



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 143092

DANMARK

(51) Int. Cl.³ A 23 L 1/234



(21) Ansøgning nr. 5705/71 (22) Indleveret den 22. nov. 1971

(24) Løbedag 22. nov. 1971

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggelsesskriftet offentliggjort den 30. mar. 1981

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(30) Prioritet begæret fra den
30. mar. 1971, 129609, US

-
- (71) GENERAL FOODS CORPORATION, 250 North Street, White Plains, New York, US.
- (72) Opfinder: Thomas Holden Parliment, 147 Quaspeck Boulevard, Valley Cottage, New York, US: William Patrick Clinton, 2 Judith Lane, Monsey, New York, US: Robert Joseph Soukup, 7 Dalewood Court, New City, New York, US: Martin Franklyn Epstein, 22 Pearl Crest Court, Pearl River, New York, US: Richard Scarpellino, 96 Elm Avenue, Ramsey, New Jersey, US.

- (74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Ingeniørfirmaet Hofman-Bang & Boutard.
-

- (54) Middel til forøgelse af nærings- og nydelsesmidlers kaffe aroma.

Den foreliggende opfindelse angår et middel til forøgelse af nærings- og nydelsesmidlers kaffe aroma indeholdende 2-nonenol, 2-nonenal eller derivater heraf.

Det er almindeligt at anvende syntetiske og fra naturlige kilder isolerede forbindelser og blandinger til at forøge eller maskere nærings- og nydelsesmidlers aroma. En forøgelse eller forbedring af aroma er særdeles kompliceret, idet hver enkelt duft eller aroma består af hundredvis af forbindelser, der hver bidrager i større eller mindre grad til aromaen. Ud fra en isolering af et enkelt duftstof er det i almindelighed ikke muligt at forudsige ækvivalente duftstoffer, da forbindelser med meget forskellig struktur

har vist sig at give tilnærmelsesvis samme duftegenskaber, medens forbindelser med tilsvarende struktur hyppigt afviger betydeligt i duft eller smag. Som følge heraf vil identifikation af ønsket duft af komponenter nødvendiggøre mange synteser og prøver af enkelte muligheder, indtil der er identificeret forbindelser med den ønskede aroma.

Til forbedring af aromaen af nydelsesmidler med kaffesmag, især forstøvningstørret og frysetørret kaffepulver samt almindelig kaffe, er tusindvis af forbindelser i de senere år blevet afprøvet under forsøg på at isolere ønskede komponenter af kaffe aromaen. I mange år har kaffeteknikere søgt efter en aromaforbedrende forbindelse, der vil fremkalde en duft, som af eksperter sædvanligvis kaldes træagtig.

I ældre patentbeskrivelser, f.eks. belgisk patent nr. 756.028, hollandsk fremlagt ansøgning nr. 7.013.472 og tysk anmeldelsesskrift nr. 2.044.781 er omtalt trans-2-nonenal og trans-2-nonenol til anvendelse i kaffe eller som duftstof til kaffe.

Den foreliggende opfindelse er en videreudvikling af ansøgerens egen opfindelse, der er genstand for dansk patentansøgning nr. 4668/70. Den ældre ansøgning angår et aromastof, der er en trans-2-nonenal, en trans-2-nonenol eller et derivat af disse. Af denne ældre ansøgning kan man ikke udlede, at også cis-forbindelserne har en tilsvarende virkning.

Midlet ifølge opfindelsen, der er ejendommeligt ved det i den kendetegnende del af kravet anførte, indeholder cis-forbindelser. Til anvendelse i nærings- eller nydelsesmidler kan benyttes det nævnte duftstof eller et koncentrat heraf i forbindelse med et bæremedium. Duftstoffet anvendes i en koncentration mellem 0,01 og 1500 dele per milliard. Den opnåede aromaforbedring skyldes således tilsætningen af små, men effektive mængder af det ovennævnte duftstof.

