



PATENTNI SPIS BR. 5328

Internationale Nahrungs- & Genussmittel Aktiengesellschaft, Schaffhausen, Švajcarska.

Postupak za spravljanje veštačke arome kafe i njena tehnička primena.

Prijava od 12. oktobra 1926.

Važi od 1. avgusta 1927.

Traženo pravo prvenstva od 4. novembra 1925. (Nemačka).

Predmet patenta je spravljanje veštačke arome (mirisa) kafe, mešanjem materija, koje se nalaze u eternom ulju ispržene kafe ili njima sličnih materija, koje se ili veštački spravljaју ili se dobijaju iz prirodnih proizvoda, kao i primena dobivenih proizvoda, da bi se drugim materijama dala aroma ispržene kafe.

O materijama, koje su važne za dobijanje arome, nije do sada ništa stvarno poznato nasuprot mnogih i skupih ogleda. Jedino su do sada pronađene u aromi, takozvanom ulju iz kafe, odn. u prženim proizvodima ove materije: piridin, furfuralkohol, furfurool, maltol, aceton, sirćetna kiselina, valerian-kiselina, koja važi kao metil-etilna sirćetna kiselina, dalje hidrohinton, i fenoli sa mirisom kreozeota, sve materije, koje pojedino ili pomešane ne daju aromu kafe. E. Erdmann našao je najzad bezbojno ulje, koje sadrži azot, sa lačkom ključanja 93° na 15 mm. za karakteristični miris arome, dok je Bernheimer verovao, da je fenolderivat- tzv. kafeol glavni nosioc arome. Naslućeno je da se nalaze ove materije: pirol, funfuran, trimetilamin i metilamin mravlja kiselina, rezorcin.

Pronađen je sada nov postupak za dobijanje mirisnih materija iz pržene kafe, opisan u patentu broj 4514 po istoj su spravljene i analizirane velike količine arome. Iz toga proizlazi, da se ulje iz kafe sastoji

iz smeše različitih tela; uspelo se da se najvažnije materije izoluju, izjednače i da se tako dobije objašnjenje o postojanju arome, i to nalaze se sledeća jedinjenja u aromi: sumpor-vodonik, metil merkaptan, furfuralmerkaptan, i viši merkaptani, dimetil-sulfid i viši sulfidi, acet-aldehid, metil-etilacet-aldehid, furfurool, metil-furfurool, aceton, viši alifatični aldehidi i ketoni, ketoni furanovog reda, diacetil, i acetil-propionil, oksisulfidi i merkaptani ovih karbonilnih jedinjenja sa gore navedenim merkaptanima, metil-alkohol, viši alifatični alkoholi, aceton, furfural-alkohol, sirćetna kiselina, izovalerijan-kiselina, i više masne kiseline, palmilin kiselina, ester obeju prvih kiselina sa pomenutim alkoholima fenol, breneckatehin, guajakol, vinil-guajakol, 2, 3 — dioksiacelofenon, dalji viševalentni fenoli i fenolni etar, maltol piridin, pirazin, metil-pirazin, azotni metil-pirol, 2, 5 i 2, 6 — dimetil-pirazin, viši homologi pirazini, azotni metil-pirol, azotni furfural-pirol, dalji viši pirol i furan-derivati i najzad naftalin.

Ove materije nalaze se u promenljivim srazmerama u aromi kafe, iz čega se uopšte objašnjava to, da se miris jako menja prema vrsti kafe i načinu prženja. Sintetična aroma može se dobiti mešanjem ovih materija, koje se mogu sintetički dobiti iz drugih materija ili se dobijaju kao prirodni proizvodi; pri tom se mogu uzeti slične i jednake materije.

Dalja istraživanja dala su, da su za pojavljivanje mirisa vrlo važne pojedine materije, i nasuprot ranijem tvrđenju niži fenoli, niti materije, koje sadrže azot, već isparljiva jedinjenja, sumpor merkaptanovog reda, ili derivati istih, naročito oksisulfidi formule

$RCH < \begin{matrix} OH \\ SA \end{matrix}$ koji se dobijaju iz karbonilnih jedinjenja, aldehida, ketona i diketona sa pomenulim merkaptanima.

