

9583

11 OCT. 1973

P.- 55.673

B 25960 Case MH 1702

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl. A 23 L 1/26

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de GENERAL FOODS CORPORATION y FIRMENICH S.A.

entidades norteamericana y suiza respectivamente

establecidas en 250 North Street, White Plains, Nueva York, Estados Unidos de América y 1, Route de l'Aire, CH-1211 Ginebra 8, Suiza, respectivamente.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN PRODUCTO COMESTIBLE" (Clase Internacional A231)

8.10.73  
C.M.H.

- 1 -

De conformidad con la invención, se proporcionan dienas novedoso y productos comestibles que los contienen, como suministradores de sabor, específicamente la presente invención se refiere al 2,5,5-trimetil-hepta 2,6-  
5 -dienal y a ciertos acetales del mismo encontrados útiles en el área de la alteración del sabor ya sea por la mejora de las características del sabor en una sustancia, la modificación del sabor o por el enmascaramiento parcial o completo del sabor. Aun más particularmente, la invención  
10 se refiere a la incorporación de compuestos de sabor a madera seleccionados del grupo que consiste de 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dienal, sus acetales y mezclas de los mismos en el café, para reducir el sabor a caramelo, a ácido y avinagrado del café; modificar y mejorar las caracterís-  
15 ticas de crudez, terrosidad y amantecado del café; y agregar un sabor de café, regular, similar a la madera deseable, al material alimenticio. Los compuestos empleados tienen aplicación particular al café soluble y regular que puede estar deficiente en cuanto al sabor similar a la ma-  
20 dera.

En el campo de la mejora del sabor, ha sido la práctica general emplear composiciones y compuestos sintéticos y naturalmente aislados para mejorar o enmascarar el sabor de los materiales alimenticios. Generalmente, el ais-  
25 lamiento de sabores individuales no permite predecir los

sabores equivalentes, ya que se ha encontrado que compuestos que difieren grandemente en estructura producen aproximadamente el mismo caracter de sabor, mientras que compuestos de estructura similar frecuentemente difieren apreciablemente en el gusto. Consecuentemente, la identificación de los componentes de sabor deseables requiere de la síntesis y el ensayo de los candidatos individuales hasta que los compuestos son identificados como teniendo los sabores deseables.

Por muchos años, los tecnólogos en el café han investigado los compuestos que mejoran el sabor que producirían la característica de sabor generalmente descrita por los expertos en café como "similar a madera". Recientemente, se ha identificado que tienen este caracter un número de 2-nonenales y 2-nonenoles de sabor a madera. En el curso de la investigación de estos compuestos, se han encontrado los compuestos empleados en la composición y el procedimiento de esta invención.

El propósito general de esta invención es proporcionar compuestos y composiciones que contengan compuestos que mejorarán los materiales alimenticios de sabor a café, impartiendoles un sabor a café regular, caracterizado por los expertos como "similar a madera".

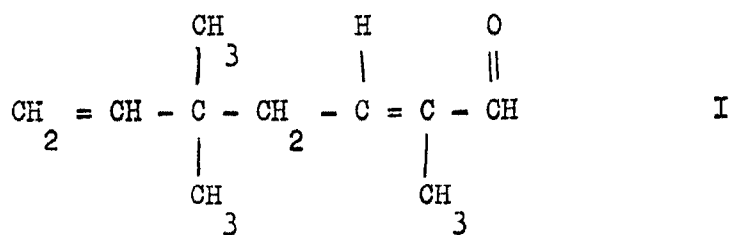
25

8.10.73  
C.M.H.

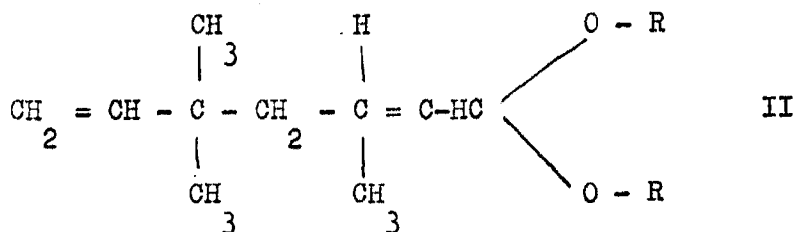
La mejora en el sabor se logra mediante la adición de una cantidad pequeña, pero efectiva de compuestos de sabor similar a la madera, seleccionados del grupo de 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dienal y los acetales derivados del mismo, a los materiales alimenticios a los que se les va a suministrar sabor. Los compuestos, individualmente o en mezcla, producen un sabor a café cuando se agregan en una cantidad pequeña, generalmente en partes por billón, a agua o materiales alimenticios.

