



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO 448.339	(10) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION - 28 MAYO 1976		

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 581.451	(32) FECHA 28 Mayo 1975	(33) PAIS U.S.A.
---	----------------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(31) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C; A23L 1/234	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA - - -
--------------------------	--	---

(54) TITULO DE LA INVENCION  "Procedimiento para mejorar el aroma de los productos alimentarios"
--

(71) SOLICITANTE (S)  GENERAL FOODS CORPORATION
---

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  250 North Street, White Plains, U.S.A.
---

(72) INVENTOR (ES)  Henri Jindra y William Patrik Clinton
---

(73) TITULAR (ES)
-------------------

(74) REPRESENTANTE  M. Curell Suñol
---

EX-US-III

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

por VEINTE años

solicitada en España a favor de GENERAL FOODS CORPORATION, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en 250 North Street, White Plains, U.S.A., por "Procedimiento para mejorar el aroma de los productos alimentarios", con prioridad de la solicitud norteamericana 581.451 de fecha 28 Mayo 1975. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La invención se refiere a la preparación y uso de un nuevo alcohol, 8-metilnon-2-in-1-ol y sus derivados de los que se ha descubierto que tienen un sabor ("taste") y un aroma ("flavor") fuertes ("woody") y que son útiles para la mejora de los productos alimentarios. La mejora se logra por medio de la adición de una cantidad pequeña pero eficaz de dichos compuestos al producto alimentario. A los efectos oportunos se señala que en la presente memoria "aroma" se refiere indistintamente, en ciertas ocasiones, al aroma propiamente dicho y al sabor. - - - - -
- 5.
- 10.

La presente invención se refiere a la preparación y uso de 8-metilnon-2-in-1-ol, los correspondientes aldehí-



- dos, ésteres de ácidos orgánicos y al alcohol en que el carbonilo no está conjugado con un doble enlace o anillo aromático y acetales del aldehído que han resultado ser útiles en el campo de la alteración del aroma por mejora de las características aromáticas de una substancia, por modificación del aroma o por ocultación completa o parcial del aroma. Aún más particularmente, la invención se refiere a la incorporación de compuestos de fuerte aroma elegidos del grupo compuesto por 8-metilnon-2-in-1-ol, ésteres de 8-metilnon-2-in-1-ol y ácidos orgánicos alquílicos inferiores tales como fórmico, acético, etc., en los que el grupo carbonilo no está conjugado con un doble enlace o anillo aromático, 8-metilnon-2-inal y sus acetales y sus mezclas en el café para reducir el aroma a caramelo, ácida y agria del café, a la modificación y mejora de las características de recién obtenido, de natural y de mantecoso del café, y a la adición, al producto alimentario, de una fuerte aroma de café normal. Los compuestos empleados son de aplicación particular al café soluble y normal que pueden ser deficientes en cuanto a aroma fuerte. - - - - -
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

En el campo de la mejora del aroma ha sido una práctica general emplear compuestos y composiciones sintéticos y aislados naturalmente para mejorar u ocultar el aroma de los productos alimentarios. De manera general, el aislamiento de aromas simples no permite predecir aromas equivalentes dado que compuestos de estructura muy diferente han resultado producir aproximadamente el mismo carácter aromático mientras que compuestos de estructura similar difie-

- 25.



ren frecuentemente y de forma apreciable por lo que se refiere al aroma o al sabor. Por consiguiente, la identificación de los componentes aromáticos deseables requiere la síntesis y el ensayo de compuestos candidatos individuales hasta que se identifican compuestos que tienen las aromas deseables.

5.

Durante muchos años, los tecnólogos del café han investigado sobre compuestos mejoradores del aroma que produzcan la característica aroma descrita en general por los expertos en café como "fuerte" ("woody"). Recientemente, en la patente US 3.655.397 se han identificado varios 2-nonenales y 2-nonenoles naturales, con aroma fuerte, que tienen este carácter. Durante la investigación de éstos y otros compuestos, los inventores de la presente han descubierto los compuestos preparados y utilizados en esta invención. - - - - -

10.