Treba primetiti, da se mogu proizvesti ista i slična dejstva kao pomoću tela sa sumporom nađena u aromi kafe, sintetično spravljanim proizvodima, koji imaju sličan sastav, ali koji se ne nalaze u prirodnoj aromi, na pr., može se naročito važan furfural-merkaptan zameniti tienil-merkaptanom ili benzil-merkaptanom, dalje i disulfidi imaju slično dejstvo.

Dodavanjem pomenutih sumpornih jedinjenja, i to pojedino ili u smeši istih prema drugim jedinjenjima, nađenih u aromi kafe, koja sadrže kiseonik i azot ili dr., dobija se aroma. Srazmera mešanja može varirati na različite načine i tako se dobijaju različite postupnosti arome kafe. Pri tom nije potrebno, da se dodaju svi sastojci, nađeni u prirodnoj aromi već je dovoljno samo pojedine tih materija, da bi se dobila aroma; dodavanje većeg reda doprinosi često samo postupnosti i poboljšanju arome.

I kod ovih dodataka mogu se proizvesti, koji se nalaze u prirodnoj aromi, zameniti sličnim jedinjenjima, koja se ne nalaze u aromi, na pr., vinil-guajakol, eugenolom, furfural benzaldehidom i t.d.: zatim se mogu dodati ciklični diketon kao na pr., melilciklopentenolon, tiofenol, na pr., tio-guajakol; verovatno da se takvi proizvodi nalaze u prirodnoj aromi. Dalje se menja miris smeše uvođenjem sumporvodonika, koji takođe vrši reakciju sa karbonilnim jedinjenjima.

U prirodnoj aromi nalaze se alkoholi i kiseline, koji pri povećanoj temperaturi prelaze u estere, tako da se pored slobodnih jedinjenja nalaze i svi esteri, takođe i ester kiseline, sa fenolima i merkaptanima. Ovo obrazovanje estera može se proizvesti u smeši na taj način, da se zagreje posle mešanja sastojaka. Obrazovanje i drugih sastojaka gotove smeše može se dobiti hemiskim postupkom, na pr. može se sumporo-vodonik dodati u obliku pogodnih soli jednom delu smeše; pri sastavljanju sa siročetnom kiselinom i drugim kiselinama oslobađa se sumpor-vodonik i zatim stupa u reakciju, usled čega se aroma potpuno razvija tek posle mešanja.

Pošto se aroma kafe obrazuje na osnovu pirogene reakcije to mogu prirodno, osim pomenutih sastojaka, postati različiti proizvodi istih pri zagrevanju, koji dopri-

nose obrazovanju arome. Za razvijanje istih može biti korisno, da se smeša zagreje eventualno posle razblaživanja ili da se zagreje smeša pojedinih sastojaka na većoj temperaturi. Ali izvesne materije mogu se dobiti tek u smeši, na pr. za aromu važni (kiseonični) o-diketoni, na taj način, što se dodaje ketipin-kiselina i homologe, koje se raspadaju pri zagrevanju odvajanjem ugljene kiseline i obrazovanjem (kiseonični) o-diketona.

Sintetična aroma može se spraviti ili čista, ili se može mešati sa čvrstim ili tečnim sredstvima za razblaživanje. Za spravljavanje istih može se tako postupiti, da se jedan deo sastojaka meša sa sredstvom za razblaživanje, drugi deo sa drugim i tek onda spravi krajnji sastav, što je često korisno za povoljno razvijanje arome. Takođe se mogu dodati neki ili više delova u obliku pare. Naročito se uvodi sumporvodonik ili u gotovu aromu — eventualno posle razblaživanja iste — ili u pojedine sastojke, kao na pr. karbonilna jedinjenja, i zatim se dodaju druge materije.

U prednjem je dato kao bitnost postupka spravljavanja sintetične arome kafe, mešanje isparljivih merkaptana i derivata istih u pojedine ili jednu smešu više jedinjenja, koja sadrže kiseonik, azot i dr., koja su gore pomenuta.

Na opisan način dobija se aroma kafe čisto sintetičnim putem. Ista se uzima za aromatiziranje drugih materija, na pr. sredstava za hranu i uživanje, naročito surogata kafe.