El término "cantidad suministradora de sabor", según se utiliza en la presente, es una cantidad que es mayor que aquella que da un sabor perceptible, pero menor que aquella cantidad que afecta adversamente el sabor del producto. El término también incluye, en relación con los concentrados, cantidades tales como son apropiadas a la dilución final y pretendida del concentrado, aun cuando el concentrado mismo contenga una cantidad que excede de las cantidades suministradoras de sabor.

Los compuestos empleados en esta invención son 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dienal y los acetales preparados del mismo, los cuales cuando se agregan a alimentos, particularmente a café, producen un sabor caracterizado por los expertos de café, como similar a la madera. Estos compuestos de sabor similar a la madera se caracterizan por las siguientes fórmulas:



5



10

En donde R es preferiblemente alquilo inferior, particularmente metilo.

15

Por alquilo inferior, se quiere dar a entender particularmente de 1 a 6 carbonos.

20

El 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dienal puede prepararse oxidando 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dienal especialmente con dióxido de selenio. Otros agentes de oxidación son conocidos por aquellos expertos en la técnica. El 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dieno se prepara haciendo reaccionar 1-cloro-3-metil-2-buteno con magnesio en éter, siguiendo el método general de Henne y otros, J.A.C.S. 63, 3474 (1941). El 1-cloro-3-metil-2-buteno se prepara de conformidad con el procedimiento general de Jones y Chorley, J.C.S. 832

25

(1946). Alternativamente, el 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dieno de preparar mediante la reacción de Wurtz utilizando magnesio y cloruro de fenilo (isopreno y ácido clorhídrico) en éter J. Am. Chem. Soc., 76, 5403 (1954).

5 Los compuestos de la fórmula II se preparan mediante la reacción usual para la preparación de acetales por ejemplo haciendo reaccionar el compuesto seleccionado de la fórmula I, con un ortoformiato de trialquilo y alcohol, y un catalizador ácido tal como cloruro de amonio.

10 Son representativos del compuesto con sabor similar a la madera de esta invención, el 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dieno dimetil acetal, el 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dienal y el 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dieno dietil acetal.

15 Los compuestos de las fórmulas I y II son útiles para mejorar el sabor del alimento. Mejoran los materiales alimenticios con sabor a café, en donde se desea, pero se encuentra deficiencia en, un sabor a café regular, generalmente caracterizado por los expertos en café como, "similar a madera" tal como en cafés regulares como el Robustas, café descafeinado, café soluble; y en los alimentos con sabor a café tales como merengues, bebidas, postres y dulces. Un producto comestible es cualquier material alimenticio, bebida, de uso bucal (v.gr. pasta dental) u otros productos destinados a ingerirse o a aplicar-

20

25

se internamente en la boca. También incluidos se encuentran concentrados destinados a la preparación de tales materiales.

5 Los compuestos de las fórmulas I y II, y las mezclas de los mismos dan un sabor a café cuando se agregan al agua o a los materiales alimenticios. Además, de impartir al café un sabor regular similar al café que tiene una característica similar a la madera fuerte, estos compuestos ejercen un efecto de equilibrio en otras características deseables tales como los sabores de crudez, terroso y amantecado, mientras que enmascaran los sabores indeseables de ácido, de vinagre y de caramelo. Los compuestos también ejercen un efecto de mezclado en el sabor global de la mezcla de café soluble. Los compuestos de las fórmulas I y II  
10 pueden agregarse a cualquier café, incluyendo café soluble, café descafeinado, ya sea regular o soluble, y café regular tostado y molido. Los compuestos de las fórmulas I y II pueden también incorporarse con otras fracciones de sabor de café, tanto sintéticas como aquellas obtenidas de café,  
15 y con estos sabores ejercen un efecto de equilibrio mientras que se refuerza el sabor del café similar a la madera.

20 Dependiendo del sabor deseado, los compuestos de las fórmulas I y II, pueden incorporarse en el material alimenticio ya sea sólo, combinados con otros ingredientes  
25

