



INHALTSVERZEICHNIS

Danksagung	I
Abkürzungsverzeichnis	III
Inhaltsverzeichnis	V
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Grundlagen und Kenntnisstand	3
2.1 Rotwein.....	3
2.2 Polyphenolische Verbindungen in Rotwein	5
2.2.1 Phenolcarbonsäuren.....	7
2.2.2 Flavonoide	8
2.3 Reaktionen von Polyphenolen in Rotwein	14
2.3.1 Oxidationsreaktionen.....	14
2.3.2 Bleichung von Anthocyanen	15
2.3.3 Pyranoanthocyane.....	15
2.3.4 Direkt verknüpfte Flavonoid Oligomere	17
2.3.5 Verbrückte Anthocyan-Flavanol Addukte	19
2.3.6 Xanthylium Verbindungen	22
2.3.7 Polymere Pigmente, Pigmentierte Polymere, Anthocyan-Tannin Addukte	23
2.4 Alterung von Rotwein	26
2.5 Analytik von Rotwein und Polyphenolen.....	28
2.5.1 Probenvorbereitung	28
2.5.2 Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC).....	28
2.5.3 Spektralphotometrische Methoden zur Quantifizierung und Qualifizierung von Polyphenolen	30
2.5.4 Andere Methoden zur Analyse von Polyphenolen.....	35
2.6 Gegenstromverteilungschromatographie.....	36
2.7 Sensorische Analyse von Rotwein	40
2.7.1 Adstringenz.....	41
3 Ergebnisse und Diskussion	43
3.1 Synthese acetaldehyd-verbrückter Anthocyan - Flavanol Addukte	43
3.1.1 Reaktionsverlauf der Umsetzung von Anthocyanen und Flavanol	43
3.1.2 Synthese von oligomeren Anthocyan - Flavanol Reaktionsprodukten zur Strukturaufklärung.....	49
3.1.3 Konkurrenz zwischen (+)-Catechin und (-)-Epicatechin; Stereochemie der Acetaldehyd-Brücke	67



3.1.4	Farbeigenschaften von methylmethin-verbrückten Oligomeren.....	72
3.1.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der Synthesen.....	76
3.2	Sensorik und Analytik von polymeren Polyphenolen in Cabernet Cubin.....	77
3.2.1	Isolierung und Fraktionierung von Polymeren Pigmenten.....	78
3.2.2	Quantifizierung der monomeren Flavonole und Anthocyane	80
3.2.3	CIELab Farbmeterik der Fraktionen	81
3.2.4	Strukturelle Charakterisierung mittels Glycosyl Glucose Assay, Adams-Harbertson Assay und Methylcellulose Präzipitations Assay	82
3.2.5	Sensorische beurteilung der Fraktionen	90
3.3	Isolierung von Polyphenolen aus Cabernet Cubin	97
3.3.1	Fraktionierung mittels Low Speed Rotary Countercurrent Chromatography (LSRCCC)	98
3.3.2	Fraktionierung mittels High Speed Countercurrent Chromatography (HSCCC)	99
3.3.3	Strukturaufklärung der isolierten Verbindungen.....	100
3.3.4	Identifizierung von Polyphenolen im Ethylacetatextrakt	104
3.4	Acetaldehyd - induzierte Polymerisation der Polyphenole in einem jungen Cabernet Cubin.....	106
3.4.1	Sephadex [®] LH20 Trennung der XAD7 Extrakte	109
3.4.2	Bestimmung der Polymere mittels Mixed Mode Phase HPLC	110
3.4.3	Bestimmung von monomeren und oligomeren Verbindungen mittels HPLC-ESI-MS ⁿ	112
4	Zusammenfassung	116
5	Material und Methoden	119
5.1	Geräte und Parameter	119
5.1.1	Verwendete Chemikalien	119
5.1.2	HPLC-DAD.....	119
5.1.3	HPLC-DAD-ESI-MS ⁿ	121
5.1.4	Präparative HPLC.....	121
5.1.5	High-speed Countercurrent Chromatography, HSCCC	122
5.1.6	Low-speed Rotary Countercurrent Chromatography, LSRCCC.....	123
5.1.7	Gelchromatographie	123
5.1.8	NMR-Spektroskopie.....	124
5.1.9	Andere Geräte.....	124
5.2	Angewandte Methoden aus Abschnitt 3.1	124
5.2.1	Syntheseansätze.....	124
5.2.2	Bestimmung des optischen Drehwertes.....	125
5.2.3	Molecular Mechanics Berechnungen	125
5.3	Angewandte Methoden aus Abschnitt 3.2.....	126
5.3.1	Isolierung und Fraktionierung von polymeren Pigmenten.....	126
5.3.2	Bestimmung der Farbmeterik.....	126



5.3.3	Glycosyl-Glucose Assay (GG Assay)	126
5.3.4	Adams-Harbertson Assay (AH Assay).....	127
5.3.5	Methylcellulose Präzipitations Assay (MCP Assay).....	127
5.3.6	Dialyse des XAD 7 Extraktes.....	128
5.3.7	Deskriptive Analyse	128
5.4	Angewandte Methoden aus Abschnitt 3.3.....	129
5.4.1	Extraktion und Fraktionierung von Copigmenten	129
5.5	Angewandte Methoden aus Abschnitt 3.4.....	130
5.5.1	Versuchsaufbau	130
5.5.2	Syntheseansatz.....	130
5.5.3	Sephadex Trennung	130
5.5.4	¹³ C-NMR Messungen	131
5.6	Physikalisch-chemische Charakterisierung der synthetisierten und isolierten Verbindungen	131
5.6.1	Synthetisierte acetaldehydverbrückte Oligomere von Anthocyanen und Flavanolen	131
5.6.2	Isolierte Verbindungen aus dem Ethylacetat Extrakt eines Cabernet Cubins ...	137
6	Literatur	139
7	Anhang.....	150