



# 1 Einleitung und Zielsetzung

In den letzten Jahren ist die Anzahl an Menschen, die an ernährungsbedingten Krankheiten, wie Diabetes mellitus, Krebs und koronaren Herzerkrankungen leiden, stetig gestiegen. Ein Grund ist häufig die generelle Fehlernährung, die vor allem auf einen hohen Konsum an Fleisch, Fett sowie niedermolekularen Kohlenhydraten und der sich daraus ableitenden hyperkalorischen Diät zurückzuführen ist. Die Deutsche Gesellschaft für Ernährung e.V. (DGE (1998)) und die Deutsche Krebsgesellschaft raten zur Vorbeugung dieser Volkskrankheiten zu einem täglichen Verzehr von fünf Obst- und Gemüseportionen („5-a-day“). Neben Vitaminen, Mineralstoffen und Ballaststoffen werden so auch sekundäre Pflanzenstoffe aufgenommen, die aufgrund von epidemiologischen Studien als präventiv gegen Herz-Kreislauf- und einigen Krebserkrankungen angesehen werden.

Zu den sekundären Pflanzenstoffen zählen neben den Terpenen und Glucosinolaten auch die große Gruppe der Polyphenole, die sich zusätzlich in die Stoffgruppen Flavonoide, Stilbene und Zimtsäuren gliedert. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proanthocyanidine, die zur Klasse der Flavonoide gehören, zeigten in epidemiologischen Studien eine inverse Korrelation zwischen der nutritiven Aufnahme der Proanthocyanidine und dem Auftreten verschiedener Krebserkrankungen (RASMUSSEN et al. (2005); SCALBERT et al. (2005); ROSSI et al. (2013); KRUGER et al. (2014)). Aufgrund dieser Erkenntnisse sind Proanthocyanidine immer mehr in den Fokus der Forschung aber auch der Lebensmittelindustrie gerückt. So werden proanthocyanidinreiche Extrakte vermehrt in funktionellen Lebensmitteln, Nahrungsergänzungsmitteln aber auch Kosmetika verwendet. Aussagen und Angaben bezüglich beworbener Proanthocyanidin-Gehalte können jedoch angesichts fehlender geeigneter Quantifizierungsmethoden häufig nicht belegt werden. Aufgrund der postulierten physiologischen Wirkungen und dem steigenden Konsum proanthocyanidinreicher Produkte sind geeignete Quantifizierungsmethoden zum Schutz des Verbrauchers vor Irreführung und Täuschung unabdingbar. Historisch wurden Proanthocyanidine häufig als Summenparameter erfasst, da ihre strukturelle Vielfalt eine Quantifizierung einzelner Proanthocyanidine erheblich erschwert. Des Weiteren werden nicht allen Proanthocyanidinen die gleichen Wirkungen und Bioverfügbarkeiten nachgesagt (The Grape Seed Method Evaluation Committee (2001); PRASAIN et al. (2009)), sodass es um so wichtiger ist Proanthocyanidine einzelner Polymerisationsgrade zu erfassen. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, eine HPLC-Methode zu entwickeln, mit der Proanthocyanidine sequentiell aufgetrennt werden können, um so eine Quantifizierung bis zu einem Polymerisationsgrad 5 zu ermöglichen. Darüber hinaus werden diverse oligomere Proanthocyanidine aus Kakaobohnen und Traubenkernextrakten mittels etablierter gegenstromverteilungschromatographischer Trenntechniken isoliert und als authentische



Referenzsubstanzen für die Kalibrierung der eigens entwickelten Methode verwendet. Ferner werden die mittels HPLC erhaltenen Ergebnisse mit etablierten spektroskopischen Methoden (Folin-Ciocalteu Assay, Bate-Smith Assay, Vanillin Assay) verglichen. Die Anwendbarkeit der Methode wird zudem an kommerziell erhältlichen Extrakten, die auf Basis von Traubenkernen und Traubenkernextrakten hergestellt sind, getestet.

Eine ebenfalls durch Fehl- bzw. Überernährung stärker auftretende Zivilisationskrankheit ist das Übergewicht, das ein weiteres Risiko für das Auftreten von Diabetes mellitus und Herz-Kreislauferkrankungen darstellt. Eine Ursache stellt u.a. ein zu hoher Zuckerkonsum dar, weshalb eine Zuckerreduktion in der Lebensmittelindustrie von großer Bedeutung ist und das Interesse an Süßstoffen und süß-verstärkenden Substanzen für niederkalorische Lebensmittel enorm gestiegen ist. Obwohl Proanthocyanidine in der Regel für ihre bitteren und adstringierenden Eigenschaften bekannt sind, wurde kürzlich das süß-schmeckende Proanthocyanidin Selligueain A isoliert, welches eine 35mal höhere Süßkraft aufweist als Saccharose (KINGHORN und SOEJARTO (2002)). Auf dieser Basis widmet sich die vorliegende Arbeit auch der Suche nach weitere Quellen für natürliche Süßstoffe, die zur Substanzklasse der Proanthocyanidine gehören. Der Fokus liegt dabei vor allem auf Proanthocyanidinen, die u.a. aus (Epi)afzelechin-Einheiten aufgebaut sind. Ein weiterer Ansatz ist zudem die semisynthetische Darstellung solcher Proanthocyanidine. Es wird dabei betrachtet, ob ein Scale-up dieser Prozedur mit anschließender Isolierung von Standardsubstanzen von Nutzen ist, um so eine mögliche Basis für sensorische Beurteilungen zu schaffen.