El objetivo general de esta invención es proporcionar y utilizar compuestos y composiciones que contengan compuestos que mejoren los productos alimentarios aromatizados de café mediante el impartirles un aroma de café normal caracterizado por los expertos como "fuerte". - - - - -

15.

La mejora del aroma se logra por la adición de una cantidad pequeña pero eficaz de compuestos de aroma fuerte al producto alimentario a aromatizar. Los compuestos, individualmente o como mezclas, producen un aroma de café cuando se añaden en muy pequeñas cantidades, de manera general en partes por millar de millones, al agua o a los productos alimentarios. - - - - -

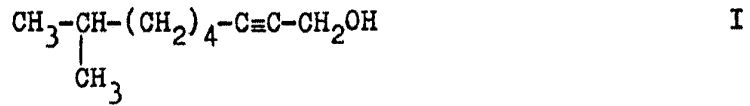
20.

25.

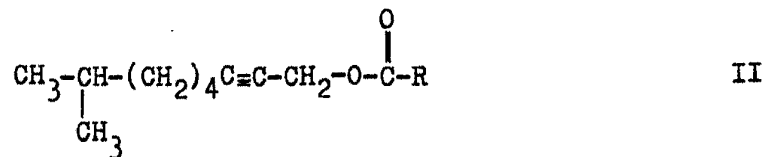


Los compuestos empleados están caracterizados por las siguientes fórmulas: - - - - -

8-metilnon-2-in-1-ol

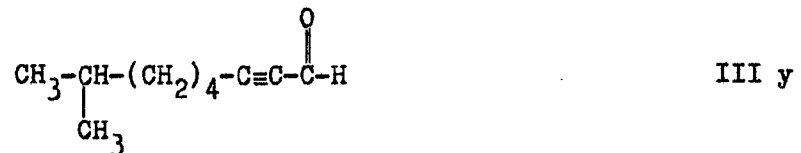


5. ésteres de ácidos orgánicos y el precedente compuesto I

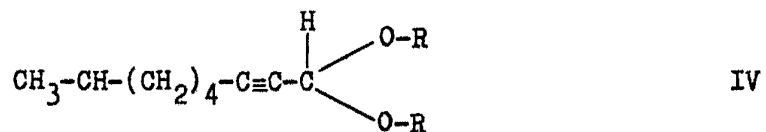


en que R es hidrógeno o alquilo inferior o alquilo inferior sustituido

10. 8-metilnon-2-inal



acetales de 8-metilnon-2-inal



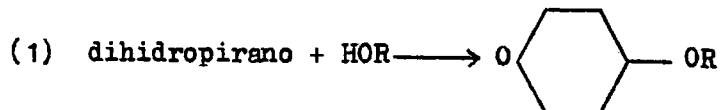
15. en que cada R es alquilo inferior o alquilo inferior sustituido o los grupos R, cuando se toman conjuntamente, son alquilenos inferiores. - - - - -

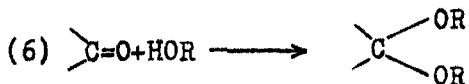
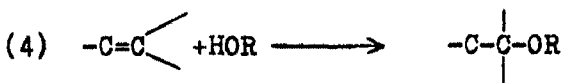
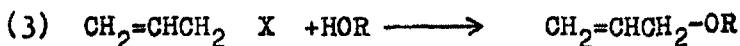


El compuesto de la fórmula I se prepara por procesos que pudieran considerarse conocidos. Más convenientemente, se prepara por escisión de los éteres correspondientes, preferentemente por hidrólisis en ácido o, cuando es aplicable, hidrogenólisis del éter, para obtener el alcohol de la fórmula I. El éter de partida es naturalmente un éter del alcohol de fórmula I preferentemente con un grupo esterificador fácilmente eliminable, por ejemplo grupos tetrahidropiraniilo, bencilo, silanilo y similares que se eliminan fácilmente.

Los éteres se preparan por medio de procesos conocidos. Un método conveniente implica la reacción de prop-1-in-3-ol con un agente alquilizante para añadir el radical 5-metilhexilo, después de esterificación, es decir bloqueo, del grupo hidroxilo alcohólico.

