

①②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 81101285.5

⑤① Int. Cl.³: **A 24 B 15/24**
A 24 B 15/30

②② Anmeldetag: 23.02.81

③① Priorität: 08.03.80 DE 3009031

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.09.81 Patentblatt 81/37

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH FR GB LI NL SE

⑦① Anmelder: 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)

⑦② Erfinder: Heeman, Volker
Klosterbergenstrasse 24
D-2057 Reinbek(DE)

⑦④ Vertreter: Glawe, Richard, Dr. Dipl.-Ing. et al,
Glawe, Delfs, Moll & Partner Rothenbaumchaussee 58
D-2000 Hamburg 13(DE)

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Aromastoffen II.

⑤⑦ Aromastoffe für Tabak mit verbesserten Aromaeigenschaften werden erhalten, indem man einen aus frischen Tabakpflanzen gewonnenen, Carotenoide enthaltenden alkoholischen Extrakt, aus dem die Diterpenkomponenten entfernt wurden, und/oder andere Xanthophyll-haltige Pflanzenextrakte herstellt und diese Extrakte in alkoholischer Lösung unter UV-Bestrahlung mit Sauerstoff oxidiert.

EP 0 035 683 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aromastoffen, die als aromatisierende Tabakadditive eingesetzt werden können.

5 Es ist bekannt, daß frische Tabakpflanzen verschiedene Naturstoffe enthalten, die als Raucharomaprecursoren das Tabakaroma beeinflussen. So enthält das Oberflächenharz frischer Tabakpflanzen, das durch kurzzeitiges "Waschen" der Pflanzen gewonnen werden kann, die als Precursoren
10 wertvollen Diterpene , insbesondere Duvane. Die Abtrennung dieser Diterpene ist aus der DE-OS 29 18 920 bekannt. Die danach erhaltenen Diterpen-Fraktionen können nach Isolierung und Reinigung fertigkonfektioniertem Tabak zugesetzt werden.

15

Es treten
in den Tabakpflanzen selbst noch Carotenoide auf, die ebenfalls Aromaprecursoren darstellen. Die Isolierung dieser
20 Carotenoide in Form alkoholischer Extrakte ist ebenfalls bekannt.

Es wurde nun gefunden, daß man diese Carotenoidé durch
25 geeignete Maßnahmen modifizieren kann, so daß man Aromaprecursoren bzw. Aromastoffe erhalten kann, die den Rauchgeschmack des Tabaks besonders vorteilhaft beeinflussen.

30 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man aus grünen Tabakpflanzen oder Teilen derselben einen an sich bekannten alkoholischen, Carotenoide enthaltenden Extrakt herstellt, aus dem Chlorophyll sowie ggf. die auf der Oberfläche der Tabakpflanzen vorhandenen wachsartigen

Diterpen-Komponenten entfernt sind, und diesen Extrakt und/oder andere Xanthophyllhaltige Pflanzenextrakte in alkoholischer Lösung unter UV-Bestrahlung mit Sauerstoff oxidiert.

5

Als Ausgangsmaterial für das Verfahren der Erfindung kommen insbesondere grüne Tabakpflanzen in Frage, deren Oberflächenharz, z.B. durch Waschung mit Methylenchlorid, entfernt wurde. Es können jedoch auch Pflanzen verwendet werden, die das Oberflächenharz noch enthalten, denn u.U. können auch die im Oberflächenharz erhaltenen Diterpene während der erfindungsgemäßen Behandlung in wertvolle Aromaprecursoren bzw. Aromastoffe umgewandelt werden. Weiterhin können auch Xanthophyll-reiche Extrakte anderer Pflanzen eingesetzt werden, z.B. handelsübliches Xanthophyll, das meist in Pastenform im Handel erhältlich ist.

20

Gemäß dem Verfahren der Erfindung nimmt man die Bestrahlung vorzugsweise bei einer Wellenlänge von 220-580 nm vor.