U mnogim sredstvima za hranu i nasladu nalaze se u glavnom posle prženja, slična jedinjenja kao u aromi kafe, ne dostaju upravo sumporna jedinjenja, koja su naročito karakteristična za obrazovanje arome. Da bi se takvim surogatima kafe i drugim hranljivim sredstvima dala aroma pržene kafe, potrebno je u mnogim slučajevima, da se jedan ili više merkaptana ili derivata istih dodaju u pogodnom rastvoru. Naravno da se može postići postupnost arome dodavanjem drugih materija.

Aromatiziranje hranljivih sredstava vrši se tako, što se isti mešaju sa gotovom aromom, dakle sa smešom pomenutih materija, pri čem se ove uzimaju ili u tečnom stanju, ili dejstvuju kao para, ili kombinacijom oba postupka, ili najzad dodavanjem pogodnog sredstva za razblaživanje. U svima slučajevima može i tako ići, da se jedan deo aromatizirajućeg produkta impregnira sa jednim ili više sastojaka smeše, drugi deo sa drugim i mešanjem oba dela razvija se aroma. Na primer može biti korisno, da se jedan deo aromatizirajućeg proizvoda pomeša sa karbonilnim jedinje-

njima drugi deo sa sumpornim jedinjenjima i tek naknadnim mešanjem da se izvrši obrazovanje arome. I ovde se može primeniti način rada, koji je uveden pri spravljanju arome, može se dakle obrazovanje materija, važnih za aromu, u smeši proizvesti hemijskim procesom.

Kod tako komplikovane smeše, koja varira u sastavu, kao što to predstavlja prirodna aroma, vrlo je teško moguće sintezom proizvesti sve postupnosti različitih vrsta kafe. Može se i tako postupiti, da se sintetičnoj smeši dodaju male količine prirodne materije arome, ili u naročitim slučajevima pržena kafa, time se postiže, da se fine postupnosti prirodne arome kafe pojave i u ovoj smeši.

Primeri:

1. 6 delova acetil-propionila, 4 dela metil-etil-acet-aldehida, 4 dela acet-aldehida, 4 dela furfurola, 0,4 dela metil-merkaptana zajedno se pomešaju. Zatim se kratko vreme uvodi sumpor-vodonik, pri čem se mešavina može razblažiti acetonom ili alkoholom, mastima ili uljima.

2. 1 deo metil α -oksimetilsulfida (reakcioni proizvod iz ekvimolekularnih količina metilmerkaptana i acetaldehida) 1 deo benzil α -oksibenzilsulfida, 5 delova furfuraldisulfida, rastvaraju se u 100 delova najčistijeg ulja od repe. Uz to dolazi smeša od 0,6 dela diacetila, 2 dela acetilpropionila, 1 dela acetaldehida, 1 dela izobutilaldehida, 2 dela α -metilfurfurola, 0,4 dela naftalina, 2 dela izovalerijan-kiseline, 1 dela fenola, 0,5 dela izo-eugenola, 0,5 dela guajakola, 0,5 dela α -metil-ciklopenteno-lona, 3 dela piridina, 1 dela azotnog metilpirola, 1 dela azotnog furfurolopirola.

3. Pomeša se: 1 deo diacetila, 4 dela acetilpropionila, 4 dela metil-etilacetaldehida, 3 dela acetaldehida, 2 dela α -metilfurfurola, 1 deo furfurola, 3 dela piridina, 2 dela izovalerijan-kiseline, 1 deo fenola, 1 deo izo-eugenola, 0,5 dela guajakola, 0,5 dela α -metilciklopenteno-lona, 0,6 dela metil-merkaptana, 0,3 dela-azot-oktil-alkohola, 0,4 dela tio-guajakola.

4. Od gornje smeše uzima se 2—10 delova za aromatiziranje 1000 delova hranljivih materija, na pr., rastvaraju se 3 dela mešavine br. 3 u 10 delova ulja od repe, mešaju se sa 100 delova žilne kave ili cikorie i dodaju se dalje 1000 delova surogata kave.

