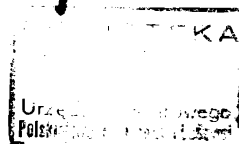


10 września 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



A234 1/14



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 7777.

Kl. 53 d 4.

Internationale Nahrungs- u. Genussmittel - Aktiengesellschaft
(Schaffhausen, Szwajcaria).

Sposób otrzymywania sztucznego aromatu kawy i jego zastosowanie.

Zgłoszono 1 października 1926 r.

Udzielono 28 czerwca 1927 r.

Pierwszeństwo: 4 listopada 1925 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu otrzymywania aromatu kawy, polegającego na zmieszaniu substancji znajdujących się w olejku eterycznym kawy palonej lub substancji działających podobnie, które otrzymuje się bądź sztucznie, bądź też z produktów naturalnych; wynalazek ponadto dotyczy zastosowania otrzymanych produktów do nadawania innym ciałom aromatu kawy palonej.

O substancjach, mających znaczenie dla powstawania aromatu, dotychczas, pomimo licznych i kosztownych poszukiwań, nic pewnego nie wiadomo. Pewna jest tylko obecność w aromacie tak zwanego olejku

kawowego, względnie w produkcie palonym — obecność substancji następujących: pirydyny, alkoholu furfurowego, maltolu, acetonu, kwasu octowego, kwasu walerjanowego, który można uważać za kwas metylo-etylo-octowy, następnie — hydrochinonu i fenoli o zapachu kreozotu, które to substancje oddzielnie lub będąc zmieszane nie wytwarzają aromatu kawy. Erdmann uważa wreszcie za charakterystyczne pachnidło dla aromatu kawy bezbarwnej i zawierający azot olejek o punkcie wrzenia = 93°C przy 13 mm, podczas gdy Bernheimer utrzymuje, iż głównym ciałem pachnącym jest pochodna fenolowa

tak zwanego olejku kawowego. W wynalazku niniejszym zaś własność tę przypisuje się substancjom następującym: pyrrolowi, furfuranowi, trójmetyloaminie i metylaminie, kwasowi mrówkowemu, rezorcynie.

Obecnie znaleziono nowy sposób otrzymywania aromatu kawy z kawy palonej (porównaj patent polski Nr 6015), według którego otrzymano znaczne ilości aromatu i poddano go analizie. Okazało się, iż olejek kawowy składa się z mieszaniny licznych ciał najrozmaitszego rodzaju; najważniejsze z tych ciał udało się wyisobnić i zidentyfikować, co pozwoliło wysnuć wniosek o pochodzeniu aromatu, a mianowicie aromat znamionuje obecność związków następujących: siarkowodoru, merkaptanu metylowego, furfurylowego i merkaptanów wyższych, siarczku dwumetylowego i siarczków wyższych, acetaldehydu, metylo-etylo-acetaldehydu, furfurolu, metylofurfurolu, acetonu, wyższych alifatycznych aldehydów i ketonów, ketonów szeregu furanowego, dwuacetylu, acetopropionylu, oksysiarczków i merkaptali powyższych związków karbonylowych z wymienionymi powyżej merkaptanami, alkoholu metylowego, wyższych alifatycznych alkoholów, acetonu, alkoholu furfurylowego, kwasu octowego, izowalerjanowego i wyższych kwasów tłuszczowych, kwasu palmitynowego, estrów otrzymanych z dwóch pierwszych kwasów i alkoholów powyższych, fenolu, pyrokatechiny, gwajakolu, gwajakolu winylowego, 2- i 3-dwuoksyacetofenu, dalszych wielowartościowych fenoli i fenoloeterów, maltolu, pirydyny, pyrazyny, metylopyrazyny, 2,5 i 2,6-dwumetylopyrazyny, wyższych homologów pyrazyny, *N*-metylopyrrolu, *N*-furfurylopyrrolu, wyższych pyrrolu i pochodnych furanu i wreszcie naftalenu.

Ciała te wchodzi w skład aromatu kawy w najrozmaitszym stosunku ilościowym, czem objaśnia się znany ogólnie fakt,

iż aromat zmienia się zależnie od gatunku kawy i rodzaju palenia. Aromat syntetyczny daje się otrzymać przez zmieszanie wszystkich tych substancyj, które otrzymać można bądź syntetycznie z innych ciał, bądź też z jakichkolwiek produktów naturalnych, przyczem można stosować ciała podobne do substancyj powyższych lub też ich homologi.

Dalsze badania wykazały, że w wytwarzaniu aromatu szczególnie ważną rolę odgrywają ciała poszczególne, a mianowicie, w przeciwieństwie do dotychczasowych przypuszczeń, nieodgrywające roli ani fenole ani zawierające azot ciała, lecz lotne zawierające siarkę związki szeregu merkaptanowego lub pochodne tychże, szczegól-

nie zaś oksysiarczki o wzorze
$$\text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SA} \end{array}$$

otrzymane ze związków karbonylowych, aldehydów, ketonów i dwuketonów z powyżej wymienionymi merkaptanami.

