USA.

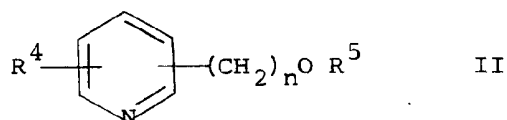
(74) Fullmektig Dr. ing. K. O. Berg,
A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 1696419 (99-65).

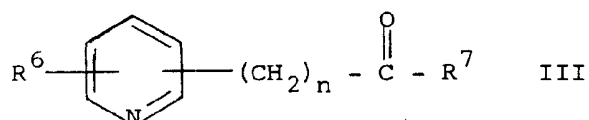
Nærværende oppfinnelse vedrører et aromatiseringsmiddel for å modifisere, øke eller forbedre den kaffelignende smak hos kaffe, kaffeprodukter og drikkevarer, særlig lynkaffe, hvilket aromatiseringsmiddel består av minst et pyridinderivat med en av følgende generelle formler:



hvor R^1 , R^2 og R^3 betegner hydrogen, metyl, etyl eller isobutyl, vinyl, fenyl- eller benzylgrupper, hvorved R^1 , R^2 og R^3 ikke alle betegner hydrogen,



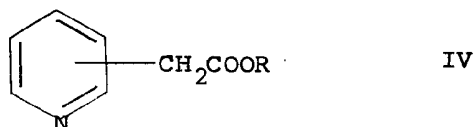
hvor R^4 betegner et hydrogenatom eller metylgruppe, R^5 betegner et hydrogenatom eller en metyl- eller butylgruppe og n er 0, 1 eller 2,



hvor R^6 betegner et hydrogenatom eller en metylgruppe eller acetylgruppe, og R^7 betegner et hydrogenatom eller en metyl- eller fenylgruppe,

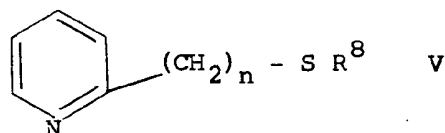
134895

2

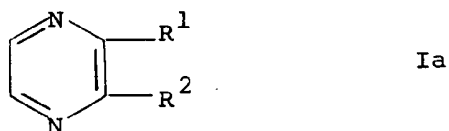


hvor R betegner en metyl- eller etylgruppe, og

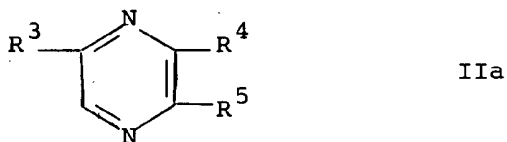
og



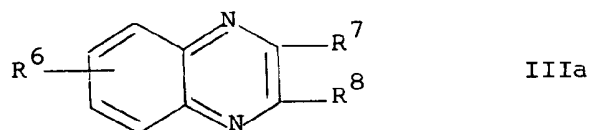
hvor R⁸ betegner et hydrogenatom, en metyl-, etyl-, acetyl-,
furfuryl- eller pyridylgruppe, og n er 0 eller 1,
eller et pyrazinderivat med en av følgende generelle formler:



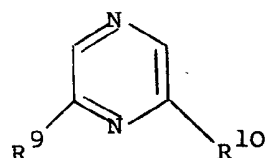
hvor R¹ betegner et hydrogenatom, en metyl- eller etyl-
gruppe, og R² betegner en C₁₋₆ alkyl-, isopropenyl-,
pyrrolyl-, tienyl- eller vinylgruppe,



hvor R³, R⁴ og R⁵ betegner alkylgrupper inneholdende
fra 1 til 5 karbonatomer,

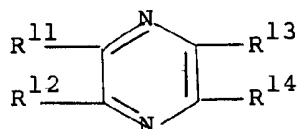


hvor R⁶ betegner et hydrogen eller en metylgruppe, R⁷
hydrogen, metyl, etyl og R⁸ hydrogen eller en C₁₋₅ alkyl-
gruppe.



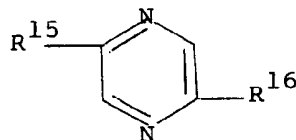
IVa

hvor R^9 og R^{10} betegner alkylgrupper inneholdende fra 1 til 3 karbonatomer eller vinylgrupper, R^9 og R^{10} tilsammen inneholder minst 3 karbonatomer,



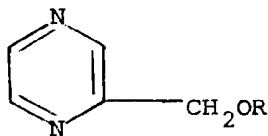
Va

hvor R^{11} , R^{12} , R^{13} og R^{14} betegner alkylgrupper inneholdende fra 1 til 6 karbonatomer,



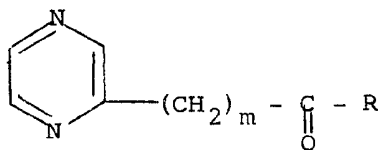
VIa

hvor R^{15} betegner en metyl- eller etylgruppe, og R^{16} betegner en etyl-, isopropyl- eller vinylgruppe,



VIIa

hvor R betegner et hydrogenatom, en metyl- eller etylgruppe,

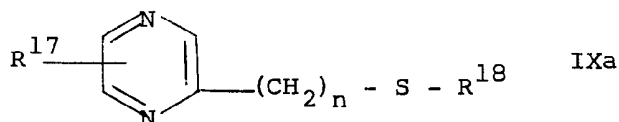


VIIIa

hvor m er 0 eller 1,
R betegner hydrogen eller metyl,

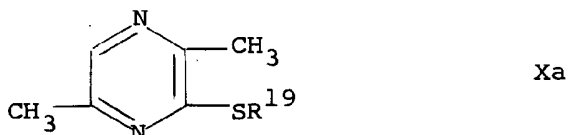
134895

4



hvor R^{18} betegner hydrogen eller en metyl-, etyl-, acetyl- eller furfurylgruppe, og R^{17} betegner et hydrogenatom eller en metylgruppe, forutsatt at både R^{17} og R^{18} ikke er metyl når n er 0,

og



hvor R^{19} betegner hydrogen eller en metyl-, etyl-, furfuryl- eller acetylgruppe.

Formålet med oppfinnelsen er å forandre aromakarakteren hos kaffe og kaffeprodukter, særlig for å forsterke eller forbedre aromae eller aromaegenskaper, f.eks. for å gjøre naturlig eller syntetisk kaffe eller kaffeprodukter mere attraktive. Oppfinnelsen kan tilpasses på såvel faste som flytende kaffeprodukter, men har vist seg å være særlig verdifull for å forsterke eller modifisere aromaen hos forstøvningstørkede, oppløselige kaffeprodukter, som vanligvis betegnes "lynkaffe" (instant coffee). Aromatiseringsmidlene ifølge oppfinnelsen kan anvendes i slike mengder som gir de ønskede resultater, slik som det forklares nærmere nedenfor.

Det er vanligvis foretrukket å anvende aromatiseringsmidler i form av en oppløsning, hvorved disse lett kan fortynnes og måles opp, samt er egnet for fordeling ved anvendelsen etc.. Forbindelsenes kjemiske natur, deres oppløselighet i aksepterbare oppløsningsmidler, deres stabilitet og andre egenskaper kan dog foreskrive den form i hvilken de anvendes.

Den mengde av midlene som anvendes kan selvfølgelig også variere innen vide grenser. Mere konsentrerte materialer og de med den største evne til å modifisere aromaen anvendes i mindre mengde. Visse forsøk kreves selvfølgelig for at man skal oppnå de ønskede resultater. En liten, men aromamodifiserende mengde av midlene blandes med det materiale, hvis totale aroma skal forandres, idet mengden beror på det ønskede resultat.

Nedenfor angis representative eksempler på forbindelser som faller innenfor foranstående generelle formler. I hvert tilfelle henviser det romerske tall knyttet til forbindelsen til foranstående generelle formler. Etter hver forbindelse angis en litteraturreferanse, hvor en metode kan finnes for fremstillingen av forbindelsen eller i tilfelle av kommersielt tilgjengelige forbindelser forkortelsen c.a.. Dessuten er noen av forbindelsene nye som sådanne, og disse er identifisert ved forkortelsen n.c.. Fremstillingen av disse forbindelser diskuteres nedenfor.