El bloqueo adecuado para proteger el hidroxilo alcohólico implica la formación de éter con grupos fácilmente eliminables, tales como el grupo bencilo, alilo, silanilo, tetrahidropiraniilo y similares. Las reacciones para proporcionar tales grupos bloqueadores vienen ejemplificadas por las siguientes:





5. en que X es usualmente halógeno, por ejemplo bromo o cloro.-

El prop-1-in-3-ol bloqueado o esterificado se hace reaccionar con el agente alquilizante elegido, por ejemplo haluro de 5-metilhexilo, tal como el bromuro o el sulfato correspondiente, después de lo cual se elimina el grupo de bloqueo. Para la eliminación del grupo de bloqueo será suficiente en la mayor parte de los casos la hidrólisis por ácido. Desde luego, el grupo de bloqueo de bencilo puede eliminarse por hidrogenólisis. El grupo alilo se isomeriza y entonces se hidroliza con ácido. - - - - -

15. En una secuencia preferida, se añadió prop-1-in-3-ol a dihidropirano en presencia de ácido clorhídrico para dar éter de prop-1-in-3-iltetrahidropiraniilo. El éter se metaló entonces con un metal alcalino, por ejemplo por reacción con sodamida o amida lítica, y entonces se alquilizó con bromuro de 5-metilhexilo. El producto resultante se hidrolizó con ácido sulfúrico para dar el deseado alcohol 8-metil-non-2-in-1-ol. - - - - -

El aldehído (fórmula II) puede prepararse por oxi



dación del alcohol con agentes oxidantes suaves adecuados. Por ejemplo, la oxidación de 8-metilnon-2-in-1-ol con bióxido de manganeso en éter en reflujo dio 8-metilnon-2-inal. El aldehído se convierte en acetales utilizando catalizadores ácidos apropiados y el alcohol o alcanodiol elegido. - - - -

5.

Son representativos de los compuestos fuertes preparados y utilizados según esta invención el 8-metilnon-2-in-1-ol, 8-metilnon-2-inal y sus acetales, tales como el dimetilacetal y el dietilacetal, el acetato de 8-metilnon-2-in-1-il, el isobutirato de 8-metilnon-2-in-1-il, el fenilacetato de 8-metilnon-2-in-1-il y similares. - - - - -

10.

Los compuestos para las fórmulas I, II, III y IV son útiles para mejorar el aroma de los productos alimentarios. Los compuestos son particularmente útiles para mejorar los productos alimentarios con aroma de café en que se desea un aroma de café normal caracterizada por los expertos en café como "fuerte" pero deficiente -tales como cafés normales del tipo Robustas, café descafeinado, café soluble; y productos alimentarios con aroma de café tales como helados, bebidas, dulces, caramelos y similares. - - - - -

15.

20.

Los compuestos de las fórmulas I-IV y sus mezclas dan aroma de café cuando se añaden a agua o a productos alimentarios. Además de impartir al café un aroma normal similar al café que tiene una fuerte característica, estos compuestos ejercen un efecto de equilibrado de otras características deseables del café tales como las aromas de reciente,

25.



natural y mantecoso al tiempo que ocultan las aromas indeseables de ácido, agrio y acaramelado. Los compuestos también ejercen un efecto de mezcla sobre el aroma general del café soluble. Los compuestos de las fórmulas I a IV pueden añadirse a cualquier café, incluyendo el café soluble, el café descafeinado ya sea normal o soluble y el café normal tostado y molido. Los compuestos de las fórmulas I a IV pueden también incorporarse a otras fracciones de aroma de café, tanto sintéticas como las obtenidas a partir de café y con estas aromas se ejerce un efecto de equilibrado al tiempo que refuerzan la fuerte aroma del café normal. - - - - -