Godne uwagi jest, iż to samo lub podobne działanie, jak i zapomocą zawierających siarkę ciał wykrytych w aromacie kawy, można wywołać zapomocą produktów otrzymanych syntetycznie, posiadających podobną do tamtych budowę, lecz nie znajdujących się w aromacie naturalnym, jak np. odgrywający najważniejszą rolę merkaptan furfurylowy można zastąpić tionymerkaptanem lub merkaptanem benzylowym, tę samą własność posiadają również dwusiarczki.

Dodając rzeczone związki siarczkowe bądź oddzielnie, bądź jako mieszaninę do zawierających tlen i azot związków, znalezionych w aromacie kawy, oraz innych związków, otrzymuje się ten ostatni. Zmieniając w najrozmaitszy sposób stosunek ilościowy ciał mieszanych można wytworzyć najrozmaitsze odcienie aromatu. Przyczem niekoniecznie trzeba dodawać wszystkie składniki wykryte w aromacie

naturalnym, wystarczy dodać niektóre z nich; dodanie większej ilości ciał wpływa często tylko na odcień i polepszenie aromatu.

Również i przy dodawaniu podobnym produkty, znajdujące się w aromacie naturalnym, dają się zastąpić przez produkty podobne, nie znajdujące się w aromacie, np. gwajakol winylowy — eugenolem, furfural — aldehydem benzylowym i t. d.; można następnie z korzyścią dodawać dwuketony cykliczne, jak np. metylocyklopentenol, tiofenole np. tiogwajakol; prawdopodobnie ciała podobne znajdują się w aromacie naturalnym. Następnie zapach mieszaniny można zmienić, wprowadzając siarkowodor, który jak wiadomo również reaguje ze związkami zawierającymi grupę karbonylową.

W aromacie naturalnym znajdują się alkohole i kwasy, które w temperaturze podwyższonej tworzą estry, wskutek czego obok związków w stanie wolnym występują również i wszelkiego rodzaju estry, jak również estry powstałe z połączenia kwasów z fenolami i merkaptanami. Estryfikację tę można wywołać w mieszaninie, ogrzewając tę ostatnią po zmieszaniu składników. Tworzenie się innych składników mieszaniny gotowej można również wywołać zapomocą procesu chemicznego, np. dodając do części mieszaniny siarkowodor w postaci odpowiedniej soli; po zetknięciu się z kwasem octowym i innymi kwasami siarkowodor zostaje uwolniony i reaguje z zawierającymi grupę karbonylową związkami, wskutek czego dopiero wtedy aromat rozwija się w całość pełną.

Ponieważ aromat kawy wytwarza się na skutek reakcji pirogenacyjnej, więc rozumie się, oprócz wyszczególnionych powyżej składników podczas ogrzewania tworzą się najrozmaitsze produkty przekształcenia tych składników, które wywołuje wytwarzanie się aromatu. Wobec tego

w tym celu korzystnie jest mieszaninę rzeczoną, ewentualnie po uprzednim rozcieńczeniu, lub też mieszaninę poszczególnych składników ogrzać do temperatury wyższej. Pewne substancje, jak np. o-dwuketony, odgrywające w aromacie znaczną rolę decydującą, można wytworzyć w mieszaninie dopiero podczas ogrzewania, dodając kwasu ketipinowego i jego homologów, które podczas ogrzewania rozpadają się, odszczepiając kwas węglowy i dając o-dwuketony.

Aromat syntetyczny można otrzymywać w postaci czystej lub też w postaci mieszaniny, zawierającej środki rozcieńczające płynne lub stałe. Tę ostatnią można otrzymać, mieszając część składników (aromatu) z jednym, drugą zaś część — z innym środkiem rozcieńczającym i potem dopiero łączyć obie rzeczzone części w jedną całość; tego rodzaju potępowanie często sprzyja wytworzeniu się aromatu. Szczególnie siarkowodor doprowadza się bądź do gotowego aromatu, ewentualnie po uprzednim rozcieńczeniu tegoż, bądź też do poszczególnych składników, jak np. do związków zawierających grupę karbonylową po czem dopiero dodaje się dalsze substancje.

Z powyższego wynika, iż istota sposobu otrzymywania aromatu kawy, polega na zmieszaniu lotnych merkaptanów i ich pochodnych oddzielnie lub też łącznie z wielu zawierającymi tlen i azot związkami lub innymi ciałami wyszczególnionymi powyżej.

W sposób opisany powyżej aromat kawy otrzymuje się więc na drodze czysto syntetycznej i winien znaleźć zastosowanie do nadawania aromatu innym ciałom np. środkom spożywczym i używkom, szczególnie zaś surogatom (namiastkom) kawy.