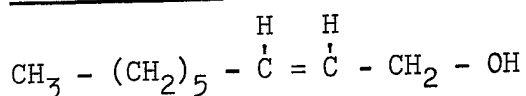
Cis-2-nonenal, cis-2-nonenol og blandinger heraf udvikler en kaffearoma, når de i små mængder, dvs. under 25 dele pr. million og sædvanligvis i området 0,05 - 16 dele pr. milliard, sættes til vand eller næringsmidler. Acetalderivaterne giver en lignende

træagtig aroma i de ovennævnte koncentrationer, men udviser ikke nogen fedtagtig uønsket aroma, før koncentrationen overstiger en del pr. million. Esterderivaterne har en højere aromatærskel på 50 - 100 dele pr. milliard, idet en fedtagtig aroma optræder ved koncentrationer omkring en eller flere dele pr. million. I en henseende er derivaterne hensigtsmæssige som aromastoffer, da de muliggør et større område af koncentrationer af træagtige aromastoffer. Det omhandlede duftstof med træagtig aroma kan maskere typisk uønskede duftstoffer, balancere den totale aroma og give en regulær kaffearoma, der sædvanligvis beskrives som træagtig af eksperter. Valget af den specifikke forbindelse, der skal tilsættes, kan let bestemmes ud fra de ovennævnte oplysninger og efterfølgende data for aromavirkningen.

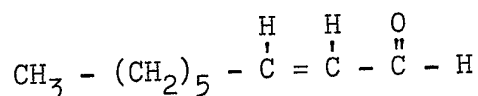
Muligheden af at opnå kaffearoma og at afbalancere eller skjule uønskede kaffedufte ved hjælp af de omhandlede forbindelser med træagtig aroma er ganske uventet. Når disse forbindelser i de sædvanlige aromakoncentrationer inkorporeres i næringsmidler, fås en duft, der af eksperter betegnes som ubehagelig agurkearoma, frisk fedtet til harsk fedtet duft, som er helt uegnet til kaffe. Kun i yderst lave koncentrationer fremkommer den træagtige aroma, så at duftstoffet kan anvendes.

Midlet ifølge opfindelsen indeholder:

cis-2-nonenol

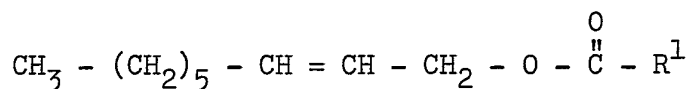


cis-2-nonenal



estere af organiske syreanhydrider og cis-2-nonenol

hvor carbonyl ikke er konjugeret med en dobbeltbinding eller aromatisk ring.



hvor R^1 er hydrogen eller lavere alkyl eller substitueret lavere alkyl.

Cis-2-nonenol fremstilles ved hydrogenering af teknisk tilgængeligt 2-nonyl-1-ol med en Lindlar-katalysator ifølge D. Cram og N. Allinger, J.A.C.S., 78, 2518 (1956).

Cis-2-nonenal fremstilles ifølge Thomas og Warburton, J.C.S., p. 2988 (1965).

Estere af organiske syreanhydrider og cis-2-nonenol fremstilles ved omsætning af alkoholen med anhydridet i pyridin efterfulgt af proceduren ifølge Wayner og Zook, p. 483, Synthetic Organic Chemistry, John Wiley & Sons (1953).

Cis-2-nonenal, cis-2-nonenol og estere af organiske anhydrider og cis-2-nonenol, hvori carbonylgruppen ikke er konjugeret med en dobbeltbinding, eller en aromatisk ring er anvendt som træagtigt aromastof. Det træagtige aromastof er egnet til at forøge nærings- og nydelsesmidlers aroma. De forbedrer kaffearomaen i de tilfælde, hvor der ønskes en træagtig aroma, uden at denne er til stede, hvilket er tilfældet med sådanne kaffearter som Robustas, koffeinfri kaffe, kaffearomatiseret glasur, kaffearomatiserede kulsyreholdige eller kulsyrefrie drikkevarer, kaffearomatiserede drikkevarer, dannet af kaffefrie råmaterialer, såsom Postum-drikkevarer, kaffearomatiserede desserter, såsom gelatine, iscreme, budding, kager eller småkager, kaffearomatiseret konfekt og andre nærings- eller nydelsesmidler, der er delvis kaffearomatiseret, såsom moccaholdige fødevarer. Disse forbindelser kan også indføres i næringsmidler, der normalt anvendes med kaffe, såsom kaffevafler eller -kager, til indføring af en kaffearoma.