## 2 Grundlagen und Kenntnisstand

### 2.1 Sekundäre Pflanzenstoffe – Polyphenole

#### 2.1.1 Klassifizierung der Polyphenole

Polyphenole stellen hinsichtlich ihrer Struktur, Funktion und ubiquitären Verbreitung die größte und bedeutendste Gruppe innerhalb der sekundären Pflanzenstoffe dar. Sie dienen nicht wie die primären Pflanzenstoffe dem Wachstum der Pflanze, sondern sind für die Fortpflanzung und Verteidigung der Pflanze von entscheidender Bedeutung. So entfalten die Polyphenole ihre Wirkung zum Beispiel als Farb-, Duft-, Geschmacks- oder Giftstoffe und locken Insekten an, die der Fortpflanzung dienen, oder wehren Fraßfeinde und Pathogene ab. Des Weiteren schützen Polyphenole die Pflanze vor UV-Strahlung. Demzufolge befinden sich viele Polyphenole vornehmlich in den Randschichten der Pflanzen sowie den äußeren Blättern (WATZL und RECHKEMMER (2001a); MANACH et al. (2004); BELITZ et al. (2008)).

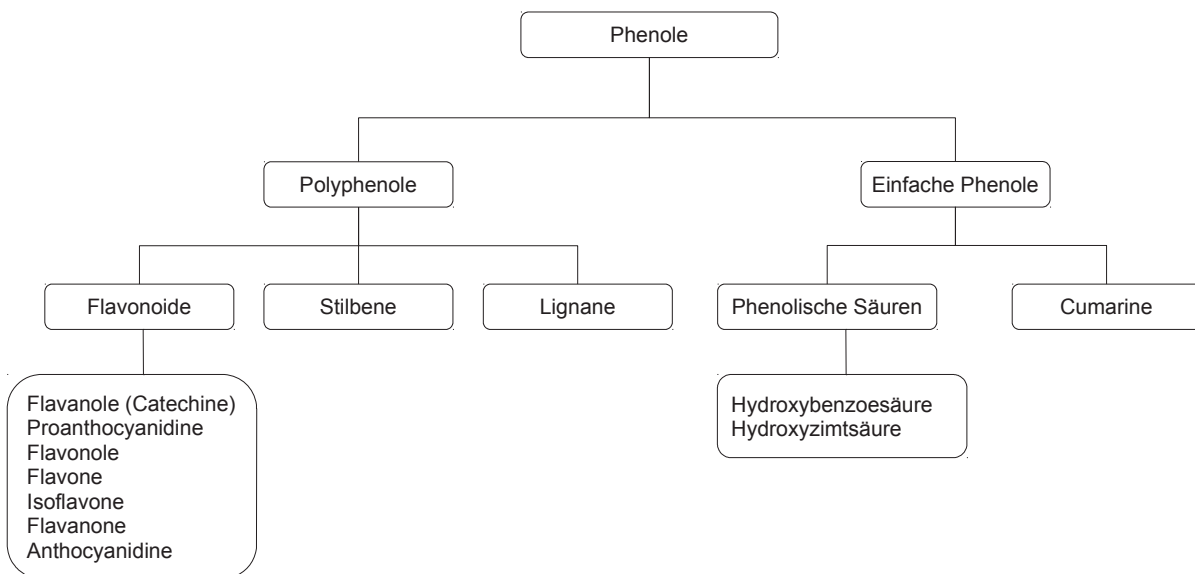


Abbildung 2.1: Klassifizierung der Phenole nach ROBBINS und BEAN (2004) und MANACH et al. (2004)

Der Begriff „Polyphenole“ findet in der Literatur keine einheitliche Definition. So wird er u.a. allgemein für Substanzen verwendet, die auf der Struktur des Phenols basieren (WATZL und LEITZMANN (1999)). Er kennzeichnet aber auch Verbindungen, die ausschließlich als Metabolite aus dem Shikimisäure- oder Polyketid-Weg hervorgehen und mehr als einen phenolischen Ring in ihrer Struktur aufweisen (QUIDEAU et al. (2011)). Entsprechend diesem Einteilungsschema gehören die phenolischen Säuren Hydroxyzimtsäure und Hydroxybenzoesäure zu den „einfachen Phenolen“ (Abbildung 2.1).

Polyphenole werden weiterhin in Flavonoide und Tannine, die sich wiederum in hydrolysierbare und kondensierte Tannine einteilen lassen, unterteilt (ROBBINS und BEAN (2004)).