I	a. 2-metyl-pyridin	c.a.
	b. 3-metyl-pyridin	c.a.
	c. 3-etyl-pyridin	c.a.
	d. 2-allyl-pyridin	Bull. <u>420</u> , (1955)
	e. 4-isobutyl-pyridin	Bull. <u>420</u> , (1955)
	f. 2-(1)-propenyl-pyridin	Ann. <u>247</u> , 1 (1888)
	g. 4-(1)-propenyl-pyridin	Ann. <u>247</u> , 1 (1888)
	h. 2-metyl-5-etyl-pyridin	c.a.
	i. 2,3-dimetyl-pyridin	c.a.
	j. 2,4-dimetyl-pyridin	c.a.
	k. 2,5-dimetyl-pyridin	c.a.
	l. 2,6-dimetyl-pyridin	c.a.
	m. 3,4-dimetyl-pyridin	c.a.
	n. 3,5-dimetyl-pyridin	c.a.
	o. 2-vinyl-pyridin	c.a.
	p. 4-metyl-pyridin	c.a.
	q. 2-metyl-6-vinyl-pyridin	c.a.
	r. 4-fenyl-pyridin	c.a.

	s. 4-benzyl-pyridin	c.a.
	t. 2-benzyl-pyridin	c.a.
	u. 2-metyl-5-etyl-etyl-pyridin	c.a.
II	a. 2-metoksy-pyridin	c.a.
	b. 2-butoksy-pyridin	n.c.
	c. 2-metoksymetyl-pyridin	c.a.
	d. 2-metoksymetyl-6-metyl-pyridin	c.a.
	e. 2-hidroksymetyl-pyridin	c.a.
	f. 3-hidroksymetyl-pyridin	c.a.
	g. 4-hidroklmetyl-pyridin	c.a.
	h. 2-hidroksymetyl-6-metyl-pyridin	c.a.
	i. 2-(2-hidroksyetyl)-pyridin	c.a.
	j. 2-(2-etoksyetyl)-pyridin	c.a.
III	a. 2-acetyl-pyridin	c.a.
	b. 6-metyl-2-acetyl-pyridin	c.a.
	c. 3-acetyl-pyridin	c.a.
	d. 4-acetyl-pyridin	c.a.
	e. pyridin-2-aldehyd	c.a.
	f. pyridin-3-aldehyd	c.a.
	g. pyridin-4-aldehyd	c.a.
	h. 6-metyl-pyridin-2-aldehyd	c.a.
	i. 2-benzoyl-pyridin	c.a.
	j. 3-benzoyl-pyridin	c.a.
	k. 4-benzoyl-pyridin	c.a.
	l. 2,6-diacetyl-pyridin	c.a.
	m. 4-(γ -pyridyl)-butan-2-on	n.c.
IV	a. metyl(pyridyl-2)-acetat	c.a.
	b. metyl(pyridyl-3)-acetat	c.a.
	c. metyl(pyridyl-4)-acetat	c.a.
	d. etyl(pyridyl-2)-acetat	c.a.
	e. etyl(pyridyl-3)-acetat	c.a.
	f. etyl(pyridyl-4)-acetat	c.a.
V	a. (pyridyl-2)-metantiol	C.A. 55, 454b (1961)
	b. 2-merkaptopyridin	c.a.
	c. 2-metyltio-pyridin	n.c.

- d. 2-etyltio-pyridin n.c.
- e. (pyridyl-2)-tiolacetat n.c.
- f. di(pyridyl-2)-sulfid J.Chem.Soc.1942, 239
- g. 2-(pyridyl-2)-etantiol J.Org.Chem.26, 82(1961)
- h. 2-(pyridyl-2)-etylmetylsulfid se nedenfor
- i. 2-(pyridyl-2)-etyletylsulfid n.c
- j. 2-(pyridyl-2)-etantiolacetat se nedenfor

- l. (pyridyl-2)-metylmetylsulfid Helv.47, 1754 (1964)
- m. (pyridyl-2)-metyletylsulfid n.c.
- n. (pyridyl-2)-metantiolacetat n.c.

Representative pyrazin-derivater er:

- Ia a. 2-metyl-3-etyl-pyrazin n.c.
- b. 2-metyl-3-isobutyl-Pyrazin n.c.
- c. 2-metyl-3-propyl-pyrazin n.c.
- d. 2-metyl-3-isopropyl-pyrazin n.c.
- e. 2-metyl-3-butyl-pyrazin n.c.
- f. 2-metyl-3-amyl-pyrazin n.c.
- g. 2-metyl-3-heksyl-pyrazin n.c.
- h. 2,3-dimetyl-pyrazin Ber. 40, 4855 (1907)
- i. 2,3-dietyl-pyrazin n.c.
- j. 2-etyl-3-vinyl-pyrazin n.c.
- k. 2-metyl-3(5,6)-(pyrrolyl-1)-pyrazin n.c.
- l. 2-metyl-3-(tienyl-2)-pyrazin n.c.
- m. 2-etyl-pyrazin J.Org.Chem.26, 3379(1961)
- n. 2-propyl-pyrazin J.Org.Chem.26, 3379(1961)
- o. 2-isopropyl-pyrazin J.Org.Chem.26, 3379(1961)
- p. 2-vinyl-pyrazin J.Org.Chem.26, 3379(1961)
- q. 2-isopropenyl-pyrazin n.c.
- r. 2-metyl-3-vinyl-pyrazin n.c.

- IIa a. trimetyl-pyrazin J.A.C.S. 72, 844 (1950)
- b. 2,6-dimetyl-3-etyl-pyrazin n.c.
- c. 2,5-dimetyl-3-etyl-pyrazin n.c.
- d. 2,5-dimetyl-3-propyl-pyrazin n.c.
- e. 2,6-dietyl-3-metyl-pyrazin n.c.

- f. 2,5-dietyl-3-metyl-pyrazin n.c.
g. 2,5-dimetyl-3-butyl-pyrazin n.c.
h. 2,3-dimetyl-5-isoamyl-pyrazin n.c.
i. 2,5-dimetyl-3-isoamyl-pyrazin n.c.
j. 2,3-dietyl-5-metyl-pyrazin n.c.
- IIIa a. 5-metylkinoksalin Ann. 237, 336 (1887)
b. 2-metyl-kinoksalin Org.Synth. 30, 86 (1950)
c. 6-metyl-kinoksalin Ann. 237, 336 (1887)
d. 2,3-dimetyl-kinoksalin Ber. 40, 4852 (1907)
e. 2-metyl-3-etyl-kinoksalin Ber. 22, 526 (1889)
f. 2,3-dietyl-kinoksalin J.A.C.S. 79, 1712 (1957)
g. 2-metyl-3-propyl-kinoksalin J.Chem.Soc. 1946, 54
h. 2-metyl-3-isopropyl-kinoksalin J.Chem.Soc. 1953, 2822
i. 2-metyl-3-butyl-kinoksalin n.c.
j. 2-metyl-3-isobutyl-kinoksalin n.c.
k. 2-metyl-3-amyl-kinoksalin J.Chem.Soc. 1943, 322
l. 2-etyl-kinoksalin J.Chem.Soc. 1953, 2822
- IVa a. 2-metyl-6-etyl-pyrazin n.c.
b. 2-metyl-6-propyl-pyrazin J.Org.Chem. 27, 1355 (1962)
c. 2,6-dietyl-pyrazin n.c.
d. 2-metyl-6-vinyl-pyrazin n.c.
- Va a. trimetyl-butyl-pyrazin n.c.
b. trimetyl-isoamyl-pyrazin n.c.
c. 2,5-dimetyl-3,6-dipropyl-pyrazin n.c.
d. 2,5-dimetyl-3,6-diisopropyl-pyrazin n.c.
e. 2,5-dimetyl-3,6-dibutyl-pyrazin n.c.
f. 2,5-dimetyl-3,6-diisobutyl-pyrazin n.c.
g. 2,5-dimetyl-3,6-diamyl-pyrazin n.c.
h. 2,5-dimetyl-3,6-diheksyl-pyrazin n.c.
i. 2,3,5-trimetyl-6-heksyl-pyrazin n.c.
j. 2,5-dimetyl-3,6-dietyl-pyrazin n.c.

VIa	a. 2-etyl-5-metyl-pyrazin	n.c.
	b. 2-isopropyl-5-metyl-pyrazin	n.c.
	c. 2,5-dietyl-pyrazin	n.c.
	d. 2-metyl-5-vinyl-pyrazin	n.c.
VIIa	a. 2-hydroksymetyl-pyrazin	N.Org.Chem. <u>28</u> , 1898 (1963)
	b. 2-metoksymetyl-pyrazin	n.c.
	c. 2-etoksymetyl-pyrazin	n.c.
VIIIa	a. 2-formyl-pyrazin	C.A. <u>58</u> , 10180b (1963)
	b. 2-acetyl-pyrazin	J.A.C.S. <u>74</u> , 3621 (1952)
	c. 2-acetonyl-pyrazin	J.Org.Chem. <u>23</u> , 406 (1958)
IXa	a. (2-metylpyrazinyl-3, -5 og -6) furfurylsulfid	n.c.
	b. pyrazinylmetyl-merkaptan	n.c.
	c. pyrazinylmetylmetylsulfid	n.c.
	d. pyrazinylmetyletylsulfid	n.c.
	e. pyrazinylmetyl furfurylsulfid	n.c.
	f. pyrazinylmetyl tiolacetat	n.c.
	g. 2-pyrazinyl-etylmerkaptan	n.c.
	h. 2-pyrazinyl-etylmetylsulfid	n.c.
	i. 2-pyrazinyl-etyletylsulfid	n.c.
	j. 2-pyrazinyl-etyl furfurylsulfid	n.c.
	k. 2-pyrazinyl-etyl tiolacetat	n.c.
Xa	a. 2,5-dimetyl-3-merkaptio-pyrazin	n.c.
	b. 2,5-dimetyl-3-metyl tio-pyrazin	n.c.
	c. 2,5-dimetyl-3-etyl tio-pyrazin	n.c.
	d. 2,5-dimetyl-3-furfuryl tio-pyrazin	n.c.
	e. 2,5-dimetyl-3-acetyl tio-pyrazin	n.c.

Nedenfor angis kort hvordan fremstillingen av noen av de nye forbindelser i foranstående liste kan utføres. De nye forbindelser er identifisert ved numrene som er tildelt dem i foranstående liste såvel som ved deres navn.