De omhandlede træagtige aromastoffer og blandingerne af disse giver en kaffearoma, når de sættes til vand eller til nærings- eller nydelsesmidler i små mængder. Udover at virke som kaffearoma med en kraftig træagtig karakter, udøver disse forbindelser en balancerende virkning på andre ønskede kaffearomastoffer, såsom en frisk, jordagtig og smøragtig karakter, medens den uønskede sure og karamelagtige duft maskeres.

I forstøvningstørret opløselig kaffe kan de træagtige aromastoffer derfor forøge den træagtige karakter af ekstrakten, medens den karamelagtige duft maskeres. Desuden udøver de en ønskelig blande-virkning på samtlige duftstoffer i ekstrakten.

I frysetørret opløselig kaffe giver de træagtige aromastoffer og blandinger deraf et bidrag til en træagtig aroma og blander den vinagtige, smøragtige karakter, hvorved opnås en mere balanceret aroma, medens den sure duft skjules.

Lignende virkning opnås, når de omhandlede forbindelser sættes til en forud tilberedt opløselig kaffe, eller når de inkorporeres i ristede og formalede kaffebønner. Når de indføres i nærings- og nydelsesmidler indeholdende andre tilsatte aromastoffer, både syntetiske og naturlige af kaffe udvundne, vil de omhandlede forbindelser og blandinger deraf forøge kaffearomaen ved at afbalancere de andre aromastoffer og styrke den træagtige kaffearoma, som mangler.

I afhængighed af den ønskede aroma kan de omhandlede træagtige stoffer eller blandinger deraf inkorporeres i nærings- eller nydelsesmidlet alene eller kombineret med andre aromastoffer og bærestoffer.

Det foretrækkes især at tilsætte en lille, men effektiv mængde cis-2-nonenal og cis-2-nonenol til opløselig kaffe, som helt eller delvis mangler den træagtige aroma, for at opnå en almindelig forbedring af aromaen. Tilsætningen kan enten ske til den formalede kaffe forud for ekstraktionen, til ekstrakten forud for tørningen, eller stofferne kan blandes med tør kaffe. Da der kun kræves en ganske ringe mængde aromastof, foretrækkes det at indfø-

re dette sammen med et spiseligt bæremedium eller et koncentrat.

På grund af den yderst lave koncentration af de umættede træagtige forbindelser, der er nødvendige til at forbedre aromaen, foretrækkes det at fremstille et koncentrat, som kan inkorporeres i nærings- eller nydelsesmidlet. Koncentratet kan være en væske, en sirup eller et fast stof i afhængighed af anvendelsesformålet.

Den umættede alkohol eller aldehyd og deres træagtige derivater kan inkorporeres i ethanol, propylenglycol, olier, såsom bomuldsfrøolie, kaffe, jordnøddeolie eller andre spiselige bæremidler til dannelsen af et koncentrat til hensigtsmæssig transport, opbevaring og tilsætning til nærings- eller nydelsesmidler. For eksempel kan en olie, enten af kaffeplanten eller en anden vegetabilsk olie, indeholdende aromastoffet indføres i opløselig kaffe til forøgelse af aromaen, eller i stedet kan olien indeholdende aromastoffet inkorporeres i ekstrakten og tørres til dannelsen af en opløselig kaffe med forbedret aroma.

Tørrede koncentrater indeholdende de træagtige aromastoffer eller blandinger deraf kan også fremstilles ved hjælp af filmdannende stoffer, såsom gummiarabicum, pectiner eller alginater, stivelsesnedbrydningsprodukter, såsom Capsul (National Starch), Morex 1918 (majsprodukter) eller Maltrin 10 (kornstivelse), smeltet kandis og andre stabiliserings- eller fortyndingsmidler.

Ved fremstilling af et koncentrat er mængden af træagtigt aromastof eller blandinger deraf i koncentratet ikke kritisk, forudsat at mængden af aromastof kontrolleres til at opnå en jævn fordeling af aromakonzentratet i nærings- eller nydelsesmidlet.

Små mængder af det træagtige aromastof cis-2-nonenal eller cis-2-nonenol eller blandinger deraf er tilstrækkelig til at opnå en forbedring af kaffearomaen i nærings- og nydelsesmidler. I en rigtig kaffeekstrakt eller opløsning af opløselig kaffe, der f.eks. indeholder 1 - 1,5 % tør kaffe, kan der f.eks. findes følgende aromastoffer:

Aromastof	Tærskelværdi Dele pr. milliard	Erkendel- sesgrænse Dele pr. milliard	Uønsket fedt- aroma viser sig Dele pr. milliard
cis-2-nonenol	0,3	0,5	34
cis-2-nonenylacetat	50	150	1500

Tærskelværdien er den mængde aromastof, som medfører en forandring af aromaen i en skål, men som ikke kan beskrives som en karakteristisk aroma.

