

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 035 684 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
21.09.83

(51)

Int. Cl.³: **A 24 B 15/24, A 24 B 15/30**

(21)

Anmeldenummer: **81101286.3**

(22)

Anmeldetag: **23.02.81**

(54)

Verfahren zur Herstellung von Aromastoffen.

(30)

Priorität: **08.03.80 DE 3009032**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.09.81 Patentblatt 81/37

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.09.83 Patentblatt 83/38

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH FR GB LI NL SE

(56)

Entgegenhaltungen:
GB-A-2 020 538
US-A-2 586 701
„Acat Chemical Scandinavica“, B. B33, 1979,
Teil II, Series B Denmark, Finland, Norway & Swe-
den Inger *et al.*: „Tobacco chemistry. 48. Syn-
thesis of tobacco labdanoids by sensitized pho-
toxygenation of (12E)-abienol“.

(73)

Patentinhaber: **B.A.T. Cigaretten-Fabriken GmbH,**
Alsterufer 4, D-2000 Hamburg 36 (DE)

(72)

Erfinder: **Brümmer, Ursula, Neuer Luruper Weg 33,**
D-2083 Halstenbek (DE)
Erfinder: **Heeman, Volker, Klosterbergenstrasse 24,**
D-2057 Reinbek (DE)

(74)

Vertreter: **Glawe, Delfs, Moll & Partner Patentanwälte,**
Rothenbaumchaussee 58 Postfach 2570,
D-2000 Hamburg 13 (DE)

EP 0 035 684 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Verfahren zu Herstellung von Aromastoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aromastoffen durch UV-Bestrahlung eines alkoholischen, Diterpene enthaltenden Extrakts, der aus dem Oberflächenharz von frischen Tabakpflanzen bzw. deren Teilen oder aus dem von Tabakblüten stammenden Gumerhalten wurde, in Gegenwart von Sauerstoff.

Es ist bekannt, dass das Oberflächenharz von frischen Tabakpflanzen Diterpene, insbesondere Duvane, enthält, die als Raucharomaprecursoren das Tabakaroma beeinflussen. Es sind zahlreiche Verfahren bekannt, diese Diterpene aus dem Oberflächenharz zu isolieren, wobei insbesondere ebenfalls in Harz vorhandene unerwünschte Lipide abgetrennt werden. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise aus der DE-A Nr. 2918920 bekannt.

Die dabei erhaltene Diterpenfraktion wird nach Isolierung und Reinigung fertigkonfektioniertem Tabak zugesetzt.

Die Eigenschaften von aus Tabakpflanzen isolierten Diterpenen als Raucharomaprecursoren hat in der Vergangenheit mehrere Arbeitsgruppen veranlasst, sich mit der Aufklärung der chemischen Struktur der Diterpene und ihren chemischen Reaktionen, insbesondere hinsichtlich ihrer photoreaktionen mit Singulett-Sauerstoff, zu befassen, vgl. „Acta Chemica Scandinavica“, 1979, S. 437-442. Bei diesen Untersuchungen wurde die Photooxydation in Gegenwart von Sensibilisatoren, z.B. Bengalrosa, durchgeführt.

Es wurde nun gefunden, dass man aus einer Diterpenfraktion der oben genannten Art ein erheblich verbessertes Tabakaroma erhalten kann, wenn man den alkoholischen Diterpenextrakt in Abwesenheit von Sensibilisatoren bestrahlt, d.h. einer Photooxydation unterwirft. Infolge der Abwesenheit von Sensibilisatoren erfolgt die Photooxydation der Diterpene nicht mehr durch Singulett-Sauerstoff, sondern vielmehr nach einem üblichen Radikalmechanismus. Demgemäss weisen die erfindungsgemäss erhaltenen Aromastoffe, wie eine erste Analyse ergeben hat, Produkte mit zahlreichen freien Carboxylgruppen bei im übrigen unbekannter Konstitution auf.