134895

10

II b. 2-butoksy-pyridin ble fremstilt etter metoden beskrevet i J.A.C.S. 69, 1803 (1947) ved å kondensere 0,17 mol 2-brom-pyridin med 0,195 mol natriumbutoksyd. Ved destillasjon av reaksjonsproduktet ble det oppnådd 15 g 2-butoksy-pyridin som destillerer ved 78°C/10 mm Hg, $n_D^{23} = 1,4880$; $d_4^{23,4} = 0,9723$.

III m. 4-(γ -pyridyl)-butan-2-on ble fremstilt som følger:

8 ml 2-n NaOH oppløsning ble tilsatt til en blanding av 10,8 g (0,1 mol) pyridin-4-aldehyd, 100 ml vann og 10 ml aceton ved 12-15°C. Etter en reaksjonstid på 3 minutter ble reaksjonsblandingen nøytralisert med 10% 's vandig eddiksyre, mettet med NaCl og ekstrahert med eter. Etter fjerning av eteren ble resten destillert. Det ble oppnådd 8,4 g 4-(γ -pyridyl)-3-buten-2-on som en gul olje med kokepunkt 135-138°C/0,07 Torr. 5,24 g av dette produkt ble oppløst i 30 ml etanol og hydrogenert i nærvær av 4 g Ni-katalysator. Destillasjon av reaksjonsproduktet ga 4-(γ -pyridyl)-butan-2-on med kokepunkt 83-85°C/0,05 Torr; $n_4^{27} = 1,047$; $n_D^{27} = 1,516$.

Metoden som brukes for å fremstille den kjente forbindelse V(h) (2-(pyridyl-2)-etylmetylsulfid) var som følger:

2-vinylpyridin ble omsatt med metylmerkaptan ved innvirkning av UV-lys i nærvær av spormengder av benzoylperoksyd og difenylsulfid. Produktet har et kokepunkt på 48°C/0,03 mm Hg.

Den samme metode ble anvendt for å fremstille den kjente forbindelse (V) j, bortsett fra at tioeddiksyre ble anvendt i stedet for metyl-merkaptan. Produktet har et kokepunkt på 80°C/0,02 mm Hg.

De nye forbindelser som omfattes av formel V kan oppnås som følger:

V c. 2-metyltio-pyridin ble fremstilt ifølge metoden som er beskrevet i Houben-Weyl, 4. utgave, bind 9, 7 (1955) ved å alkylere 2-merkaptopyridin med metylhalogenid. Det resulterende pyridiniumsalt ble nøytralisert med NaOH og den slik oppnådde

base ekstrahert og destillert. Produktet hadde et kokepunkt på $67-68^{\circ}\text{C}/10\text{ mm Hg}$.

V d. 2-etyl-tio-pyridin ble fremstilt ifølge den samme metode som anvendes for forbindelse (V) c., bortsett fra at etylhalogenid ble anvendt i stedet for metylhalogenid. Produktet hadde et kokepunkt på $77-77,5^{\circ}\text{C}/8\text{ mm Hg}$.

V e. (pyridyl-2)-tiolacetat ble fremstilt ved å omsette eddiksyreanhydrid med 2-merkaptopyridin i et alkalisk medium ifølge metoden som er beskrevet i Houben-Weyl, 4. utgave, bind 9, 753 (1955) og i J.A.C.S. 59, 1089 (1937). Produktet har et kokepunkt på $117-118^{\circ}\text{C}/9\text{ mm Hg}$.

V i. 2-(pyridyl-2)-etyletylsulfid ble fremstilt ifølge den metode som anvendes for forbindelse (V) h, bortsett fra at etylmerkaptan ble anvendt i stedet for metylmerkaptan. Produktet har et kokepunkt på $62^{\circ}\text{C}/0,005\text{ mm Hg}$.

V m. (pyridyl-2)-metyletylsulfid ble fremstilt etter den samme metode som anvendes for forbindelse (V) l. Produktet har et kokepunkt på $107-110^{\circ}\text{C}/10\text{ mm Hg}$.

V n. (pyridyl-2)-metantiolacetat ble fremstilt ved å omsette acetylklorid med 2-merkaptometylpypyridin i alkalisk medium. Produktet har et kokepunkt på $102-103^{\circ}\text{C}/9\text{ mm Hg}$.

De 2,3-disubstituerte pyraziner (formel Ia) kan oppnås ved en metode som består i katalytisk dehydrogenering med kobberkromitt av de tilsvarende substituerte dihydropyraziner som på sin side kan fremstilles ved kondensasjon av etylendiamin med tilsvarende α -diketoner. Som eksempel på fremstillingsmåten angis fremstillingen av 2-metyl-3-etyl-pyrazin mere i detalj.

Ia a. 2-metyl-3-etyl-pyrazin. I en 3-halset flaske utstyrt med en omrører, midler for kjøling og en dråpetrakt ble innført 150 g etylendiamin i 500 ml eter. Etter kjøling til 0°C ble langsomt tilsatt under omrøring en oppløsning av 250 g etylmetyldiketon i 500 ml eter. Etter at tilsetningen var fullstendig, fikk tempera-

turen stige til romtemperatur og blandingen ble oppvarmet på et vannbad i noen få minutter. Materialet som skilte seg til to faser og vannfasen ble fjernet. Eterfasen ble tørket med natriumsulfat, oppløsningsmidlet fjernet ved fordampning og residuet destillert under redusert trykk og en inert atmosfære. Det ble oppnådd 192 g av dihydropyrazinet (62% utbytte), med kokepunkt 61-65°C/11 mm Hg.

I et apparat likt det som er beskrevet av Bouveault i Bull IV, 9, 119 (1908) ble dihydropyrazinet destillert under redusert trykk i nitrogenatmosfære gjennom en kolonne som inneholder kobberkromitt (Girdler G-13). Katalysatoren ble oppvarmet elektrisk til 300°C og utløpsstrømmen ble ført gjennom en Widmerkolonne for å skille fra ikke hydrogenert materiale.

Produktet ble kondensert, tørket og redestillert. Et 90 % utbytte ble oppnådd av et produkt som koker ved 57°C/10 mm Hg.

Den samme metode som anvendes for forbindelse A a. ble anvendt for fremstillingen av følgende forbindelser:

Ia b.	2-metyl-3-isobutyl-pyrazin	kokepunkt 74°/10 mm Hg
" c.	2-metyl-3-propyl-pyrazin	kokepunkt 71-72°/10 mm Hg
" d.	2-metyl-3-isopropyl-pyrazin	kokepunkt 59°/10 mm Hg
" e.	2-metyl-3-butyl-pyrazin	kokepunkt 83-84°/9 mm Hg
" f.	2-metyl-3-amyl-pyrazin	kokepunkt 98°/10 mm Hg
" g.	2-metyl-3-heksyl-pyrazin	kokepunkt 113-115°/9 mm Hg
" i.	2,3-dietyl-pyrazin	kokepunkt 69-71°/12 mm Hg.

Ia j. 2-etyl-3-vinyl-pyrazin kan fremstilles fra 2-etyl-3-metylpyrazin ved metoden beskrevet i J. Org. Chem. 27, 1363 (1962). Kokepunkt 75-80°/10 mm Hg.

Ia k. 2-metyl-3(5,6)-(pyrrolyl-1)-pyrazin kan fremstilles som følger: N-pyrrolyl-litium fremstilles ved å omsette 0,242 mol (15,4 g) butyllitium (som 15% suspensjon i heksan) med 0,22 mol (14,7 g) pyrrol ved -20°C i nærvær av 100 ml tetrahydrofuran. Derpå tilsettes ved romtemperatur en oppløsning av 0,2 mol (25,6 g) 3(5,6)-klor-2-metyl-pyrazin (som oppnås ved fremgangsmåten som er

beskrevet i J.Org.Chem. 26, 2356 (1961)) i 75 ml tetrahydrofuran. Reaksjonsblandingen tilbakeløpsbehandles i 5 dager og utsettes for de vanlige behandlinger for rensning og isolering av reaksjonsproduktet som derpå destilleres. Det oppnås således 2-metyl-3(5,6)-N-pyrrolyl-pyrazin som en fraksjon som destillerer ved 120-124°C/10 Torr.

Ia l. 2-(tienyl-2)-3-metyl-pyrazin fremstilles som følger. En oppløsning av 0,36 g (0,006 mol) etylendiamin i 3 ml eter kjøles til 0°C. Til denne oppløsning tilsettes langsomt i en nitrogenatmosfære en oppløsning av 0,94 g (0,006 mol) (tienyl-2)-metyldiketon (som oppnås ved oksydasjon av 2-propionyltiofen med selendioksyd) i 3 ml absolutt eter. Eteren erstattes gradvis med benzen, og vannet fjernes som en azeotropisk blanding med sistnevnte oppløsningsmiddel. Reaksjonsproduktet destilleres fraksjonelt, og fraksjonen som koker ved 85-105°C/0,003 mm Hg omdestilleres gjennom en kobberkromittkolonne (Girdler G-13) oppvarmet til 350°C. På denne måte oppnås 2-(tienyl-2)-3-metylpyrazin med kokepunkt 94°C/0,03 mm Hg.