W wielu środkach spożywczych i używkach po prażeniu (paleniu) znajdują się te związki podobne do związków w aromacie

kawy, brak tylko w nich charakterystycznych dla powstawania aromatu kawy związków siarkowych. Aby więc podobnym surogatom kawy i innym środkom odżywczym i używkom nadać aromat kawy palonej, w wielu wypadkach wystarczy dodać jednego lub kilku merkaptanów wyszczególnionych powyżej lub ich pochodnych w odpowiednim rozcieńczeniu. Rozumie się, że aromat można cieniować, dodając doń dalszych składników.

Nadawanie aromatu (aromatyzację) środków spożywczych i używek uskutecznia się, zadając je gotowym aromatem, t. j. mieszaniną powyżej wyszczególnionych substancji przyczem te ostatnie można stosować w stanie płynnym lub w stanie pary lub też można stosować oba te sposoby łącznie lub wreszcie dodając odpowiednie środki rozcieńczające. We wszystkich tych wypadkach można również część podlegających aromatyzacji produktów nasycić jednym lub kilku składnikami aromatu, pozostałą zaś część dalszymi składnikami, poczem w celu wytworzenia aromatu obie te części zmieszać. Korzystnie jest np. część podlegających aromatyzacji produktów zadać zawierającymi grupę karbonylową związkami, inną zaś część związkami zawierającymi siarkę, poczem dopiero za pomocą zmieszania tych części aromat uzupełnić. Również i w tym wypadku można stosować metody pracy przytoczone w wypadku otrzymywania aromatu, a mianowicie pewne substancje, odgrywające w aromacie rolę decydującą można wytworzyć w samej mieszaninie za pomocą procesu chemicznego.

Przy wytwarzaniu mieszaniny tak złożonej, jakim jest natura'ny aromat kawy, którego skład zmienia się znacznie, synteza jest bardzo trudna do urzeczywistnienia i trudno jest wytworzyć odcienie rozmaitych gatunków kawy. Można więc do mieszaniny, otrzymanej syntetycznie, dodać nieznaczną ilość naturalnego aromatu

kawy lub w poszczególnych wypadkach—kawy palonej, wskutek czego mieszanina ta nabiera subtelnych odcieni naturalnego aromatu kawy.

Przykład I. Miesza się 6 części acetylopropionylu, 4 cz. aldehydu metyloetylowego, 4 cz. acetaldehydu, 4 cz. furfurolu, 0,4 merkaptanu metylowego, następnie przez czas krótki do mieszaniny doprowadza się siarkowodór. Mieszaninę rzeczoną można rozcieńczyć alkoholem, tłuszczem lub olejem.

Przykład II. 1 cz. metylo- α -oksymetylosiarczku (produkt reakcji równoważnych ilości merkaptanu metylowego i acetaldehydu), 1 cz. benzylu - α - oksybenzylsiarczku, 5 cz. dwusiarczku furfurylowego rozpuszcza się w 100 cz. najczystszego oleju rzepakowego, poczem dodaje się mieszaninę, zawierającą 0,6 cz. dwuacetylu, 2 cz. acetylopropionylu, 1 cz. acetaldehydu, 1 cz. aldehydu izobutyloвого, 2 cz. α - metylofurfurolu, 0,4 cz. naftalenu, 2 cz. kwasu izowalerjanowego, 1 cz. fenolu, 0,5 cz. izoeugenolu, 0,5 cz. gwajakolu, 0,5 cz. α - metylocyklopentenolonu, 3 cz. pirydyny, 1 cz. *N*-metylopyrrolu, 1 cz. *N*-furfurylopyrrolu.

Przykład III. Miesza się: 1 cz. dwuacetylu, 4 cz. acetylopropionylu, 4 cz. metylcetylacetaldehydu, 3 cz. acetaldehydu, 2 cz. α - metylofurfurolu, 1 cz. furfurolu, 3 cz. pirydyny, 2 cz. kwasu izowalerjanowego, 1 cz. fenolu, 1 cz. izoeugenolu, 0,5 cz. gwajakolu, 0,5 cz. α - metylocyklopentenolonu, 0,6 cz. merkaptanu metylowego, 0,3 cz. merkaptanu furfurylowego, 0,3 cz. *N* - alkoholu *N* - oktylowego, 0,4 cz. tiogwajakolu.

Przykład IV. 2 — 10 części jednej z mieszanin otrzymanych powyżej bierze się do aromatyzacji 1000 cz. środków spożywczych lub zażywkę, np. 3 cz. mieszaniny otrzymanej w przykładzie III rozpuszcza się w 10 cz. oleju rzepakowego i miesza dokładnie ze 100 cz. kawy zbożowej lub

cykorji, poczem dodaje dalsze 1000 cz. namiastki kawy.

