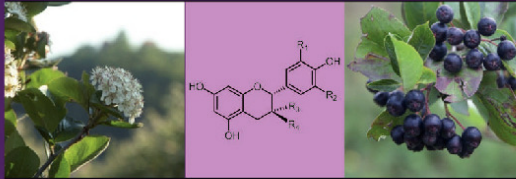




Tuba Esatbeyoglu (Autor)

Analyse wertgebender Inhaltsstoffe von *Aronia melanocarpa* sowie Charakterisierung und Isolierung von Proanthocyanidinen

Analyse wertgebender Inhaltsstoffe
von *Aronia melanocarpa*
sowie Charakterisierung und Isolierung
von Proanthocyanidinen



Tuba Esatbeyoglu

 Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/476>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Inhaltsverzeichnis

ABBILDUNGSVERZEICHNIS	V
TABELLENVERZEICHNIS	IX
ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS	XI
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2 GRUNDLAGEN UND KENNTNISSTAND	3
2.1 Sekundäre Pflanzenstoffe: Polyphenole	3
2.1.1 Klassifizierung der Polyphenole	3
2.1.2 Phenolsäuren: Hydroxybenzoesäure, Hydroxyzimtsäure	4
2.1.3 Flavonoide.....	5
2.1.3.1 Flavonole, Flavanone, Flavon und Flavanonole	6
2.1.3.2 Flavan-3-ole (Catechine)	7
2.1.3.3 Proanthocyanidine	8
2.1.3.4 Anthocyanidine	11
2.1.4 Biosynthese	12
2.1.4.1 Biosynthese der Polyphenole.....	12
2.1.4.2 Biosynthese der Proanthocyanidine	14
2.1.5 Physiologische Wirkungen der Proanthocyanidine.....	16
2.1.5.1 Gesundheitliche Wirkungen der Proanthocyanidine	16
2.1.5.2 Bioverfügbarkeit der Procyanidine.....	18
2.2 Untersuchte pflanzliche Rohstoffe	18
2.2.1 Aroniabeere (<i>Aronia melanocarpa</i>)	18
2.2.1.1 Herkunft, Botanik und Verwendung	18
2.2.1.2 Inhaltsstoffe und ihre Wirkungen	19
2.2.2 Weidenrinde (<i>Salix alba</i> L.)	21
2.2.3 Kakaobohnen (<i>Theobroma cacao</i> L.).....	22
2.2.4 Haselnussamenschalen (<i>Corylus avellana</i> L.)	22
2.3 Präparative Trenntechniken	23
2.3.1 High-speed countercurrent chromatography (HSCCC)	23
2.3.2 Low-speed rotary countercurrent chromatography (LSRCCC).....	26
2.3.3 Spiral-Disk für die HSCCC.....	28
2.3.4 Spiral-Coil LSRCCC	29
2.4 Grundlagen zu einigen verwendeten Methoden.....	30
2.4.1 Allgemeines zur Analytik von Proanthocyanidinen.....	30
2.4.2 Analyse der Proanthocyanidine mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	31
2.4.3 Säurekatalysierte Degradation (Phloroglucinolyse).....	32
2.4.4 Semisynthese zur Darstellung dimerer Procyanidine	34
2.4.5 Saure Butanolyse (Bate-Smith Assay)	37
2.4.6 Bestimmung der antioxidativen Aktivität („TEAC-Assay“)	38
2.4.7 Bestimmung des Gesamtpolyphenolgehaltes (Folin-Ciocalteu)	39
2.4.8 Monomerindex	39

2.4.9	Zirkulardichroismus.....	40
2.4.10	NMR (engl. Nuclear magnetic resonance)-Spektroskopie.....	40
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	43
3.1	Analyse von Aroniabeeren, Aroniasaft und Aroniatrester	43
3.1.1	Vergleich von Aroniasaft mit verschiedenen Buntsäften	48
3.1.2	Analyse von verschiedenen Aroniasäften	49
3.1.2.1	Antioxidative Kapazität, Gesamtpolyphenolgehalt, Monomerindex	49
3.1.2.2	Analyse von Anthocyanen, Chlorogensäuren und Quercetin-Derivaten.....	52
3.1.2.3	Analyse von Procyanidinen.....	53
3.1.3	Untersuchung der Lagerstabilität von Aroniasäften	55
3.1.3.1	Antioxidative Kapazität und Gesamtpolyphenolgehalt	56
3.1.3.2	Monomerindex	56
3.1.3.3	Polyphenolprofil	57
3.1.3.4	Polymere Procyanidine.....	60
3.1.3.5	Zusammenfassung.....	62
3.2	Präparative Isolierung der Polyphenole aus Aroniatrester	63
3.2.1	Isolierung und Fraktionierung der Polyphenole aus Aroniatrester mittels HSCCC	64
3.2.2	Isolierung und Fraktionierung der Polyphenole aus Aroniatrester mittels LSRCCC	65
3.3	Semisynthese zur Darstellung der acht dimeren Procyanidine.....	69
3.3.1	Semisynthese mit <i>Aronia melanocarpa</i>	69
3.3.1.1	Optimierung der Reaktionsparameter	69
3.3.1.2	Isolierung der Produkte der Semisynthese mittels HSCCC.....	75
3.3.2	Screening diverser Naturstoffe hinsichtlich des Vorkommens dimerer Procyanidine und der Polymerzusammensetzung	80
3.3.3	Semisynthese mit Weidenrindenextrakt (<i>Salix alba</i> L.).....	86
3.3.3.1	Optimierung der Reaktionsparameter	86
3.3.3.2	Isolierung der Produkte der Semisynthese mittels HSCCC.....	91
3.4	Isolierung der Proanthocyanidine im Großmaßstab	94
3.4.1	Isolierung der Procyanidine aus Kakaobohnen (<i>Theobroma cacao</i> L.)	94
3.4.1.1	Isolierung von oligomeren Procyanidinen aus Kakaofiltrat mittels LSRCCC.....	95
3.4.1.2	Isolierung von oligomeren Procyanidinen aus Kakaofiltrat mittels HSCCC	100
3.4.1.3	Isolierung der Dimere B1 und B7 nach Semisynthese mittels Spiral-Coil LSRCCC.....	103
3.4.1.4	Isolierung der Dimere B1 und B7 nach Semisynthese mittels LSRCCC.....	110
3.4.2	Isolierung der Proanthocyanidine aus Haselnusssamenschalen	113
3.4.2.1	Isolierung der Semisyntheseprodukte mittels HSCCC	115
3.4.2.2	Isolierung der Dimere B1, B3, B6 und B7 nach Semisynthese mittels LSRCCC.....	118
3.4.2.3	Isolierung der Dimere B2, B4, B5 und B8 nach Semisynthese mittels LSRCCC.....	122
3.5	Strukturaufklärung von Proanthocyanidinen	126
3.5.1	Procyanidine des B-Typs.....	132
3.5.1.1	Trimere Procyanidine (P20 bis P27).....	132
3.5.1.2	Tetrameres und pentameres Procyanidin	150
3.5.1.3	Dimere Procyanidine	154
3.5.2	Dimere Prodelphinidine des B-Typs	158
3.5.3	Bestimmung der absoluten Konfiguration von Proanthocyanidinen des B-Typs.....	162
3.5.4	Dimere Prodelphinidine des A-Typs.....	166