Ia q. 2-isopropenyl-pyrazin oppnås fra 2-etylpyrazin ved metoden beskrevet i J. Org. Chem. 27, 1363 (1962). Det har følgende toppler i MS: 119 (100%), 120 (81%) og 67 (21%).

Ia r. 2-metyl-3-vinyl-pyrazin fremstilles fra 2,3-dietylpyrazin etter samme metode som anvendes for forbindelse Ia q. Det har et kokepunkt på 66-67°C/13 mm Hg.

IIa b. 2,6-dimetyl-3-etyl-pyrazin fremstilles ved tilsetning av en etylgruppe i 3-stillingen av 2,6-dimetylpyrazin ved alkyl-litium-metoden som er beskrevet av Klein og medarbeidere i J.A.C.S. 73, 2949 (1951). Det resulterende produkt har et kokepunkt på 64-66°C/8 mm Hg.

IIa c. 2,5-dimetyl-3-etyl-pyrazin fremstilles ved tilsetning av en etylgruppe i 3-stillingen i 2,5-dimetylpyrazin ved alkyl-litiummetoden som er beskrevet av Klein og medarbeidere. Det resulterende produkt har et kokepunkt på 63-68°C/8 mm Hg.

IIa d. 2,5-dimetyl-3-propyl-pyrazin fremstilles ved tilsetningen av en n-propylgruppe i 3-stilling i 2,5-dimetylpyrazin ved alkyl-litiummetoden som beskrevet Klein og medarbeidere. Produktet identifiseres ved massespektrometri. Det har et kokepunkt på 80°C/10 mm Hg.

IIa e. 2,6-dietyl-3-metyl-pyrazin fremstilles ved innføring av en metylgruppe i 3-stilling i 2,6-dietylpyrazin etter metoden beskrevet av Klein og medarbeidere. Produktet har et kokepunkt på 91-92°C/13 mm Hg.

IIa f. 2,5-dietyl-3-metyl-pyrazin fremstilles ved innføring av en metylgruppe i 3-stilling i 2,5-dietylpyrazin etter metoden beskrevet av Klein og medarbeidere. Produktet isoleres ved gasskromatografi og identifiseres ved massespektrometri.

IIa g. 2,5-dimetyl-3-butyl-pyrazin fremstilles ved innføring av en butylgruppe i 3-stilling i 2,5-dimetylpyrazin etter metoden beskrevet av Klein og medarbeidere. Det resulterende produkt har et kokepunkt på 91°C/9 mm Hg.

IIa h. 2,3-dimetyl-5-isoamyl-pyrazin fremstilles ved innføring av en isoamylgruppe i 5-stilling i 2,3-dimetylpyrazin etter metoden beskrevet av Klein og medarbeidere. Produktet identifiseres ved massespektrometri.

IIa i. 2,5-dimetyl-3-isoamyl-pyrazin fremstilles ved innføring av en isoamylgruppe i 3-stilling i 2,5-dimetylpyrazin etter metoden beskrevet av Klein og medarbeidere. Produktet har et kokepunkt på 110-120°C/13 mm Hg.

IIa j. 2,3-dietyl-5-metyl-pyrazin fremstilles ved metoden som er beskrevet for fremstillingen av forbindelse Ia a., under anvendelse av 1,2-diamino-propan i stedet for etylendiamin og di-propionyl som α -diketonet. Produktet har et kokepunkt på 79-80°C/12 mm Hg.

IIIa i. 2-metyl-3-butyl-kinoksalin oppnåes ved samme metode som forbindelse IIIa d.. Det har et kokepunkt på 153°C/9 mm Hg.

IIIa j. 2-metyl-3-isobutyl-kinoksalin oppnås ved samme metode som forbindelse IIIa e.. Det har et smeltepunkt på 94-95°C.

IVa a. 2-metyl-6-etyl-pyrazin ble oppnådd ved alkyleringen av 2,6-dimetyl-pyrazin etter metoden beskrevet av Levine og Behun i J.Org.Chem. 26, 3379 (1961). Det har et kokepunkt på 54-57°C/11 mm Hg.

IVa c. 2,6-dietylpyrazin ble oppnådd ved å utsette forbindelse IV a. for en annen alkylering etter fremgangsmåten beskrevet foran. Det har et kokepunkt på 70°C ved 10 mm Hg.

IVa d. 2-metyl-6-vinyl-pyrazin oppnåes ved å starte med 2,6-dimetyl-pyrazin og følge den metode av Levine og medarb. som er referert i J.Org.Chem. 27, 1363 (1962). Det har et kokepunkt på 74-75°C/22 mm Hg.

Va a. 2,3,5-trimetyl-6-butyl-pyrazin fremstilles ved innføring av en butylgruppe i 6stilling i 2,3,5-trimetyl-pyrazin etter metoden beskrevet av Klein og medarbeidere. Produktet isoleres ved gasskromatografi og identifiseres ved massespektrometri.

Va b. 2,3,5-trimetyl-6-isoamyl-pyrazin fremstilles ved innføring av en isoamylgruppe i 6-stilling i 2,3,5-trimetyl-pyrazin ved metoden beskrevet av Klein og medarbeidere. Produktet hadde et kokepunkt på 80°C/10 mm Hg.

Va c. 2,5-dimetyl-3,6-dipropyl-pyrazin fremstilles ved først å fremstille 3-oksimino-2-heksanon ved å omsette 2-heksanon med nitrosylklorid ifølge fremgangsmåten til Bouveault, Bull. (3) 31, 1163 (1904). Autokondensasjonen av to molekyler av imino-ketonet i nærvær av sink og eddiksyre (ifølge metoden beskrevet i Chimia 11, 310 (1957)) ga 2,5-dimetyl-3,6-dipropyl-pyrazin som hadde et kokepunkt på 109-110°C/10 mm Hg.

Va d. 2,5-dimetyl-3,6-diisopropyl-pyrazin fremstilles ved først å fremstille 4-metyl-3-oksimino-2-pentanon ved å omsette

4-metyl-2-pentanon med nitrosylklorid ifölge Bouveault's metode i Bull (3) 31, 1163 (1904). Autokondensasjonen av to molekyler av iminoketonet i nærvær av sink og eddiksyre (ifölge metoden beskrevet i Chimia 11, 310 (1957)) ga 2,5-dimetyl-3,6-diisopropyl-pyrazin som hadde et kokepunkt på $91^{\circ}\text{C}/8 \text{ mm Hg}$.

Va e. 2,5-dimetyl-3,6-dibutyl-pyrazin fremstilles ved først å fremstille 3-oksimino-2-heptanon ved å omsette 2-heptanon med nitrosylklorid ifölge Bouveault's metode i Bull. (3) 31, 1163 (1904). Autokondensasjonen av to molekyler av iminoketonet i nærvær av sink og eddiksyre (ifölge metoden beskrevet i Chimia 11, 310 (1957)) ga 2,5-dimetyl-3,6-dibutyl-pyrazin som hadde et kokepunkt på $18^{\circ}\text{C}/0,002 \text{ mm Hg}$.

Va f. 2,5-dimetyl-3,6-diisobutyl-pyrazin fremstilles ved først å fremstille 5-metyl-3-oksimino-2-heksanon ved å omsette 5-metyl-2-heksanon med nitrosylklorid ifölge Bouveault's metode. Autokondensasjonen av to molekyler av iminoketonet i nærvær av sink og eddiksyre (ifölge metoden beskrevet i Chimia 11, 310 (1957)) ga 2,5-dimetyl-3,6-diisobutyl-pyrazin som hadde et kokepunkt på $69-70^{\circ}\text{C}/0,1 \text{ mm Hg}$.

Va g. 2,5-dimetyl-3,6-diamyl-pyrazin fremstilles ved først å fremstille 3-oksimino-2-oktanon ved å omsette 2-oktanon med nitrosylklorid ifölge Bouveault's metode. Autokondensasjonen av to molekyler av iminoketonet i nærvær av sink og eddiksyre (ifölge metoden beskrevet i Chimia 11, 310 (1957)) ga 2,5-dimetyl-3,6-diamyl-pyrazin som hadde et kokepunkt på $78^{\circ}\text{C}/0,03 \text{ mm Hg}$.

Va h. 2,5-dimetyl-3,6-diheksyl-pyrazin fremstilles ved først å fremstille 3-oksimino-2-nonanon ved å omsette 2-nonanon med nitrosylklorid ifölge Bouveault's metode. Autokondensasjonen av to molekyler av iminoketonet i nærvær av sink og eddiksyre (ifölge metoden beskrevet i Chimia 11, 310 (1957)) ga 2,5-dimetyl-3,6-diheksyl-pyrazin som hadde et kokepunkt på $112-120^{\circ}\text{C}/0,01 \text{ mm Hg}$.

Va i. 2,3,5-trimetyl-6-heksyl-pyrazin fremstilles ved innføring av en heksylgruppe i 6-stilling i 2,3,5-trimetyl-pyrazin

etter metoden beskrevet av Klein og medarbeidere. Produktet hadde et kokepunkt på $89-91^{\circ}\text{C}/0,2\text{ mm Hg}$.

Va j. 2,5-dimetyl-3,6-dietyl-pyrazin fremstilles ved alkyl-
lering av 2,5-dimetyl-3-etyl-pyrazin ifølge alkyl-litiummetoden
som er beskrevet av Klein og medarbeidere (J.A.C.S. 73, 2949
(1951)). Det har et kokepunkt på $83-85^{\circ}\text{C}/8\text{ mm Hg}$.