Erkendelsesgrænsen er den mængde aromastof, som medfører en trægtig karakter i ekstrakten. Den uønskede fedtaromaværdi er den koncentration, hvor fedtaromaen bliver mærkbar og forringer den trægtige karakter, som aromastoffet har ved lavere koncentrationer. Til kaffeeekstrakt anvendes 0,01, fortrinsvis 0,05 dele pr. milliard af de trægtige aromastoffer eller blandinger deraf. Sædvanligvis anvendes i ekstrakten 0,05 - 16 dele pr. milliard, fortrinsvis 0,1 - 5 dele pr. milliard. En meget ønskelig koncentration for de fleste cis-2-nonenal- og cis-2-nonenol-aromastoffer, der udøver en balancerende og ønskelig virkning på kaffearomaen, giver en trægtig aroma og maskerer uønskede dufte af karamel og syre, er på 0,4 - 2,0 dele pr. milliard. Ved esterderivaterne er højere koncentrationer nødvendige.

På basis af tør kaffe er følgende koncentrationer ækvivalente med den ovennævnte ekstraktkoncentration:

Ekstrakt 1,35% kaffetørstof Dele pr. milliard	Aroma-koncentration tørstof Dele pr. milliard
0,01	0,75
0,05	3,75
0,10	7,5
0,4	30
2,0	150
5,0	380
16,0	1200

De foretrukne koncentrationer, især for tør opløselig kaffe, er 7,5 - 380 dele pr. milliard, og særlig foretrukket er 30 - 150 dele pr. milliard på basis af tør kaffe.

Aromavirkningen af de træagtige aromastoffer og blandinger deraf kan let indstilles til at variere koncentrationen af aromastoffet i nærings- eller nydelsesmidlet. Det vil endvidere forstås, at en indstilling også vil være nødvendig i afhængighed af det særlige nærings- eller nydelsesmiddel, som skal aromatiseres. Ved en sådan indstilling begynder man med at bestemme tærskelværdien samt passende koncentrationer for det særlige nærings- eller nydelsesmiddel, som skal aromatiseres.

Cis-2-nonenal og cis-2-nonenol er særligt velegnede til at balancere og blande den naturlige aroma af forstøvningstørret og frosset, tør opløselig kaffe, koffeinfri kaffeekstrakt og almindelig kaffe af forskellige blandinger, især sådanne med højt Robusta-indhold. Aromastofferne foretrækkes især til at indføre en træagtig aroma til kaffetyper, der mangler en sådan aroma.

Selv ved koncentrationer under den træagtige tærskelværdi kan der af eksperter erkendes en afbalancering af aromaen. De omhandlede aromastoffer er også særligt egnede i forbindelse med dampudviklede, naturlige kaffearomaer, hvorved kan opnås en blanding eller udglatning af kaffearomaen og en maskering af den uønskede surhed og karamelduft, som ofte ledsager kaffe.

Tilsvarende forbedring af aromaen opnås ved at anvende de omhandlede træagtige aromastoffer eller blandinger deraf sammen med syntetiske kaffe-aromastoffer eller med blandinger af syntetiske og naturlige kaffe-aromastoffer.

De omhandlede aromastoffer kan derfor blandes med nærings- og nydelsesmidler, eller med spiselige fortyndingsmidler eller bæremedier på i og for sig kendt måde. For eksempel kan en standardopløsning af cis-2-nonenal fremstilles ved simpelthen at blande nonenalen med alkohol, kaffeolie eller andre fortyndingsmidler, hvori den er opløselig. De træagtige aromastoffer kan