Según el aroma deseada, los compuestos de las fórmulas I a IV pueden incorporarse en el producto alimentario ya sea solos, ya sea combinados con otros ingredientes aromáticos, ya sea con vehículos. Al aromatizar café soluble, los compuestos fuertes pueden añadirse al café normal antes de la extracción, al percolato de café antes del secado o pueden incorporarse o mezclarse con el café seco. Dado que es solamente necesaria una cantidad diminuta de los compuestos aromáticos, se prefiere incorporarlos en un vehículo comestible o concentrado comestible antes de la adición al café. El concentrado o el vehículo pueden ser líquidos, jarabes o sólidos, según su uso final. Por ejemplo, los compuestos de las fórmulas I a IV pueden incorporarse en etanol, propilenglicol; aceites, tales como de semillas de algodón, de café, de cacahuete o similar; u otros vehículos comestibles para formar un concentrado para el envasado, almacenaje y adición convenientes al producto alimentario. Por ejemplo, el aceite



- que contiene un compuesto de las fórmulas I a IV o sus mezclas puede incorporarse en café soluble para mejorar su aroma o, alternativamente, un aceite que contiene el compuesto aromático puede incorporarse en extracto y secarse. También pueden prepararse concentrados secos que contienen los compuestos de las fórmulas I a IV o sus mezclas por empleo de composiciones de formación de película tales como gomas, como la goma arábiga, pectinas, alginatos y similares; los productos de la escisión del almidón tales como Capsul (National Starch), Morex 1918 (Corn Products), Maltrin 10 (Grain Processing) y similares; los sistemas en fusión del tipo garrapiñado y otros sistemas estabilizantes o diluyentes conocidos en la técnica. En la formación de cualquier concentrado, la proporción de los compuestos de las fórmulas I a IV en los mismos no es crítica siempre que el nivel del aromatizante se controle para dar un aroma de café mejorada y una distribución uniforme del concentrado aromático por todo el producto alimentario a aromatizar. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Son suficientes muy pequeñas cantidades de los compuestos de fórmulas I a IV para mejorar el aroma de café en los productos alimentarios. Por ejemplo, en las bebidas de café normal o soluble de, pongamos, unos 1 a 1,5% de sólidos de café, los compuestos pueden emplearse para producir un cambio en el aroma de la taza pero un cambio que no se podrá describir como un aroma particular. Alternativamente, pueden emplearse proporciones suficientes que se reconocerán como "fuertes". El nivel de aroma de umbral para los compuestos preparados y utilizados según esta invención es de
- 20.
- 25.



unas 30 ppm, siendo evidente el aroma fuerte a unas 75 ppm sobre una base en seco de sólidos de café. - - - - -

El impacto del aroma de los compuestos de las fórmulas I a IV y sus mezclas se ajusta fácilmente haciendo variar la concentración de los compuestos aromatizantes empleados en el producto alimentario. Es de prever que serán necesarios ajustes según los productos alimentarios particulares que se aromaticen. La selección inicial por medio de los conocimientos ordinarios en la técnica se utiliza para determinar el umbral y el grado adecuado de fortaleza para el producto alimentario particular en el que se emplea el aroma. -

Los compuestos de fórmulas I a IV son particularmente útiles para equilibrar el aroma natural del café soluble secado por dispersión y secado por congelación, del café descafeinado, tanto soluble como normal y del café normal con varias mezclas o de variedades individuales, particularmente los que tienen un alto contenido de Robusta. Los compuestos aromatizantes se prefieren particularmente para impartir un aroma fuerte a los cafés anteriores deficientes, ya sea total o parcialmente, en este tipo de aroma. Sin embargo, los catadores expertos observan incluso a niveles inferiores por debajo del nivel de umbral de fortaleza una mejora del balance de aroma. Los compuestos aromáticos de las fórmulas I a IV son también particularmente útiles cuando se combinan con aromas o mejoradores del café natural generados con vapor en que se produce una mezcla o uniformización del aroma y del sabor del café y una ocultación de las indeseables



5. características de agrio y de caramelo asociadas frecuentemente con el café. Se observa una mejora similar para las mezclas de aromas y sabores de cafés sintéticas y naturales. Además de la aplicación de los compuestos de fórmulas I y IV en productos alimentarios, estos agentes aromatizantes pueden también emplearse en sustancias comestibles, tales como fármacos en que se desea una fuerte característica de café normal. - - - - -