25

Die Bestrahlung erfolgt gewöhnlich bei Raumtemperatur; es sind jedoch auch andere Temperaturen möglich, z.B. Temperaturen zwischen -20° C und dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels.

30

Die Dauer der Bestrahlung richtet sich nach der Größe des Bestrahlungsansatzes, der jeweiligen Art der Carotenoide, die in Abhängigkeit von den Tabakpflanzen schwanken kann, und der Leistung der UV-Quelle. Die Bestrahlungsdauer beträgt im allgemeinen eine Stunde bis 10 Tage, insbesondere 6-24 Stunden.

35

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung erfolgt die Bestrahlung in Gegenwart von Sensibilisatoren. Zwar sind aus dem Oberflächenharz isolierte Diterpenfraktionen zur Aufklärung der che-

5 mischen Struktur bereits in Gegenwart von Sauerstoff und Sensibilisatoren, d.h. mit Singulett-Sauerstoff, bestrahlt worden, vgl. Acta Chemica Scandinavica 1979, S. 437-442; es konnte jedoch nicht erwartet werden, daß sich bei einer entsprechenden Behandlung von Carotenoiden Aromaprecursoren bzw. Aromastoffe mit besonders vorteilhaften Eigenschaften erhalten lassen.

10 Für die Durchführung des Verfahrens sind alle in der Photochemie üblichen geeigneten Sensibilisatoren verwendbar, insbesondere Bengalrosa.

15 Besonders vorteilhafte Aromaprecursoren bzw. Aromastoffe werden jedoch erhalten, wenn man die Bestrahlung in Abwesenheit der vorgenannten Sensibilisatoren vornimmt. Die Photooxidation erfolgt dann nicht mehr durch Singulett-Sauerstoff, sondern vielmehr nach einem üblichen Radikalmechanismus. Demgemäß weisen die erfindungsgemäß erhaltenen Aromastoffe Produkte mit zahlreichen Carboxyl- und Carbonylgruppen bei im übrigen unbekannter Konstitution auf, unter
20 anderem Ketocarbonsäuren sowie (meist lactonisierte) Hydroxycarbonsäuren. Die gemäß dieser Verfahrensvariante erreichte Verbesserung der Eigenschaften der Aromaprecursoren bzw. Aromastoffe ist überraschend, da man unter
25 diesen Verfahrensbedingungen eine erheblich stärkere Zerstörung der Aromastoffe erwarten mußte.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der oben genannten Carotenoide können insbesondere Nicotinia-Arten wie N.
10 tomentosiformis, glutinosa oder sylvestris oder bekannte Tabak-Hybride sowie Tabakpflanzen aus üblichen Tabakulturen eingesetzt werden. Dabei können insbesondere auch solche Tabakarten verwendet werden, die an sich als Rauchtobak ungeeignet sind.

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

Es hat sich jedoch als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn man die bestrahlten Extrakte vor der Aufgabe auf den Tabak fraktioniert. Zweck dieser Fraktionierung ist die Abtrennung unerwünschter Produkte mit einem niedrigen Siedepunkt sowie polymerer Produkte, die das Tabakaroma nachteilig beeinflussen oder nichts zu seiner Verbesserung beitragen können. Für die Fraktionierung können verschiedene Verfahren herangezogen werden.

Eine erste Möglichkeit der Fraktionierung ist die Säulenchromatographie, z.B. an Kieselgel. Dabei wird der bestrahlte Extrakt konzentriert; die eingeeengte Lösung wird auf eine Kieselgel-Säule aufgegeben. Anschließend wird mit verschiedenen Lösungsmitteln mit ansteigender Polarität eluiert. Als erstes Eluierungsmittel kann z.B. Hexan eingesetzt werden; das Eluat enthält Kohlenwasserstoffe, die verworfen werden können. Anschließend wird mit Ether eluiert; diese Fraktion enthält überwiegend wertvolle Lactone, erhalten aus bei der Photooxidation der Carotenoide gebildeten Hydroxycarbonsäuren, sowie Ketone und Aldehyde. Schließlich können noch mit polaren Lösungsmitteln, z.B. Methanol, dem $\leq 1\%$ Essigsäure zugesetzt ist, wertvolle Carbonsäuren, insbesondere Ketocarbonsäuren, isoliert werden. In der Säule zurück bleiben Polymere sowie ggf. hochpolare Verbindungen.