Die mit dem erfindungsgemäss behandelten Diterpenextrakt erreichten Geschmacksverbesserungen im Aroma des mit dem bestrahlten Extrakt erhaltenen Tabaks sind überraschend, da man unter den Verfahrensbedingungen eine erheblich stärkere Zerstörung der Aromastoffe als bei der Photooxydation mit Singulett-Sauerstoff annehmen musste.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der alkoholischen Diterpenfraktion dienen Nicotinia-Arten, wie *N. tomentosiformis*, *glutinosa* oder *sylvestris* oder bekannte Tabakhybride sowie Tabakpflanzen aus üblichen Tabakkulturen. Dabei können insbesondere solche Tabakarten verwendet werden, die an sich als Rauchtobak ungeeignet sind, jedoch grosse Mengen an Oberflächenharz bilden. Die im übrigen ungeeigneten Tabakpflan-

zen können dann nach Abtrennung der Diterpene verworfen werden. Weiterhin können zur Herstellung der Diterpenfraktion Tabakblüten eingesetzt werden.

Als Lösungsmittel für die zu bestrahlende Diterpenfraktion können niedere Alkohole, insbesondere Methanol und Äthanol, eingesetzt werden. Die bestrahlten Extrakte können, ggf. nach vorheriger Konzentrierung, direkt auf fertigkonfektionierten Tabak, z.B. durch Sprühen, aufgegeben werden.

Vorzugsweise erfolgt die Photooxydation, indem man einen Luft- bzw. Sauerstoffstrom durch den Extrakt leitet und diesen gleichzeitig mit einer geeigneten UV-Quelle, die eine Wellenlänge von 220-580 nm liefert, bestrahlt.

Für die Bestrahlung können übliche UV-Lampen, zP. Hochdruck-Quecksilberdampflampen oder dergl. verwendet werden.

Die Photooxydation gemäss der Erfindung kann bei Raumtemperatur erfolgen, es sind jedoch auch andere Temperaturen möglich, z.B. Temperaturen zwischen -20° C und dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels.

Die Dauer der Bestrahlung richtet sich nach der Grösse des Bestrahlungsansatzes, der jeweiligen Art der Diterpene, die in Abhängigkeit von den Tabakpflanzen schwanken kann, und der Leistung der UV-Quelle. Sie beträgt im allgemeinen 1 h bis 10 d, insbesondere 6-24 h.

Gemäss einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird der bestrahlte Extrakt vor der Aufgabe auf den Tabak fraktioniert. Hierdurch können unerwünschte Nebenprodukte, z.B. sehr flüchtige Bestandteile und Polymere, die das Aroma nachteilig beeinflussen oder nichts zu seiner Verbesserung beitragen können, abgetrennt werden.

Die vorgenannte Fraktionierung kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Eine geeignete Methode ist die Säulenchromatographie, z.B. an Kieselgel. Hierzu wird die bestrahlte Lösung eingengt und auf eine Kieselgelsäule gegeben. Anschliessend wird mit verschiedenen Lösungsmitteln mit steigender Polarität eluiert. Als erstes Eluierungsmittel kann z.B. Hexan verwendet werden; dieses Eluat, das unpolare Kohlenwasserstoffe enthält, wird verworfen. Anschliessend wird mit Ether eluiert; dieses Eluat wird gesammelt. Schliesslich können durch Eluierung mit Methanol, dem ggf. eine geringe Menge, z.B. $\leq 1\%$ Essigsäure zugesetzt wurde, die während der Bestrahlung gebildeten wertvollen Carbonsäuren isoliert und gesammelt werden. Die Äther- und Methanoleluate werden anschliessend im Vakuum eingengt; der Rückstand kann in einem anderen Lösungsmittel aufgenommen und anschliessend auf den Tabak aufgegeben werden.

Ein weiteres Fraktionierungsverfahren ist die Destillation. Bereits die Einengung des Methanolextraktes bei Raumtemperatur im Vakuum führt zu einer Entfernung unerwünschter leicht siedender

Bestandteile. Der Rückstand kann anschliessend einer Hochvakuumdestillation unterworfen werden, wobei in einem typischen Fall das Destillat gesammelt und als Aromastoff verwendet wird, das bei 0,02 Torr bis zu einer Temperatur von 100° C übergeht.

Schliesslich kann man den nach der Entfernung des Methanols erhaltenen Rückstand auch einer Wasserdampfdestillation unterwerfen, wobei die wasserdampfgefährlichen Produkte gesammelt und als Aromastoffe eingesetzt werden.