suministradores de sabor, o con portadores. En el suministro de sabor del café soluble, los compuestos de sabor similar a la madera pueden agregarse ya sea a café regular antes de la extracción o al café filtrado antes del secado, o pueden revestirse sobre o mezclarse con el café seco. Ya que se necesita únicamente una cantidad pequeña del sabor y los compuestos aromatizantes, se prefiere incorporarlos en un concentrado o portador comestible antes de la adición al café. El concentrado o portador puede ser líquido, jarabe o sólido dependiendo de su empleo final. Por ejemplo, los compuestos de las fórmulas I y II pueden incorporarse en etanol, propilenglicol; aceites tales como de orujo de algodón, de café o de cacahuete, u otros vehículos comestibles para formar un concentrado para el almacenamiento de envase conveniente y agregarse a los materiales alimenticios. Por ejemplo, el aceite que contiene un compuesto de las fórmulas I y II, o sus mezclas, pueden revestirse sobre el café soluble para mejorar su sabor o, alternativamente, puede incorporarse un aceite que contiene el compuesto suministrador de sabor en extracto y secarse. Los concentrados secos que contienen los compuestos de las fórmulas I y II, o mezclas de los mismos, pueden también prepararse empleando composiciones formadoras de película tales como gomas como goma arábica, pectinas o alginatos, productos de la desintegración del almidón, sis-

temas de fusión de dulces y otros sistemas diluyentes o de estabilización reconocidos en la técnica. Al formar cualquier concentrado, las proporciones de los compuestos de las fórmulas I y II en el mismo no son críticas, con la condición de que se controle el nivel de suministro de sa-  
5 bor para dar un sabor a café mejorado y una distribución uniforme del sabor a través de todo el material alimenticio al que se le va a suministrar sabor.

Son suficientes cantidades pequeñas de los compuestos de las fórmulas I y II para producir una mejora del  
10 sabor de café en los materiales alimenticio. Por ejemplo, en las bebidas de café regular o soluble, digamos de aproximadamente 1 a 1,5% de sólidos de café, los compuestos pueden emplearse para producir un cambio en el aroma y el  
15 sabor de la taza, pero es un cambio que no puede ser descrito como un sabor particular. Alternativamente, pueden emplearse proporciones suficientes que se reconocerán como, "similares a la madera". El nivel de sabor mínimo para los compuestos de esta invención es de aproximadamente 20 p.p.b.  
20 con un evidente sabor similar a la madera a aproximadamente 80 ppb. A 2 ppm, el sabor de los compuestos cambia y se hace aromático y generalmente no deseable para el suministro de sabor del café. En la mayoría de los casos, esto re-  
25 presentaría el límite superior de la cantidad suministradora de sabor que va a emplearse.

El impacto de sabor de los compuestos de las fórmulas I y II y sus mezclas, se ajusta fácilmente variando la concentración de los compuestos suministradores de sabor empleados en el material alimenticio. Se espera que se rá necesario el ajuste dependiendo de los materiales alimenticios particulares a los que se les suministre sabor. Se utiliza una clasificación de jurado inicial por aquellos ordinariamente expertos en la técnica para determinar el nivel de concentración mínimo y apropiado para el material alimenticio particular en el cual se emplea el sabor.

Los compuestos de las fórmulas I y II son particularmente útiles para el equilibrio del sabor natural del café soluble secado por congelación y secado por aspersión de café descafeinado tanto soluble como regular, y del café regular de diversas mezclas o de variedades individuales particularmente aquellos que tienen un contenido de Robusta elevado. Los compuestos suministradores de sabor se prefieren particularmente para impartir un sabor similar a la madera a los cafés precedentes, deficientes parcial o totalmente en ese sabor. Sin embargo, aun a niveles inferiores al nivel mínimo de sabor similar a la madera, se nota un equilibrio de sabor por los catadores expertos. Los compuestos suministradores de sabor de las fórmulas I y II son también particularmente útiles cuando se combinan

con mejoradores o aromas de café naturales, generados en el tallo, en donde se produce una mezcla o uniformización del sabor y aroma del café, y un enmascaramiento de las características indeseables de acidez y de caramelo a menudo asociadas con el café. Se nota una mejora similar para las mezclas de sabores y aromas de café sintéticos y naturales. Además de la aplicación de los compuestos de las fórmulas I y II en los materiales alimenticios, estos agentes suministradores de sabor, pueden también emplearse en sustancias comestibles tales como productos farmacéuticos, en donde se desee una característica de café regular con sabor similar a la madera.

Se ilustran ahora modalidades de la invención, por los siguientes ejemplos:

15

#### EJEMPLOS PREPARATORIOS

##### EJEMPLO I

Se calienta a 50°C. una solución de 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dieno (68 g., 0,5 moles) en etanol (75 ml.). Se agrega una solución de dióxido de selenio (28 g., 0,25 moles) en etanol caliente (45 ml.) durante un período de 15 minutos en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla resultante se calienta a reflujo durante 45 minutos. La solución se enfría y el selenio se separa mediante filtración. El filtrado se concentra y se destila para dar una mezcla de 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dienal y su alcohol correspondien

te (el 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dienol, p.e. 94°C/10 mm.). La mezcla se redestila utilizando una columna de cuerda impulsa husos para dar el 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dienal, p.e. 70°C./13 mm.