Als weiteres Fraktionierungsverfahren eignet sich die Destillation. Bereits das Abdestillieren von Methanol aus dem bestrahlten Extrakt bei Raumtemperatur im Vakuum führt zu

einer Entfernung unerwünschter, leicht flüchtiger Bestandteile. Daran kann sich eine Hochvakuumdestillation anschließen, wobei bevorzugt die Fraktionen gesammelt werden, die bei 0,02 Torr bei Temperaturen von bis zu 100° C übergehen.

Eine weitere geeignete Fraktionierungsmethode ist die Wasserdampfdestillation, wobei die mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile gesammelt werden.

Das Verfahren der Erfindung erfolgt vorzugsweise in der Weise, daß man einen Luft- bzw. Sauerstoffstrom durch den Extrakt leitet und diesen gleichzeitig mit einer UV-Quelle, die eine Wellenlänge von 220-580 nm liefert, bestrahlt. Für die Bestrahlung eignen sich übliche UV-Lampen, z.B. Hochdruck-Quecksilberlampen oder dergleichen.

Das Verfahren der Erfindung wird im folgenden anhand von bevorzugten Ausführungsbeispielen näher erläutert,

Beispiel 1

Herstellung einer alkoholischen Carotenoid-Fraktion: Teile von frischen grünen Tabakpflanzen, nämlich Stengel und Blätter, werden zur Entfernung des Diterpen-reichen Oberflächenharzes 2 x 30 Sekunden lang mit Methylenchlorid in einer Menge von 1 l/kg Tabakteilen gewaschen.

Die so erhaltenen Pflanzenteile werden in Methanol homogenisiert. Das Homogenisat wird zentrifugiert, das Zentrifugat wird mit KOH-Lösung (KOH-Gehalt 15%, bezogen auf Tabakfrischgewicht) versetzt; man läßt es über Nacht bei Raumtemperatur zur Zerstörung des Chlorophylls stehen. Anschließend wird die Lösung mit einer gesättigten Natrium-

chloridlösung versetzt mit Petrolether/Ether (1:1) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird bei Raumtemperatur im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in Methanol aufgenommen, wobei man eine Konzentration von 1-50 g Feststoff/l Methanol einstellt.

Photooxidation

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

15 Fraktionierung

Der vorstehend erhaltene bestrahlte Extrakt wird eingeeengt und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Die Säule wird zunächst mit Hexan eluiert; das Eluat, das überwiegend Kohlenwasserstoffe enthält, wird verworfen. Anschließend wird mit Ether eluiert; diese Fraktion enthält u.a. wertvolle Lactone, Ketone und Aldehyde und wird gesammelt. Ergibt die Analyse des Extrakts, daß dieser auch reich an freien Carbonsäuren und Ketocarbonsäuren ist, kann anschließend noch mit Methanol, dem $\leq 1\%$ Essigsäure zugesetzt ist, eluiert werden.

Die gesammelten Eluate werden bei Raumtemperatur im Vakuum eingedampft, in Ethanol aufgenommen und anschließend auf fertigkonfektionierten Tabak gesprüht.

30

Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, wobei man jedoch in der Photooxidationsstufe ca. 10 mg Bengalrosa zusetzt. Der von Methanol befreite Reaktionsansatz wird einer

Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat mit NaCl gesättigt und mit Diethylether ausgeschüttelt. Der von Ether befreite Extrakt wird auf fertigkonfektionierten Tabak aufgebracht.