10. La invención se ilustra ahora por medio de los siguientes ejemplos, que no la limitan: - - - - -

EJEMPLO I

8-metilnon-2-in-1-ol

15. Se añadieron 168 g (3 moles) de prop-1-inol con agitación a una mezcla de 269 g (3,2 moles) de dihidropirano anhidro y 0,5 ml de ácido clorhídrico concentrado. La reacción es exotérmica y la temperatura se mantiene a 60°C por refrigeración externa cuando la adición está acabada, la mezcla se mantiene adicionalmente con agitación durante 1 hora después de lo cual se lava con carbonato sódico diluido.

20. La destilación proporcionó 372 g (89%) de éter de prop-1-inil-tetrahidropiranilo, p.e. 65-6°C/10 mm. - - - - -

25. Se añadieron 70 g (0,5 moles) de éter de prop-1-in-3-iltetrahidropiranilo en 200 ml de sulfóxido de dimetilo con agitación a una disolución de 11,5 g (0,5 moles) de amida lítica en 200 ml de sulfóxido de dimetilo. La agitación



prosiguió durante 1 hora y se añadieron 89 g (0,5 mol) de bromuro de 5 metilhexilo en 45 min. La refrigeración externa era necesaria para mantener la temperatura a 30°C. Después de 3 horas, la mezcla se vertió en 1 litro de hielo-agua. La mezcla se extrajo con éter de petróleo y la fase orgánica se lavó con ácido sulfúrico al 10% y entonces con agua. La disolución se secó sobre sulfato magnésico concentrado y se destiló a 100-103°C/0,01 mm para dar 82,6 (70%) de éter de 8-me  
 5. tilnon-2-in-1-iltetrahidropiraniilo. - - - - -

10. Una mezcla de 13 g (0,5 mol) de éter de 8-metil-  
 non-2-iniltetrahidropiraniilo y 250 ml de ácido sulfúrico al  
 10% se calentó a 90°C durante 1/2 hora. La destilación al va  
 por dio 800 ml de destilado que, por extracción con éter de  
 15. petróleo, lavado con agua, secado sobre sulfato magnésico y  
 concentración, dio por destilación al vacío 7,6 g (90%) de  
 8-metilnon-2-in-1-ol, p.e. 67-8°C/0,01 mm. - - - - -

RMN: 0,8 (3H,s), 0,92 (3H,s), 1,32 (7H,m); 2,16 (2H,m),  
 4,18 (2H,s), 4,33 (1H,s) δ ppm;

IR : 3320 y 2220 cm<sup>-1</sup>;

20. SM : m/e : 43 (100), 41 (87,5), 55 (76), 67 (53,6), 93  
 (38), 121 (8,4), 123 (7,8), 111 (4,7).

EJEMPLO II

8-metilnon-2-inal

Se añadieron 5 g (0,033 mol) de 8-metilnon-2-in-1-ol



28 MAYO

5. a una mezcla agitada vigorosamente de 50 g (0,57 mol) de bióxido de manganeso en 500 ml de éter (enfriado en hielo-agua). Después de 1 hora se sacó el baño de hielo y la mezcla se agitó durante 5 horas. El bióxido de manganeso se filtró y el éter se destiló. El residuo se purificó por destilación al vacío para dar 8-metilnon-2-inal. - - - - -

EJEMPLO III

1,1-dimetoxi-8-metilnon-2-inal

10. Se destilaron 1 g (0,007 mol) de 8-metilnon-2-inal, 10 g (0,1 mol) de ortoformato de trimetrilo y 0,2 g de ácido paratoluensulfúrico. Se recogieron formato de metilo y alcohol metílico. La mezcla de reacción se diluyó con 15 ml de agua y se extrajo con éter. La disolución en éter se lavó con bicarbonato sódico al 5% y luego con agua. El extracto de éter
15. se secó sobre sulfato sódico, se concentró y se destiló bajo vacío para dar 1,1-dimetoxi-8-metilnon-2-inal. - - - - -