VIa a. 2-etyl-5-metyl-pyrazin ble fremstilt ved alkyl-
lering av 2,5-dimetyl-pyrazin ved å følge fremgangsmåten etter Levine
og Behun beskrevet i J.Org.Chem. 26, 3379 (1961). Det har et
kokepunkt på $60^{\circ}\text{C}/11\text{ mm Hg}$.

VIa b. 2-isopropyl-5-metyl-pyrazin ble fremstilt ved frem-
stilling av forbindelse VIa a som et biprodukt og ble skilt fra
reaksjonsblandingen ved gasskromatografi. Identifiseringen ble
bestemt ved massespektrometri.

VIa c. 2,5-dietyl-pyrazin ble oppnådd ved å utsette forbin-
delse VIa a. for en annen alkyl-
lering ved fremgangsmåten angitt
for forbindelse VIa a. foran. Det koker ved 64°C ved 12 mm Hg .

VIa d. 2-metyl-5-vinyl-pyrazin ble fremstilt ved metoden
etter Levine og medarbeidere beskrevet i J.Org.Chem. 27, 1363
(1962), ved å gå ut fra 2,5-dimetyl-pyrazin. Det har et koke-
punkt på $65-66^{\circ}\text{C}/12\text{ mm Hg}$.

Forbindelsene VIIa b. og VIIa c. ble fremstilt ved å omsette
2-klormetyl-pyrazin med det tilsvarende natriumalkoksyd ifølge
den samme metode som anvendes for fremstillingen av sulfider
[konf. Houben-Weyl, 4. utgave, bind 9, 97 (1955)]. De slik
oppnådde produkter hadde de følgende kokepunkter:

forbindelse VIIa b.: $51^{\circ}\text{C}/8\text{ mm Hg}$.

forbindelse VIIa c.: $75^{\circ}\text{C}/8\text{ mm Hg}$.

IXa a. (2-metylpyrazinyl-3, -5 og -6)furfurysulfid (blan-
ding): En blanding av 2-metyl-3-, 5- og 6-klorpyrazin ble frem-
stilt ved klorering av 2-metylpyrazin ifølge metoden beskrevet
i J.Org.Chem. 26, 2356, 2360 (1961). 0,2 mol av forannevnte

2-metyl-klorpyrazinblanding ble tilsatt til 0,2 mol av en natriumfurfurylmerkaptid-suspensjon i 250 ml xylen. Blandingen ble kokt i 6 timer. Etter avkjøling ble 250 ml vann tilsatt, og det organiske lag ble konsentrert og destillert. 13,5 g av en blanding av (2-metylpyrazinyl-3, -5 og -6)furfurylsulfid ble oppnådd. Koepunkt $153-156^{\circ}\text{C}/10\text{ Torr}$. $n_D^{20} = 1,5970$, $d_4^{20} = 1,2164$.

IXa b. Pyrazinylmetylmerkaptan: en oppløsning av 6,3 g (0,05 mol) klormetylpyrazin (oppnådd ifølge metoden beskrevet i J. Org.Chem. 26, 2356 (1961)) i 20 ml eter ble langsomt tilsatt, under omrøring, til en oppløsning av natriumhydrogensulfid (60%) i 50 ml absolutt metanol. Omrøringen av reaksjonsblandingen ved romtemperatur ble fortsatt i 3 timer. Bunnfallet som hadde dannet seg ble fjernet ved filtrering, oppløsningsmidlene fordampet, og residuet oppløst i vann. Oppløsningen ble ekstrahert to ganger med eter. Den vandige fase ble nøytralisert med eddiksyre og ekstrahert med eter. Etter tørking av ekstraktet ble oppløsningsmidlet fordampet og residuet destillert. 0,25 g pyrazinylmetylmerkaptan som koker ved $44-45^{\circ}\text{C}/0,07\text{ mm Hg}$ ble oppnådd.

IXa c. Pyrazinylmetylmetylsulfid ble fremstilt ifølge metoden beskrevet i Houben-Weyl, 4. utgave, bind 9, 97 (1955) ved å omsette klormetylpyrazin (oppnådd ifølge metoden beskrevet i J. Org.Chem. 26, 2356 (1961)) med natriummetylmerkaptid. Produktet hadde et koepunkt på $105-106^{\circ}\text{C}/12\text{ mm Hg}$.

IXa d. Pyrazinylmetyletetylsulfid ble fremstilt ifølge samme metode som anvendt for forbindelse IXa c., bortsett fra at natriummetylmerkaptid ble anvendt i stedet for natriummetylmerkaptid. Produktet hadde et koepunkt på $114-116^{\circ}\text{C}/12\text{ mm Hg}$.

IXa e. Pyrazinylmetylfurfurylsulfid ble fremstilt ifølge samme metode som anvendt for forbindelse IXa c., bortsett fra at natriumfurfurylmerkaptid ble anvendt i stedet for natriummetylmerkaptid. Produktet hadde et koepunkt på $116^{\circ}\text{C}/0,05\text{ mm Hg}$.

IXa f. Pyrazinylmetyltiolacetat ble fremstilt ved acetylering av pyrazinylmetyltiol ifølge metoden beskrevet i Houben-Weyl, 4. utgave, bind 9, 753 (1955). Produktet hadde et kokepunkt på $52^{\circ}\text{C}/0,02$ mm Hg.

IXa g. 2-pyrazinyl-etylmerkaptan ble fremstilt ved å omsette vinylpyrazin (oppnådd ifølge metoden beskrevet i J.Org.Chem. 27, 1363 (1962)) og hydrolysere den resulterende tiolsyreester ifølge metoden beskrevet i J.Org.Chem. 22, 980 (1957). Produktet hadde et kokepunkt på $56,5\text{--}60^{\circ}\text{C}/0,003$ mm Hg.

IXa h. 2-pyrazinyl-etylmetylsulfid ble fremstilt ved å omsette vinylpyrazin (kfr. J.Org.Chem. 27, 1363 (1962) med metylmerkaptan ved innvirkning av ultrafiolett lys og i nærvær av benzoylperoksyd ifølge metoden beskrevet i Acta Chem. Scand. 8, 295 (1954). Produktet ble identifisert ved massespektrometri. Det hadde et kokepunkt på $57\text{--}69^{\circ}\text{C}$ ved $0,05$ mm Hg.

IXa i. 2-pyrazinyl-etyletylsulfid ble fremstilt ifølge metoden som er anvendt for forbindelse IXa h., men ved å bruke etylmerkaptan. Det hadde et kokepunkt på $75^{\circ}\text{C}/0,03$ mm Hg.

IXa j. 2-pyrazinyl-etylfurfurylsulfid ble fremstilt ifølge metoden som er anvendt for forbindelse IXa h., med ved å anvende furfuralmerkaptan. Produktet hadde et kokepunkt på $116\text{--}117^{\circ}\text{C}/0,01$ mm Hg.

IXa k. 2-pyrazinyl-etyltiolacetat ble fremstilt ved å omsette vinylpyrazin med tioeddiksyre i nærvær av benzoylperoksyd som katalysator ifølge metoden beskrevet i J.Org.Chem. 27, 2853 (1962). Produktet hadde et kokepunkt på $80^{\circ}\text{C}/0,02$ mm Hg.

Xa a. 2,3-dimetyl-3-merkaptopyrazin: En oppløsning av 1,3 g ($0,023$ mol) natriumhydrogensulfid og 2,5 g ($0,01$ mol) 2,5-dimetyl-3-jodpyrazin i 70 ml absolutt metanol ble tilbakesløpsbehandling i 3 timer. Etter fordampning av alkoholen ble residuet oppløst i 1-n NaOH, oppløsningen ble filtrert og filtratet nøytralisert med eddiksyre. Etter isolering ved vanlige

behandlinger ble reaksjonsproduktet sublimert. Det ble oppnådd 0,81 g av et gult pulver som har et smeltepunkt på 182-185°C.

Xa b. 2,5-dimetyl-3-metyltio-pyrazin: 2,85 g (0,02 mol) 2,5-dimetyl-3-klorpyrazin og 0,06 mol metylmerkaptan ble oppløst i en oppløsning av 0,7 g natrium i 20 ml absolutt etanol. Reaksjonsblandingen ble tilbaketilbaksbehandlet i 45 minutter. Etter fjerning av alkoholen ved destillasjon ble residuet oppløst i vann og sulfidet ble ekstrahert med eter og destillert. Produktet (utbytte 75,6 %) hadde et kokepunkt på 40-50°C/ 11 mm Hg.

Xa c. 2,5-dimetyl-3-etyltio-pyrazin ble fremstilt på samme måte som forbindelse Xa b., bortsett fra at 0,06 mol etylmerkaptan ble anvendt i stedet for metylmerkaptan. Produktet (utbytte 75%) hadde et kokepunkt på 128°C/9 mm Hg.

Xa d. 2,5-dimetyl-3-furfuryltio-pyrazin ble fremstilt på samme måte som forbindelse Xa b., bortsett fra at 0,06 mol furfurylmerkaptan ble anvendt i stedet for metylmerkaptan. Produktet (utbytte 75 %) hadde et kokepunkt på 115-120°C/0,02 mm Hg.