5

Beispiel 3

Eine handelsübliche Xanthophyll-Paste wird in Methanol gelöst (Xanthophyll-Konzentration 1-50 g/l). Bestrahlung und Aufarbeitung erfolgen wie in Beispiel 1.

10

B.A.T. Cigaretten-Fabriken
GmbH, Hamburg

Verfahren zur Herstellung
von Aromastoffen II

RICHARD GLAWE
DR.-ING.

WALTER MOLL
DIPL.-PHYS. DR. RER. NAT.
ÖFF. BEST. DOLMETSCHER

KLAUS DELFS
DIPL.-ING.

ULRICH MENGDEHL
DIPL.-CHEM. DR. RER. NAT.
HEINRICH NIEBUHR
DIPL.-PHYS. DR. PHIL. HABIL.

8000 MÜNCHEN 26
POSTFACH 37
LIEBHERRSTR. 20
TEL. (089) 22 65 48
TELEX 52 25 05 SPEZ

2000 HAMBURG 13
POSTFACH 25 70
ROTHENBAUM-
CHAUSSÉE 58
TEL. (040) 4 10 20 08
TELEX 21 29 21 SPEZ

HAMBURG

p 9936/81 EU
M/ad-ab

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aromastoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man aus grünen Tabakpflanzen oder Teilen derselben einen an sich bekannten alkoholischen Carotenoide enthaltenden Extrakt herstellt, aus dem
5 Chlorophyll sowie ggf. die auf der Oberfläche der Tabakpflanzen vorhandenen wachsartigen Diterpen-Komponenten entfernt sind, und diesen Extrakt und/oder andere Xanthophyll-haltige Pflanzenextrakte in alkoholischer Lösung unter UV-Bestrahlung mit Sauerstoff oxidiert.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bestrahlung bei einer Wellenlänge von 220-580 nm vornimmt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bestrahlung bei Raumtemperatur vornimmt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß man den Extrakt eine Stunde bis 10
20 Tage, insbesondere 10-24 Stunden, bestrahlt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung in Gegenwart von Sensibilisatoren erfolgt.

5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung in Abwesenheit von Sensibilatoren erfolgt.

10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß man den bestrahlten Extrakt auf fertig-konfektionierten Tabak aufgibt.

15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß man den bestrahlten Extrakt vor der Aufgabe auf den Tabak fraktioniert.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0035683

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 1285

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	GB - A - 1 316 172 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) * Ansprüche 1-9 * & DE - A - 2 114 086 --	1,7	A 24 B 15/24 15/30
	FR - A - 1 206 210 (R.J. REYNOLDS TOBACCO CO.) * Ansprüche 1,5,6,8,10,11,13 * --	1,7	
D	GB - A - 2 020 538 (B.A.T. CO. LTD.) * Ansprüche 1-13; Seite 2, Zeilen 99-103 * & DE - A - 2 918 920 --	1,7,8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) A 24 B 15/24 15/30 15/28 15/18
D	ACTA CHEMICA SCANDINAVICA, Band 33, 1979, Series B Denmark, Finland, Norway & Sweden INGER WAHLBERG et al.: "Tobacco chemistry. 48. Synthesis of tobacco labdanoids by sensitized photo-oxygenation of (12E)-abienol" * Seite 441, Zeilen 22-39 * --	1,3,4,5,8	
	AGRICULTURAL & BIOLOGICAL CHEMISTRY, Band 44, Nr. 3, 1980, Seiten 705-706 Japan YOSHIKAZU TAKAGI et al.: "Isolation of a new tobacco constituent, 5,6-dihydro-5-hydroxy-3,6-epoxy-(-)-ionol, from Japanese domestic suifu tobacco" * Seite 705, Zeilen 1-18; Seite	1,7	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	26-05-1981	ALMOND	

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	706, Zeilen 36-38 * -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)