Napawanie jednak można przeprowadzić w ten sposób, iż na 1000 cz. namiastki kawy działa się 3 cz. aromatu w postaci pary lub też składniki trudnolotne po rozcieńczeniu olejem rzepakowym miesza się z namiastką, poczem na tę ostatnią działa się składnikami lotnemi w postaci pary. Korzystnie jest przytem wprowadzać do reakcji w postaci pary, bądź związki zawierające siarkę, bądź związki zawierające azot lub tlen. Po zmieszaniu wytwarza się aromat.

Przykład V. Destyluje się ostrożnie 1 cz. kwasu ketypinowego, 12 cz. kwasu metyloglicydowego, 1 cz. furfurołu, 4 cz. acetylopropionylu, 2 cz. metylofurfurołu i 2 cz. kwasu izowalerjanowego. Do destylatu dodaje się 0,2 cz. tonylmerkaptanu, 0,6 cz. merkaptanu metylowego, 5 cz. acetaldehydu, 2 cz. eugenolu, 0,6 cz. o-krezolu, 0,3 cz. nonyloaldehydu i 0,2 cz. alkoholu nonylowego, 1 cz. furfuraeroleiny, 1 cz. furfuroalkoholooctanu, 0,8 cz. estru metylowego kwasu salicylowego, 15 cz. kwasu octowego, 3 cz. mieszaniny, zawierającej pirydynę i pirazyne, otrzymanej z gliceryny i chlorku amonowego, 100 cz. ekstraktu cykorji, 5000 cz. 80%-go alkoholu, zawierającego 0,1 cz. siarczku sodowego. Roztwór destyluje się. Do destylatu dodaje się 100 cz. mielonej kawy palonej, poczem po godzinnem odstaniu destyluje się ponownie. Otrzymana w ten sposób esencja kawowa stosuje się do wyrobu likieru mokka lub do celów perfumeryjnych; odpowiada ona w przybliżeniu 100 000 cz. kawy naturalnej.

Przykład VI. 100.000 cz. kawy ziarnistej poddaje się działaniu pary merkaptanów metylowego i furfurylowego dopóty, dopóki nie wytworzy się aromat; wystarcza w tym celu około 0,3 cz. merkaptanu furfurylowego i 0,5 do 0,6 cz. merkaptanu me-

tylowego. Aromatyzację można przeprowadzić w cieple umiarkowanym, w temperaturze 50 — 60° C, przyczem należy produkty mieszać w odpowiedni sposób.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania sztucznego aromatu kawy, znamienny tem, że lotne merkaptany i otrzymywane z nich α -oksysiarczki i dwusiarczki oddzielnie lub też dowolnie zmieszane ze sobą, miesza się ze związkami, zawartymi w naturalnym aromacie kawy i zawierającymi tlen i azot, oraz z innemi związkami.

2. Sposób otrzymywania sztucznego aromatu kawy według zastrz. 1, znamienny tem, że poszczególne lub wszystkie składniki mieszaniny miesza się ze sobą bądź po umieszczeniu ich w środku rozcieńczającym, stałym lub płynnym, bądź w postaci pary, bądź też stosując obie te metody mieszania razem.

3. Sposób otrzymywania sztucznego aromatu kawy według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że na poszczególne składniki mieszaniny lub na całą mieszaninę ewentualnie po dodaniu środka rozcieńczającego, działa się siarkowodorem.

4. Sposób otrzymywania sztucznego aromatu kawy według zastrz. 1, 2 i 3, znamienny tem, że składniki produktu wytwarza się dopiero w mieszaninie zapomocą procesu chemicznego.

5. Sposób otrzymywania sztucznego aromatu kawy, znamienny tem, że do otrzymanego według zastrz. 1 — 4, produktu dodaje się ponadto otrzymane z kawy ciała aromatyczne (aromat).

6. Zastowanie otrzymanego według zastrz. 1 — 5 produktu do aromatyzacji innych ciał np. środków spożywczych i używek, szczególnie zaś namiastek kawy, znamienne tem, że sposoby otrzymywania i mieszania, scharakteryzowane w zastrz.

1 — 5, przeprowadza się dopiero po dodaniu środków spożywczych lub używek.

7. Odmiana sposobu aromatyzacji według zastrz. 6, znamienna tem, że do ciał podlegających aromatyzacji dodaje się tylko jeden lub kilka wyszczególnionych w zastrz. 1, zawierających siarkę związków.

8. Odmiana sposobu aromatyzacji, znamienna tem, że do produktów otrzymanych

według zastrz. 6 i 7 dodaje się ponadto otrzymane z kawy aromat.

I n t e r n a t i o n a l e N a h r u n g s -
u. G e n u s s m i t t e l
A k t i e n g e s e l l s c h a f t.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.