Xa e. 2,5-dimetyl-3-acetyltio-pyrazin ble fremstilt ved acetylering av 2,5-dimetyl-3-merkaptopyrazin (forbindelse Xa a.) med eddiksyreanhydrid i et alkalisk medium ifølge metoden beskrevet i Houben-Weyl, 4. utgave, bind 9, 753 (1955). Produktet hadde et smeltepunkt på 36-42°C.

Organoleptiske vurderingsprøvedata er gjengitt i tabellen nedenfor.

To forskjellige prøvetyper ble brukt for å bestemme aromatiske hydrokarboners anvendelighet som smakssettende midler, smaksmodifiserende og smaksøkende midler. Den første prøvetype, beskrevet nedenfor som metode A, ble brukt for å bestemme den egentlige smak, smaksboucet og aroma for hver individuelle forbindelse. Den annen prøvetype, beskrevet under metode B og C, ble brukt for å bestemme de smakssettende og aromamodifiserende eller -økende virkninger av forbindelsene på lynkaffe.

Metode A.

De smakssettende midler ble undersøkt i en 65%'s oppløsning av rørsukker i ledningsvann. De smakssettende midler ble brukt i form av en 1%'s eller 1 pr. 1000 vektsdeler oppløsning i 96% etylalkohol. Forskjellige konsentrasjoner av det smakssettende middel i sukkersirupen ble undersøkt, avhengig av styrken av smaken som meddeles av de forskjellige forbindelser, og var fra 0,005 til 5,0 g pr. 100 liter av sirupen. Prøver av hver smaksatt sukkersirup ble overlatt medlemmene av prøvepaneler. Etter å ha smakt på prøvene ble hvert medlem bedt om å beskrive smaken for hver forbindelse.

Ved de neste to metoder for undersøkelse av de smakssettende midler som anvendes ved oppfinnelsen for å måle deres virkning på kaffe, er det selvfølgelig vesentlig at utstyret som anvendes, nemlig kaffekanner, kopper, skjeer, måleutstyr og lignende, må være absolutt rent for anvendelse.

Metode B.

Kaffegrunnlaget ble fremstilt ved å oppløse 1 g av en i handelen tilgjengelig, forstøvningstørket, oppløselig kaffe i kokende vann. Tilstrekkelig kanner ble fremstilt for å gi en kanne for

hvert smakssettende middel som skal vurderes, pluss en kontroll. Det smakssettende middel ble tilsatt til kaffegrunnlaget i form av en 1%'s eller 1 pr. 1.000 vektsdeler alkoholisk oppløsning ved konsentrasjoner som varierer mellom 0,005 til 5,0 g pr. 100 liter kaffegrunnlag. Den målte mengde av det smakssettende middel ble tilsatt til kaffekannen, rørt godt om og umiddelbart helt i kopper for organoleptisk vurdering. Smaksprøvene ble utført i løpet av kort tid (ikke mere enn 15 minutter) etter fremstillingen av blandingsene som skal undersøkes.

De organoleptiske vurderinger omfattet gradering av en rekke av kodete kopper, og prøvepersonen graderer de kodete kopper mot standarden eller kontrollen som ikke inneholder noen tilsatte smakssettende midler. Standarden ble anbragt ved begynnelsen av koppserien. Prøvepersonene ble bedt om å angi hvorvidt det var noen forskjell i smaken mellom prøvene som undersøkes i sammenligning med kontrollen, og også beskrive og karakterisere de forskjellige smaksnyanser og arter.

Metode C.

En 1,35 %'s oppløsning av en relativt midtsmakende, i handelen tilgjengelig, forstøvningstørket, oppløselig kaffe ble fremstilt under bruk av kokende "Crystal Spring" vann for å gi en ren utgangssmak. Beholderne som anvendes - fortrinnsvis de nedre deler av glasskaffeapparater - var absolutt rene, som også de øvrige utstyrsdeler, slik som kopper og skjeer, var.

Tilstrekkelig kanner ble fremstilt for å ta opp hver smaksfraksjon som skal prøves, pluss en kontroll. Fra 2 til 150 mikroliter av smaksfraksjonen ble tilsatt hver kanne under anvendelse av en mikrosprøyte. Blandingen av kaffeoppløsning og smaksfraksjon ble rørt om og umiddelbart helt i kopper for smaking. Minst fem erfarne prøvepersoner ble anvendt. Smakingen ble begynt i løpet av 15 minutter etter fremstillingen av oppløsningen i hvert tilfelle.

Koppene var kodete og prøvene ikke identifisert på annen måte. Hver prøveperson ble spurt om å identifisere og beskrive smaksøkningen eller -modifikasjonen som merkes mot standardkontrollprøven.

Tabellene nedenfor angir resultatene for undersøkelsen av noen av forbindelsene som anvendes ved nærværende oppfinnelse. Tallet som angis i første kolonne i tabellene henviser til den spesielle forbindelse som er angitt foran. Bokstavet som angis i annen kolonne henviser til prøvemethodene som tidligere beskrevet. Den tredje kolonne angir mengden av smakssettende middel i g pr. 100 liter basismateriale (sukkersirup eller kaffe).

Organoleptiske Vurderinger
(pyridin-derivater)

<u>Nr.</u>	<u>Metode</u>	<u>Mengde</u>	<u>Organoleptisk karakterisering</u>
I a.	B	0,6	stram, hasselnöt-, basisk smak
b.	B	0,25	frisk, jordaktig, hasselnötaktig
c.	A	0,25	karamellignende, brent hasselnöttlignende smak
c.	C	0,096	smöraktig, frisk cereal, karamel
d.	A	0,5	frisk, melonlignende smak
e.	A	0,5-1,0	fettaktig smak
f.	A	0,25	frisk, brent, kaffelignende
g.	A	0,25	frisk, fruktaktig, jordbærlign. melonlignende smak
h.	A	0,3	fettaktig, frisk
i.	A	0,6	kaffelignende
i.	B	0,5	stekt, gummiaktig
j.	A	1,0	frisk
j.	B	1,0	basisk, bitter, stram
k.	A	0,3	rom-lignende
k.	B	0,15	stekt, frisk, jordaktig
l.	A	1,0	frisk
l.	B	0,2	frisk, stram, jordaktig
m.	A	2,0	frisk
m.	B	0,6	mandellignende

Organoleptiske Vurderinger
(pyridin-derivater)

(fortsatt)

<u>Nr.</u>	<u>Metode</u>	<u>Mengde</u>	<u>Organoleptisk karakterisering</u>
I n.	A	0,8	frisk, fettaktig, stekt
n.	B	0,25	basisk, frisk, hasselnöttlign
o.	A	0,2	frisk
o.	B	0,13	stram, stekt, hasselnöttlign.
p.	B	0,6	basisk, frisk
q.	B	0,25	bitter, jordaktig, stekt
r.	B	0,3	bitter, karamel
s.	B	0,75	bitter, basisk
t.	B	0,45	frisk, stram
u.	C	0,054	vinaktig, smøraktig, sur, cereal- lignende, svovelaktig, karamel, solventlignende
II a.	A	0,3	brent-sennepslignende smak
b.	A	0,1	læraktig smak
b.	B	0,006	frisk, basisk smak
c.	A	4,0	karamellignende
d.	A	1,0	stekt, hasselnöttlignende
e.	A	4,0	stekt, muggen smak
f.	B	7,0	bitter frisk smak
g.	B	1,9	hasselnött-kaffelignende smak
h.	B	6,0	bitter, brent, kaffelignende
i.	A	5,0	papirlignende smak
i.	B	5,0	frisk, stekt smak
j.	B	0,3	bitter, stram, basisk smak
III a.	A	0,12	stekt, kaffelignende
a.	B	0,08	hasselnött, kaffelignende
b.	A	2,5	sjokoladelignende
b.	C	1,18	svovelaktig, stivelseslignende
c.	A	5,0	brent, stekt nyanse
c.	B	3,0	fenolisk, basisk smak
d.	B	7,5	brent, kaffelignende smak
e.	A	4,0	karamel, fettaktig smak

Organoleptiske Vurderinger
(pyridin-derivater)

(fortsatt)

<u>Nr.</u>	<u>Metode</u>	<u>Mengde</u>	<u>Organoleptisk karakterisering</u>
III e.	B	5,5	bitter, frisk smak
f.	B	7,5	bitter, stram nyanse
g.	A	5,0	fruktaktig smak
h.	A	4,0	karamel, fruktaktig smak
i.	B	2,0	bitter, stövet smak
j.	B	2,5	frisk, treaktig, fruktaktig smak
k.	B	45,0	stram, bitter, stövet smak
l.	B	5,5	bitter, kaffelignende smak
m.	B	3,0	jordaktig smak
IV a.	B	4,0	stram, bitter smak
V a.	A	5,0	forsterker den bitre smak
a.	C	0,093	pop-corn, nøttaktig, karamel, cereal-smak
b.	A	0,25	öker den brente nyanse
c.	A	0,25	öker den fenoliske nyanse
d.	A	5,0	öker den brente nyanse
d.	C	0,025	frisk, sur, cereal, bitter, syrlig nyanse
e.	A	0,2	öker den stekte nyanse
f.	A	6,0	svak nyanse
g.	B	0,30	steckt, stram, jordaktig smak
h.	B	0,12	soppaktig, bitter, frisk smak
i.	B	0,25	stram, fettaktig, frisk smak
j.	B	0,40	stram, steckt smak
k.	B	0,40	stram, frisk nyanse
l.	B	0,30	bitter, frisk, jordaktig nyanse
m.	B	0,12	metallisk nyanse
n.	B	0,40	bitter fettaktig nyanse.