5                    Para obtener un rendimiento máximo del aldehído, se trata la mezcla de aldehído y alcohol con dióxido de manganeso activado, para convertir el alcohol al aldehído.

#### EJEMPLO II

10                    Se calientan a reflujo durante 3 horas bajo argón, el 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dienal, (10,9 g., 0,5 moles), ortoformiato de trimetilo (10,6 g., 0,1 moles), alcohol metílico (10 ml.), y cloruro de amonio (0,5 g.). La mezcla se enfría, se filtra, se diluye con agua y se ex-  
15                    trae con éter. La capa etérea se lava con bicarbonato de sodio al 5%, seguido por agua, y se seca sobre sulfato de sodio. La solución etérea se concentra y se destila bajo vacío, para dar 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dieno dimetil acetal.

20                    Cuando el alcohol metílico se substituye por etanol, y el ortoformiato de trimetilo se substituye por ortoformiato de trietilo, se obtiene el 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dieno dietil acetal.

#### EJEMPLO III

25                    Se agitó a temperatura ambiente en un baño de

agua fría, una mezcla de 0,02 moles (3,1 g.) de 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dienal, 0,02 moles de ortoformiato de trimetilo y 0,46 ml. de alcohol etílico, Mediante la adición de 2 gotas de eterato de trifluoruro de boro, la temperatura se elevó a aproximadamente 45°, descendiendo casi inmediatamente a temperatura ambiente, en la cual la mezcla se agitó durante 17 horas. Se agregaron aproximadamente 1,5 g. de carbonato de potasio anhidro, la mezcla se agitó durante 10 minutos más, se filtró y se concentró. La destilación rápida dió una fracción que consiste principalmente del acetal deseado, el cual se purificó mediante destilación adicional para producir 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dienal dietil acetal, p.e. 95-96°C/10 mm.

Cuando se substituyen el ortoformiato de trimetilo y el alcohol metílico por sus homólogos etílicos, se obtiene el 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dienal dimetil acetal, p.e. 71°C./10 mm.

#### EJEMPLO DE SUMINISTRO DE SABOR

##### EJEMPLO IV

Se prepara extracto de café tostado de café tostado mediante técnicas comerciales normales, para obtener un filtrado de 15-50% de sólidos de café solubles. Se agrega suficiente 2,5,5-trimetil-hepta-2,6-dienal para dar un sabor de café natural similar a la madera a 1,35% de sólidos de café en solución acuosa. La mezcla se coloca en

charolas enfriadas y congeladas, en un espesor de menor de 1,25 cm. Se seca después por congelación una mezcla congelada de extracto y aroma en una unidad de secador comercial para producir un café secado por congelación que tiene un sabor similar a la madera mejorado.

5

En lugar de secar por congelación el filtrado mejorado, éste puede en lugar de esto secarse por aspersión. Si se desea, puede emplearse una porción del filtrado para fijar el compuesto de suministro de sabor mediante cualquier procedimiento de secado conocido y mezclarse después con café soluble seco no mejorado.

10

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 12 de Octubre de 1972, bajo el nº 297.103, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

20

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-

25

8.10.73  
C.M.H.

te de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento para preparar un producto comestible que es un material alimenticio, una bebida, un material comestible u otro material previsto para ingestión o aplicación oral interna o un concentrado para la preparación de tal producto, cuyo producto comestible tiene un sabor de café similar a madera por incorporación en dicho producto comestible de un compuesto del grupo de los dienales y acetales de los mismos, caracterizado porque, en una primera etapa, se prepara un compuesto del grupo del 2,5,5-trimetil-hepta-10 -2,6-dienal y los alquil-acetales inferiores del mismo, formando un grupo aldehído es una cadena de trimetil-15 -hapta-dieno y, opcionalmente, formando el alquil-acetal inferior mediante reacción con un alcanol, en una segunda etapa se agrega dicho compuesto suministrador de sabor de dienal o acetal a un café tostado filtrado de 15-50% de sólidos de café para dar un sabor de café 20 natural similar a madera a 1,35% de sólidos de café en solución acuosa, en una tercera etapa se enfría y congela la mezcla de compuesto suministrador de sabor y extracto de café hasta obtener un sólido, y en una 25 cuarta etapa se liofiliza la mezcla congelada de extracto y compuesto suministrador de sabor.

2ª.- Un procedimiento para preparar un producto comestible.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29. MAY 1976

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder.