Das Verfahren der Erfindung wird im folgenden anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Herstellung einer alkoholischen Diterpenfraktion

Teile von frischen grünen Tabakpflanzen, nämlich Stengel, Blüten und Blätter, werden 2 × 30 s lang mit Methylenchlorid in einer Menge von 1 l/kg Tabakteile gewaschen. Die anschliessende Abtrennung der Diterpene von Begleitstoffen aus der Methylenchloridfraktion erfolgt in üblicher Weise durch Chromatographie an Kieselgel oder durch Phasenverteilung.

Die so erhaltene Diterpenfraktion wird so mit Methanol versetzt, dass eine Lösung mit einer Konzentration von 1-100 g Feststoff/l Methanol erhalten wird.

Photooxidation

300 ml eines vorstehend erhaltenen Extrakts werden in einem 500-ml-Reaktor gegeben und bei Raumtemperatur unter Rühren mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Philips-Hochdruckbrenner HPK 125) 10 h lang bestrahlt, wobei man durch die Lösung einen ständigen Strom von Syntheseluft durchperlen lässt.

Fraktionierung des bestrahlten Extraktes

Der vorstehend erhaltene bestrahlte Extrakt wird auf ein geringes Volumen eingeeengt und auf eine mit Kieselgel beschickte Säule (Abmessungen: 2,5 × 50 cm) gegeben. Anschliessend wird die Säule mit Hexan eluiert; die erhaltene Hexanfraktion wird verworfen. Danach wird die Säule mit Äther und schliesslich mit Methanol, dem 1% Essigsäure zugesetzt ist, eluiert. Die hier erhaltenen Eluate werden gesammelt und bei Raumtemperatur im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in Äthanol aufgenommen und auf fertigkonfektionierten Tabak gesprüht; das Lösungsmittel lässt man verdunsten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aromastoffen durch UV-Bestrahlung eines alkoholischen, Diterpene enthaltenden Extrakts, der aus dem Oberflächenharz von frischen Tabakpflanzen bzw. deren Teilen oder aus dem von Tabakblüten stammenden Gum erhalten wurde, in Gegenwart von Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, dass man den Extrakt in Abwesenheit von Sensibilisatoren bestrahlt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Bestrahlung bei einer Wellenlänge von 220-580 nm vornimmt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Bestrahlung bei Raumtemperatur vornimmt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man den Extrakt 1 h bis 10 d, insbesondere 6-24 h, bestrahlt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass man den bestrahlten Extrakt auf fertigkonfektionierten Tabak aufgibt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man den bestrahlten Extrakt vor der Aufgabe auf den Tabak fraktioniert.

Claims

1. Process for the preparation of aroma substances by UV irradiation of an alcoholic extract which contains diterpenes and has been obtained from the surface resin of fresh tobacco plants or parts thereof or from the gum originating from tobacco flowers, in the presence of oxygen, characterized in that the extract is irradiated in the absence of sensitizers.

2. Process according to claim 1, characterized in that the irradiation is carried out at a wavelength of 220-580 nm.

3. Process according to claim 1 or 2, characterized in that the irradiation is carried out at room temperature.

4. Process according to one of claims 1 to 3, characterized in that the extract is irradiated for 1 h to 10 d and in particular for 6 to 24 h.

5. Process according to one of claims 1 to 4, characterized in that the irradiated extract is applied to conditioned tobacco.

6. Process according to one of claims 1 to 5, characterized in that the irradiated extract is fractionated before it is applied to the tobacco.

Revendications

1. Procédé de fabrication de substances aromatiques par traitement par les radiations ultraviolettes, en présence d'oxygène, d'un extrait alcoolique contenant des diterpènes et qui a été obtenu à partir de la résine superficielle de plantes de tabac fraîches ou de parties de celles-ci, ou à partir de la gomme provenant de fleurs de tabac, caractérisé en ce qu'on irradie l'extrait en l'absence de sensibilisateurs.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on procède à l'irradiation à une longueur d'onde de 220 à 580 nm.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on procède à l'irradiation à la température ambiante.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on irradie l'extrait pendant une période de 1 h à 10 d, en particulier de 6 à 24 h.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on applique l'extrait sur du tabac fini.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

4

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on soumet l'extrait irradié à un fractionnement avant de l'appliquer sur le tabac.