4	ZUSAMMENFASSUNG	175
5	MATERIAL UND METHODEN	179
5.1	Probenmaterial	179
5.1.1	Kommerziell erhältliche Extrakte der Firma Breko (Bremen)	179
5.1.2	Rohstoffe	180
5.1.3	Kommerziell erhältliche Fruchtsäfte	182
5.2	Chemikalien und Lösungsmittel	183
5.3	Geräte und Parameter	184
5.3.1	Zerkleinerungsgeräte und Siebmaschine	184
5.3.2	Photometer	184
5.3.3	Spektropolarimeter zur Messung des Zirkulardichroismus (CD)	185
5.3.4	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	186
5.3.4.1	Analytische HPLC-Anlagen	186
5.3.4.2	Präparative HPLC-Anlagen	186
5.3.4.3	Säulen, Fließmittelsysteme und Gradienten	187
5.3.5	Massenspektrometrie	188
5.3.6	Kernspinresonanz (NMR)	189
5.3.7	Countercurrent chromatography (CCC)	189
5.3.7.1	High-speed countercurrent chromatography (HSCCC)	189
5.3.7.2	Low-speed rotary countercurrent chromatography (LSRCCC)	189
5.3.7.3	Spiral-Coil LSRCCC	190
5.4	Präparative und analytische Methoden	190
5.4.1	Herstellung der Extrakte	190
5.4.2	Herstellung von Amberlite® XAD 7-Extrakten	190
5.4.3	Hexanfällung	191
5.4.3.1	Fällung der Extrakte	191
5.4.3.2	Fällung des Reaktionsgemisches der Semisyntese (LSRCCC und Spiral-Coil LSRCCC)	192
5.4.4	Semisyntese zur Darstellung von Procyanidinen	192
5.4.4.1	Optimierung der Reaktionsbedingungen	192
5.4.4.2	Reaktionsansatz zur Isolierung von Procyanidinen mittels CCC	194
5.4.5	HSCCC-Trennung	195
5.4.6	LSRCCC- und Spiral-Coil LSRCCC-Trennung	196
5.4.7	Bestimmung der Verteilungskoeffizienten für die CCC	196
5.4.8	Isolierung von Naturstoffen mittels präparativer HPLC	197
5.4.8.1	Isolierung von Polyphenolen aus <i>Aronia melanocarpa</i> (Trester)	197
5.4.8.2	Isolierung von Proanthocyanidinen	198
5.4.9	Dünnschichtchromatographie (DC)	199
5.4.9.1	Dünnschichtchromatographie zur Analytik von Anthocyanen	199
5.4.9.2	Dünnschichtchromatographie zur Analytik von Proanthocyanidinen	199
5.4.10	Phloroglucinolyse	199
5.4.10.1	Herstellung der Phloroglucinol-Addukte	199
5.4.10.2	Phloroglucinolyse zur Analyse von Naturstoffen	200
5.4.10.3	Phloroglucinolyse zur Strukturaufklärung von Proanthocyanidinen	201

5.5	Quantitative Methoden	201
5.5.1	Quantifizierung mittels HPLC	201
5.5.1.1	Polyphenolanalytik	201
5.5.1.2	Niedermolekulare Procyanidine	203
5.5.1.3	Höhermolekulare Procyanidine	203
5.5.2	Bestimmung des Gesamtpolyphenolgehaltes nach Folin-Ciocalteu	204
5.5.3	Bestimmung der antioxidativen Aktivität mittels TEAC-Assay	205
5.5.4	Monomerindex	206
5.5.5	Saure Butanolyse (Bate-Smith Assay)	206
5.5.6	Amygdalin-Bestimmung	207
5.6	Untersuchung der Lagerstabilität von Aroniasäften	209
5.7	Physikalisch-chemische Charakterisierung der isolierten Verbindungen	211
6	LITERATURVERZEICHNIS	235
7	ANHANG	249
	Anhang A: Zusammenfassung der Ergebnisse der CCC-Trennungen	249
	Anhang B: ¹ H-NMR Daten der Trimere 1 bis 6 (P20 bis P25)	255