også inkorporeres i vand ved opløsning i et større overskud eller ved emulgering. De kan endvidere inkorporeres i faste næringsmidler eller bæremidler ved dannelse af en opløsning af det faste stof, tilsætning af aromastoffet og tørring på kendt måde. I stedet kan dannes en flydende dispersion eller emulsion indeholdende aromastoffet og nærings- eller nydelsesmidlet, og dispersionen eller emulsionen kan tørres til dannelse af et fast stof, der om ønsket kan formales. For delvis uopløselige stoffer, der indeholder vandopløselige faste stoffer, såsom almindelig kaffe, kan det trægtige aromastof inkorporeres i et flydende bæremedium, såsom kaffe- eller andre vegetabiliske olier, og forstøves eller på anden måde overtrækkes på nærings- eller nydelsesmidlet som en film. I stedet kan aromastoffet inkorporeres i et fast bæremedium, og bæremidlet kan blandes tørt med nærings- eller nydelsesmidlet. Dette kan ske på vilkårlig måde, forudsat at man opnår en ensartet blanding af aromastoffet i nærings- eller nydelsesmidlet.

Foruden anvendelsen af de trægtige aromastoffer i nærings- og nydelsesmidler kan aromastofferne anvendes i spiselige substanser, såsom lægemidler, hvor en trægtig kaffekarakter er ønskelig.

I det efterfølgende skal opfindelsen illustreres nærmere ved angivelse af nogle præparationer.

PRÆPARATION I

2-nonyl-1-ol (20 g, 0,4 mol) i 200 ml methanol hydrogeneres i en Parr-bombe under anvendelse af en Lindlar-katalysator (0,5 g Pd/BaSO₄) og quinolin (0,5 g). Hydrogeneringen blev styret ved gas-væskefordelingskromatografi på diethylenglycolsuccinat. Hydrogeneringen afbrydes, når koncentrationen af acetylenalkohol svarer til koncentrationen af mættet alkohol. Hydrogeneringsblandingen filtreres, filtratet fortyndes med vand og ekstraheres med ether. Etherekstrakten tørres over vandfrit natriumsulfat, indampes og destilleres, hvorved fås 13 g cis-2-nonen-1-ol, kogepunkt 60 - 64°C/0,5 mm.

PRÉPARATION II

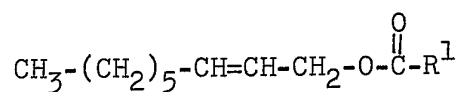
A. Cis-2-nonenol (5 g, 0,035 mol) omrøres med mangandioxid (50 g) i ether (250 ml) ved stuetemperatur i en time. Blandingen filtreres, etheren afdampes, og remanensen destilleres til dannelse af cis-2-nonenal.

B. Cis-2-nonenol (2,9 g, 0,03 mol), eddikesyre (3,1 g, 0,045 mol) og pyridin (15 ml) opvarmes under tilbagesvaling i tre timer. Opløsningen afkøles og fortyndes med vand. Det organiske lag fraskilles og vaskes i rækkefølge med 3 % svovlsyre og vand. Opløsningen tørres over natriumsulfat og destilleres under vakuum, hvorved fås cis-2-nonenylacetat, kogepunkt $58 - 62^{\circ}\text{C}/0,1 \text{ mm}$.

Der udførtes en aromaprøve af en kaffeekstrakt af typen Maxwell House indeholdende 1,35 % kaffe-tørstof og tilsat passende mængder af hvert af de ovennævnte stoffer. Ved sammenligning med kontrolprøverne havde de iblandede prøver en forbedret træagtig kaffearoma uden den typiske duft af karamel og syre, som kontrolprøverne var i besiddelse af. Ved lavere koncentrationer gav de iblandede prøver ikke nogen påviselig træagtig aroma, men der opnåedes en afbalancering eller blanding af kaffearomaen og en maskering af duften af karamel og syre i sammenligning med kontrolprøverne.

P a t e n t k r a v :

Middel til forøgelse af nærings- og nydelsesmidlers kaffearoma indeholdende 2-nonenol, 2-nonenal eller derivater heraf, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder enten cis-2-nonenol, cis-2-nonenal eller estere af organiske syreanhydrider og cis-2-nonenol, hvori carbonylgruppen ikke er konjugeret med en dobbeltbinding eller aromatisk ring, med formlen



hvor R^1 er hydrogen eller lavere alkyl eller substitueret lavere alkyl, samt blandinger deraf.

Fremdragne publikationer:

Dansk patentansøgning nr. 4668/70 (patent nr. 132926).
Svensk fremlægelsesskrift nr. 302075.