Organoleptiske Vurderinger
(pyrazin-derivater)

<u>Nr.</u>	<u>Metode</u>	<u>Mengde</u>	<u>Organoleptisk karakterisering</u>
Ia	a. A	0,3	brent, smak av hård nøtt
	a. B	0,4	ökte nyansen av tre og kaffegrut
	b. A	0,5	frisk, grønnsakslignende
	b. C	0,17	jordaktig, potetlignende
	c. A	0,5	jordaktig smak
	c. C	0,2	frisk, nitrobenzen
	d. A	0,5	jordaktig, potetlignende
	d. B	0,1-0,2	ökte nyansen av tre og kaffegrut, gir en bitter nyanse
	d. C	0,084	jordaktig, frisk, svovelaktig, fylldig
	e. A	0,25	anislignende, lakrissmak
	f. A	1,0	hasselnøtt, kaffelignende
	g. A	0,5	anislignende
	h. A	2,0	svak karamelsmak
	i. A	0,1	jordaktig, potetaktig, hasselnøtt- smak
	i. B	0,01-0,02	ökte kaffegrutnyansen
	i. C	0,013	jordaktig, frisk, sur
	j. B	0,06	jordaktig, hasselnøtt, brent smak
	l. B	2,0	jordaktig nyanse
	m. A	4,0	brent, pralin-lignende
	n. A	1,0	frisk, brent nyanse
	o. A	4,0	svak kaffesmak, karamel, frukt- aktig
	p. A	4,0	frisk, brent nyanse
	q. A	2,0	brent, kaffelignende nyanse
	r. A	0,3	frisk, hasselnøtt, jordaktig nyanse
	r. C	0,07	jordaktig, frisk nyanse
IIa	a. A	3,0	kaffelignende smak
	b. A	0,5	brent mandelsmak
	b. B	0,2-0,4	ökte treaktig nyanse
	c. A	2,0	hasselnöttsmak
	d. A	4,0	mild hasselnöttsmak

Organoleptiske Vurderinger
(pyrazin-derivater)

(fortsatt)

<u>Nr.</u>	<u>Metode</u>	<u>Mengde</u>	<u>Organoleptisk karakterisering</u>
IIa e.	A	1,0	kaffelignende smak
e.	B	1,0	ökte frisk og nøttaktig nyanse
f.	A	3,0	hasselnött, svakt brent smak
g.	A	2,5	karamellignende, fruktaktig smak
h.	A	0,5	frisk blomstersmak
i.	A	1,0	anisliggende smak
j.	A	0,5	hasselnöttlignende smak
IIIa a.	A	1,0	brent, stekt hasselnöttlignende smak
a	C	0,27	ristet
b.	A	4,0	fenolisk, brent smak
c.	A	4,0	brent, jordaktig smak
d.	B	2,5	stram, fettaktig, jordaktig
e.	B	0,7	hasselnöttlignende, bitter, stekt
f.	B	0,6	bitter, jordaktig
g.	B	2,5	bitter, skarp, jordaktig
h.	B	1,2	bitter, stram
i.	B	2,5	bitter, sur, treaktig
j.	B	1,2	bitter, jordaktig, treaktig
k.	B	1,2	bitter, jordaktig, fettaktig
l.	B	2,0	frisk, stekt
IVa a.	A	2,0	stekt hasselnöttlignende smak
b.	A	1,0	brent, hasselnöttlignende smak
b.	B	1,0	ökte den friske, nøtteaktige nyanse
c.	A	0,5	hasselnöttlignende smak
d.	A	4,0	frisk hasselnötttsmak
Va. a.	A	1,5	karamel- og kaffelignende
b.	A	1,5	anisliggende, blomstersmak
c.	A	3,0	hasselnött, svakt sur
d.	A	3,0	brent, fenolisk smak
e.	A	4,0	fettaktig smak

Organoleptiske Vurderinger
(pyrazin-derivater)

(fortsatt)

<u>Nr.</u>	<u>Metode</u>	<u>Mengde</u>	<u>Organoleptisk karakterisering</u>
Va f	A	3,0	ahornlignende smak
g.	A	1,0	fettaktig smak, svak rest av sjokolade
h.	A	1,0	frisk fettaktig, brent smak
i.	A	5,0	fettaktig, hasselnöttlignende smak
j.	A	1,0	kaffelignende, frisk jordaktig
VIa.a.	A	2,0	kaffelignende smak
b.	A	0,5	frisk smak
c.	A	1,0	hasselnöttlignende smak
d.	A	1,0	kaffelignende smak
VIIa a.	B	15,0	söt, svakt basisk smak
b.	B	0,40	stram, bitter, stekt nyanse
c.	B	0,75	bitter, fruktaktig, anislignende smak
VIIIa a.	A	5,0	brödlignende smak
a.	B	1,25	stekt nyanse
b.	B	0,2	hasselnött, stekt, karamelnyanse
c.	A	5,0	svak hasselnöttnyanse
IXa a.	A	0,1	stekt kaffelignende smak
a.	B	0,1	stekt, kaffegrutnyanse
b.	A	2,0	stekt, myntelignende smak
c.	A	0,1	kålsmak
c.	B	0,01-0,02	höyaktig, tung smaksnyanse
d.	A	0,2-0,3	kål-, løksmak
e.	A	2,0	kaffelignende smak
e.	C	0,135	svovelaktig, ristet, nötteaktig, brent cereal-nyanse
Xa a.	A	1,0	kaffelignende smak
a.	C	0,135	brent, svovelaktig, gummiaktig nyanse

Organoleptiske Vurderinger
(pyrazin-derivater)

(fortsatt)

<u>Nr.</u>	<u>Metode</u>	<u>Mengde</u>	<u>Organoleptisk karakterisering</u>
Xa	b. C	0,5	roelignende smak
	c. A	3,0	brent smak
	d. A	1,0	kaffelignende smak
	e. A	5,0	svovelaktig, leverlignende nyanse

For å vise de smaksmodifiserende eller -økende virkninger av forbindelsene ifølge oppfinnelsen ble et basisk materiale, som har følgende sammensetning, fremstilt:

<u>Forbindelse</u>	<u>Vektsdeler</u>
3-metyl-cyklopentan-1,2-dion	50
furfurylalkohol	50
furfuryl	10
diacetyl	5
acetylmetylkarbinol	30
benzylalkohol	100
propylenglykol	755
	1.000

Forbindelser med formlene IXa og X (pyrazinsvovelforbindelser) ble tilsatt til dette grunnlag i varierende mengder, og de resulterende forbindelsesblandinger ble brukt for å øke eller modifisere smaken for de følgende næringsmiddelprodukter:

- a) En oppløsning av melk som er søtet med sukker med et dosenivå på 10 g av den smakssettende blanding pr. 100 kg,
- b) En fremstilt iskrem, med et dosenivå på 10-15 g smakssettende blanding pr. 100 kg.
- c) En hvit kakeblanding med et nivå på 20 g pr. 100 kg ferdig kake.
- d) En melkepudding med et dosenivå på 10-15 g pr. 100 kg.
- e) En melkesjokolade med et dosenivå på 25 g pr. 100 kg.

134895

30

Den nøyaktige formulering av de forskjellige forbindelsesblandinger angis i tabell II nedenfor.

Tabell II

<u>Forbindelser</u>	<u>Vektsdeler</u>					
	<u>Eksempler</u>					
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
2-pyrazinyl-etyl-merkaptan	100	-	-	-	50	50
2-pyrazinyl-etylmetylsulfid	-	30	-	-	-	5
2-pyrazinyl-etyletylsulfid	-	-	125	-	-	20
2-pyrazinyl-etylfurfurylsulfid	-	-	100	100	50	35
3-metyl-cyklopentan-1,2-dion	50	50	50	50	50	50
furfurylalkohol	50	50	50	50	50	50
furfural	10	10	10	10	10	10
diacetyl	5	5	5	5	5	5
acetylmetylkarbinol	30	30	30	30	30	30
benzylalkohol	100	100	100	100	100	100
propylenglykol	655	725	630	655	655	655
	1000	1000	1000	1000	1000	1000

Når tilsatt til samme næringsmiddelprodukter ved samme doserivåer som beskrevet i forbindelse med eksemplene i tabell II foran, ga forbindelsesblandingene etter eksemplene 7 - 14 en utpreget nøttelignende, grønn, frisk, jordaktig smaksnyanse med en svak antydning av kaffegrunnlag til næringsmidlene.

Ytterligere forbindelsesblandinger som anvender blandinger av forbindelser med formlene IXa og Xa og formlene Ia-VIa ble gjort slik som angitt i tabell IV nedenfor.