Ali se impregniranje može lako izvršiti, da se na mesto gotove smeše na 1000 delova surogata kafe pusti da dejstvuju 3 dela arome u parnom stanju, ili da se teško isparljivi sastojci posle razblaživanja pomešaju sa uljem od repe i laki isparljivi sastojci puste da dejstvuju u parnom stanju.

Pri tom je zgodno, da reagiraju ili sumporna jedinjenja u parnom stanju, ili koja sadrže kiseonik ili azot. Pri mešanju nastupa razvijanje arome.

5. 1 deo ketipin-kiseline, 12 delova metil-etil-glicidne-kiseline, 1 deo furfurola, 4 dela acetilpropionila, 2 dela metil-furfurola, 2 dela izovalerijan-kiseline pažljivo se destiliraju. Destilatu se dodaje 0,2 dela tionilmerkaptana, 0,6 dela metilmerkaptana, 5 delova acetaldehida, 2 dela eugenola, 0,6 dela kiseoničnog krezola (*o*-krezola), 0,3 dela nonilaldehida, i 0,2 dela nonilalkohola, 1 deo furfurakroleina, 1 deo furfuralkoholacetata, 0,5 dela salicilne kiseline metilestera 15 delova sirćetne kiseline, 3 dela piridinpirazin smeše, spravljene od glicerina sa amonhloridom, 100 delova ekstrakt cikorije, 5000 delova 80%-nog alkohola, koji sadrži 0,1 deo natrijumsulfida. Rastvor se destiliše. Za destilat dodaje se još 100 delova ispržene, samlevene kafe, i destiliše se još jednom posle jednodnevnog stajanja. Tako dobivena esencija kafe uzima se za liker od moke, ili za mirise; ona odgovara po jačini od prilike 100.000 delova prirodne kafe.

6. 100.000 delova zrnaste kafe izlože se pari metilmerkaptana i furfuralmerkaptana, dok se ne razvije aroma; pri tom je dovoljno, od prilike 0,3 dela furfuralmerkaptana i 0,5 do 0,6 dela metilmerkaptana. Aromatiziranje se može izvesti i pri umerenijoj toploti, na 50—60° ali je pri tom potrebno da se proizvodi dobro pomešaju.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje veštačke arome kafe, naznačen time, što se isparljivi merkaptani, α -oksisulfidi ili disulfidi pojedino ili jedno s drugim mešaju sa jedinjenjima, koja se nalaze pomešana u prirodnoj aromi kafe i koja sadrže kiseonik i azot ili druga koja jedinjenju.

2. Postupak za spravljanje veštačke arome kafe, po zahtevu 1, naznačen time, što se pojedini ili svi delovi za mešanje skupljaju u čvrstom ili tečnom dejstvu za razblaživanje ili u pari ili u kombinaciji pomenutog postupka mešanja.

3. Postupak za spravljanje veštačke arome kafe, po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što sumporvodonik dejstvuje na pojedine delove pomenute smeše ili na celokupnu smešu eventualno po dodavanju sredstva za razblaživanje.

4. Postupak za spravljanje veštačke arome kafe, po zahtevu 1, 2 i 3, naznačen time, što sastojci proizvoda sami postaju hemijskim procesom tek u smeši.

5. Postupak za spravljanje veštačke arome kafe, naznačen time, što se produktu dobi-

venom po zahtevu 1—4 dodaje još aroma
spravljena iz kafe.

6. Primena proizvoda po zahtevu 1—5,
za aromatziranje drugih materija, na pr.,
hranljivih i za naslađivanje sredstva, naro-
čito surogata kafe, naznačena time, što se
postupak za spravljanje i mešanje, koji se
pominje u zahtevima 1—5, preuzima tek
po dodavanju hranljivih sredstava i za na-
snađivanje sredstava.

7. Izmena postupka za aromatziranje po
zahtevu 6, naznačena time, što se materi-
jalu za aromatziranje dodaje samo jedno
ili više sumpornih jedinjenja pomenutih u
zahtevu 1.

8. Izmena postupka za aromatziranje, na-
značena time, što se produktima spravlje-
nim po zahtevu 6 i 7 dodaje još aroma
dobivena iz kafe.