EJEMPLO IV

2-(7-metiloct-1-inal)dioxolano

20. Se destilaron 2 g (0,014 mol) de 8-metilnon-2-inal, 3 g (0,02 mol) de ortoformato de trietilo, 2,5 g (0,04 mol) de etilenglicol y 0,1 g de cloruro amónico. Se recogieron formato de etilo y alcohol etílico. La mezcla de reacción se diluyó con 20 ml de agua y se extrajo con éter. El extracto en éter se lavó con bicarbonato sódico al 5% y



entonces con agua. El extracto en éter se secó sobre sulfato sódico, se concentró y se destiló bajo vacío para dar 2-(7-metiloct-1-inil)dioxolano. - - - - -

EJEMPLO V

- 5. Se preparó extracto de café tostado a partir de café, tostado por técnicas comerciales normales, para obtener un percolato de 15-50% de sólidos solubles de café. Se añadió suficiente 8-metilnon-2-in-1-ol para dar una fuerte aroma de café natural a un contenido de sólidos de café de 1,2% en disolución acuosa. La mezcla se coloca en cubetas refrigeradas y se congela hasta un espesor inferior a media pulgada (aprox., 12,5 ml). Entonces se seca por congelación una mezcla congelada de extracto y aroma en una unidad comercial de secado para producir un café secado por congelación que tiene mejor aroma natural. - - - - -
- 10.
- 15.

En vez de secar por congelación el percolato mejorado puede, por el contrario, secarse por aspersion. Si se desea, puede emplearse una porción del percolato para fijar el compuesto aromático por cualquier proceso conocido de secado y entonces mezclarlo con café soluble seco no mejorado.

- 20.

EJEMPLO VI

- 25. A 8 onzas (aprox., 225 g) de agua hirviente se le añaden 2,84 g de café soluble para dar una disolución de 1,2% de sólidos. A esta disolución se le añaden porciones de una disolución al 1% en peso de 8-metil-non-2-in-1-ol en esta

III

nol hasta que se determina un grado de aroma y una intensidad de aroma de umbral. Se añaden porciones de 1, 5, 20, 25 y 30 microlitros de la disolución al 1% a tazas de 8 onzas (aprox., 225 g) de IMH. El aroma de umbral resulta evidente a dos catadores expertos a 30 ppm (10 microlitros de disolución al 1%) siendo evidente un aroma fuerte a 75 ppm. - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

10.

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Procedimiento para mejorar el aroma de los productos alimentarios, caracterizado porque comprende mezclar íntimamente con los mismos, a un nivel de por lo menos unas 35 ppm, un compuesto elegido del grupo formado por 8-metilnon-2-in-1-ol, ésteres de ácido orgánico del mismo, 8-metilnon-2-inal y acetales de 8-metilnon-2-inal. - - - - -

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto alimentario se elige del grupo formado por café, café descafeinado y café tostado y, en su caso, es soluble. - - - - -

20.

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el producto alimentario es deficiente en aroma fuerte y el compuesto es 8-metilnon-2-in-1-ol. - - - - -

III

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, caracterizado porque el nivel de  
compuesto añadido es de por lo menos unas 75 ppm. - - - - -

5. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, caracterizado porque se prepara ex-  
tracto de café tostado a partir de café tostado, para obte-  
ner un percolato al 15-50% de sólidos solubles de café; se  
añade suficiente 8-metilnon-2-in-1-ol para dar una fuerte  
aroma de café natural, a un contenido de sólidos de café de  
10. 1,2% en disolución acuosa; se coloca la mezcla en cubetas  
refrigeradas y se congela; y luego se seca por congelación  
o aspersion la mezcla congelada de extracto y aroma para  
producir café secado. - - - - -

15. 6.- "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR EL AROMA DE LOS  
PRODUCTOS ALIMENTARIOS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la  
presente memoria que consta de dieciseis hojas foliadas y  
mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 28 MAY 1976  
P.A. M. CURELL SUÑOL



mcm.