Tabell IV

<u>Forbindelse</u>	<u>Vektsdeler</u>			
	<u>Eksempler</u>			
	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>
2-pyrazinyl-etylmerkaptan	20	20	20	20
2-pyrazinyl-etylfurfurylsulfid	20	20	20	20
2-metyl-3-etyl-pyrazin	-	-	10	10
2-metyl-3-propyl-pyrazin	-	-	20	5
2,3-dietyl-pyrazin (10%'s oppl.)	-	10	-	5
3-metyl-cyklopentan-1,2-dion	50	50	50	50
furfurylalkohol	50	50	50	50
furfural	10	10	10	10
diacetyl	5	5	5	5
acetylmetylkarbinol	30	30	30	30
benzylalkohol	100	100	100	100
propylenglykol	<u>715</u>	<u>705</u>	<u>685</u>	<u>695</u>
	1000	1000	1000	1000

Når tilsatt til de samme næringsmiddelprodukter som foran og med samme dosenivåer ble næringsmidlene funnet å få deres smak modifisert til en med en utpreget kaffesmak med en lett antydning av kaffe grunnlagskarakter.

Noen ytterligere forbindelsesblandinger ble fremstilt fra forbindelsene Ia - VIa, som som basis anvender den følgende blanding:

	<u>Vektsdeler</u>
3-metyl-cyklopentan-1,2-dion	200
kanelessens	10
essens av søt fennikel	20
essens av stjerneanis	20
benzylalkohol	250
propylenglykol	<u>500</u>
	1000

De nøyaktige formuleringer for disse forbindelsesblandinger angis i tabell V nedenfor.

Tabell V

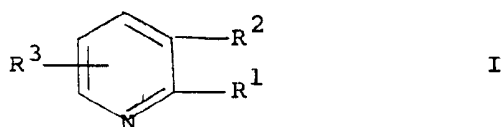
<u>Forbindelse</u>	<u>Vektsdeler</u>				
	<u>Eksempler</u>				
	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>
2-metyl-3-butyl-pyrazin	25	-	-	-	5
2-metyl-3-isobutyl-pyrazin	-	50	-	-	15
2-metyl-3-amyl-pyrazin	-	-	100	-	20
2-metyl-3-heksyl-pyrazin	-	-	-	50	15
3-metyl-cyklopentan-1,2-dion	200	200	200	200	200
essens av kanel	10	10	10	10	10
essens av søt fennikel	20	20	20	20	20
essens av utgangsanis	20	20	20	20	20
benzylalkohol	250	250	250	250	250
propylenglykol	<u>475</u>	<u>450</u>	<u>400</u>	<u>450</u>	<u>445</u>
	1000	1000	1000	1000	1000

Når tilsatt til en myk, gummidråpe-candyformulering med et dose-nivå på 30 g pr. 100 kg, til en iskrembinding med et dosenivå på 8-10 g pr. 100 kg, til en melkepudding-blanding med et dose-nivå på 8-10 g pr. 100 kg og til en hård candyformulering med et dosenivå på 15-20 g pr. 100 kg ga forbindelsesblandingen en avgjort anis-, lakrislignende smak til de ferdige produkter.

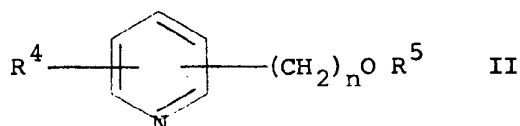
Når oppfinnelsen anvendes for modifisering eller økning av smaken av oppløselige kaffeprodukter kan de smakssettende mid-ler tilsettes på ethvert egnet trinn ved fremstillingen av kaf-fen. F.eks. kan den tørkede, oppløselige kaffe dekkes med en opp-løsning av det smakssettende middel, eller det smakssettende middel kan tilsettes direkte til et konsentrert kaffeekstrakt, og blandingen tørkes til et oppløselige kaffeprodukt som inne-holder det smakssettende middel som innarbeidet del.

P a t e n t k r a v

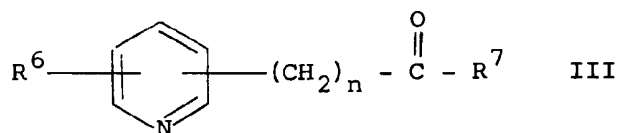
Aromatiseringsmiddel for å modifisere, øke eller forbedre den kaffelignende smak hos kaffe, kaffeprodukter og drikkevarer, særlig lynkaffe, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som aromatiserende middel inneholder minst ett pyridin-derivat med en av følgende generelle formler:



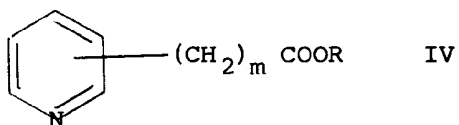
hvor R^1 , R^2 og R^3 betegner hydrogen, metyl, etyl eller isobutyl, vinyl, fenyl- eller benzylgrupper, hvorved R^1 , R^2 og R^3 ikke alle betegner hydrogen,



hvor R^4 betegner et hydrogenatom eller metylgruppe, R^5 betegner et hydrogenatom eller en metyl- eller butylgruppe og n er 0, 1 eller 2,



hvor R^6 betegner et hydrogenatom eller en metylgruppe eller acetylgruppe, og R^7 betegner et hydrogenatom eller en metyl- eller fenylgruppe,

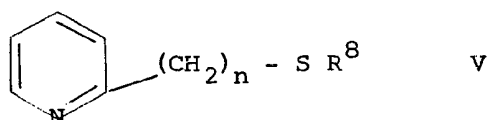


134895

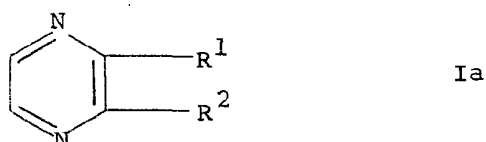
34

hvor R betegner en metyl- eller etylgruppe,

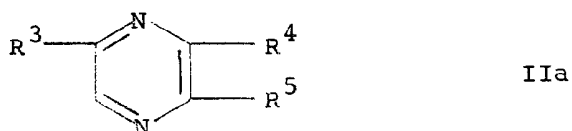
og



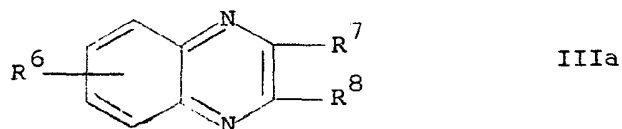
hvor R⁸ betegner et hydrogenatom, en metyl-, etyl-, acetyl-, furfuryl- eller pyridylgruppe, og n er 0 eller 1, eller et pyrazinderivat med en av følgende generelle formler:



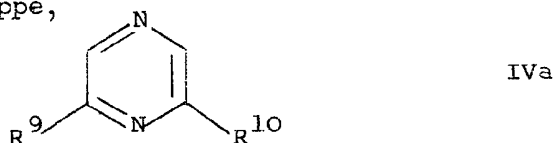
hvor R¹ betegner et hydrogenatom, en metyl- eller etylgruppe, og R² betegner en C₁₋₆ alkyl- eller isopropenyl-, pyrrolyl-, tienyl- eller vinylgruppe,



hvor R³, R⁴ og R⁵ betegner alkylgrupper inneholdende fra 1 til 5 karbonatomer,



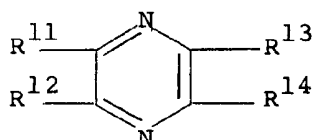
hvor R⁶ betegner hydrogen eller en metylgruppe, R⁷ hydrogen, metyl eller etyl og R⁸ hydrogen eller en C₁₋₅ alkylgruppe,



hvor R⁹ og R¹⁰ betegner alkylgrupper inneholdende fra 1 til 3 karbonatomer, eller vinylgrupper, R⁹ og R¹⁰ tilsammen inneholder minst 3 karbonatomer,

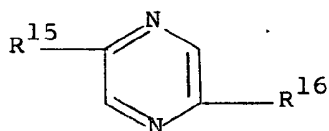
134895

35



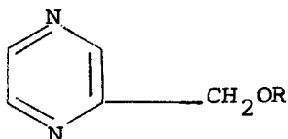
Va

hvor R^{11} , R^{12} , R^{13} og R^{14} betegner alkylgrupper, inneholdende fra 1 til 6 karbonatomer,



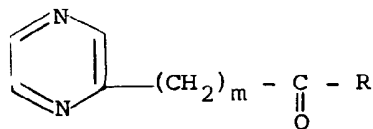
VIa

hvor R^{15} betegner en metyl- eller etylgruppe, og R^{16} betegner en etyl-, isopropenyl- eller vinylgruppe,



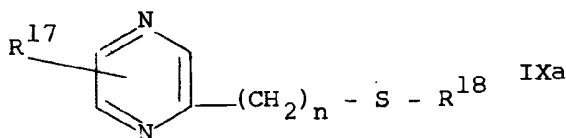
VIIa

hvor R betegner et hydrogenatom, en metyl- eller etylgruppe,



VIIIa

hvor m er 0 eller 1, R betegner hydrogen eller metyl,



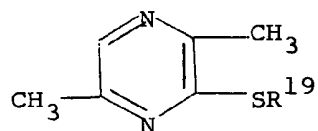
IXa

hvor R^{18} betegner hydrogen eller en metyl-, etyl-, acetyl- eller furfurylgruppe, og R^{17} betegner et hydrogenatom eller en metylgruppe, forutsatt at både R^{17} og R^{18} ikke er metyl når n er 0,

134895

36

og



Xa

hvor R^{19} betegner hydrogen eller en metyl-, etyl-,
furfuryl- eller acetylgruppe.