### 2.1.2 Phenolische Säuren: Hydroxybenzoesäure, Hydroxyzimtsäure

Die phenolischen Säuren sind neben den Flavonoiden in der Natur ebenfalls von wichtiger Bedeutung. Unter dem Begriff „phenolische Säuren“ werden die Derivate der Hydroxybenzoesäure (C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>-Grundkörper) und Hydroxyzimtsäure (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-Grundkörper) zusammengefasst (Abbildung 2.2), die meist mit organischen Säuren oder mit Zuckern verestert sind. Aufgrund ihrer antioxidativen Wirkung befinden sich die Phenolsäuren überwiegend in den Randschichten der Pflanzen (WATZL und RECHKEMMER (2001b); MANACH et al. (2004)).

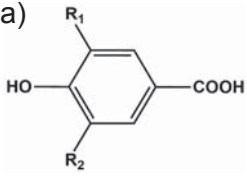
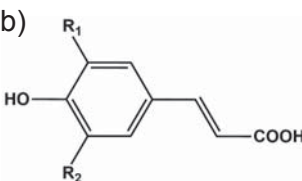
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<b>a) Hydroxybenzoesäure</b>		
		
<i>p</i> -Hydroxybenzoesäure	H	H
Protocatechusäure	OH	H
Vanillinsäure	OCH <sub>3</sub>	H
Gallussäure	OH	OH
<b>b) Hydroxyzimtsäure</b>		
		
<i>p</i> -Cumarsäure	H	H
Kaffeensäure	OH	H
Ferulasäure	OCH <sub>3</sub>	H
Sinapinsäure	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>

Abbildung 2.2: Chemische Struktur einiger phenolischer Säuren

Phenolsäuren sind in Lebensmitteln weit verbreitet, die Gehalte an Hydroxybenzoesäuren in essbaren Pflanzen sind aber prinzipiell eher gering, mit Ausnahme von roten Früchten, Schwarzrettich und Zwiebel. Weitere wichtige Quellen für Hydroxybenzoesäuren sind Tee oder Granatapfel-Saft, aber auch Himbeeren, Kastanien und Walnüsse. Ferner sind Hydroxybenzoesäuren Bestandteile komplexer Verbindungen, wie z. B. der hydrolysierbaren Tannine. Die häufigsten Vertreter der Hydroxyzimtsäuren sind Kaffeensäure, Ferulasäure und Sinapinsäure (Abbildung 2.2). Kaffeensäure ist die am häufigsten vorkommende Phenolsäure und macht 75-100 % des gesamten Hydroxyzimtsäure-Gehaltes in den meisten Früchten aus. Sie ist vor allem in Form der Ester der Chinasäure (Chlorogensäuren) in Kaffee und einigen Beeren-, Kern- und Steinobstsorten enthalten. Des Weiteren ist sie in Gemüsesorten wie Oliven, Kartoffeln,

Chicorée, Brokkoli und Kopfsalat ein wichtiger Bestandteil (WATZL und RECHKEMMER (2001b); MANACH et al. (2004); BELITZ et al. (2008); PÉREZ-JIMÉNEZ et al. (2010)).

### 2.1.3 Flavonoide

Flavonoide stellen die größte und am weitesten verbreitete Gruppe der in Pflanzen vorkommenden Polyphenole dar. Ihr Name leitet sich von der gelben Farbe (lat. *flavus* = gelb) einiger Verbindungen dieser Gruppe ab. Derzeit sind etwa 9000 Flavonoide bekannt, wobei Quercetin und Kaempferol die wichtigsten Vertreter sind (WATZL und LEITZMANN (1999); WILLIAMS und GRAYER (2004)). Das Grundgerüst der Flavonoide besteht prinzipiell aus drei Kohlenstoffringen mit zwei aromatischen (A- und B-Ring), die über eine C<sub>3</sub>-Brücke miteinander verbunden sind. Diese C<sub>3</sub>-Brücke ist bei den meisten Flavonoiden, mit Ausnahme der Chalkone, zu einem O-heterozyklischen Ring geschlossen (MANACH et al. (2004)). In Abbildung 2.3 ist die Grundstruktur der Flavonoide, das Flavan, dargestellt.

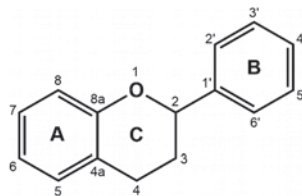


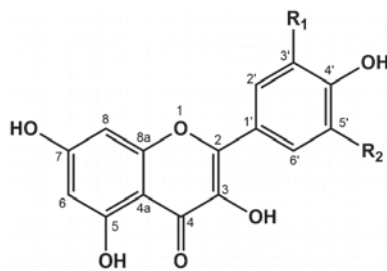
Abbildung 2.3: Grundgerüst der Flavonoide

Die Flavonoide lassen sich anhand des Oxidationsgrades des C-Rings in weitere Untergruppen einteilen: Flavonole, Flavanone, Flavone, Flavanonole, Flavanole (Catechine), Proanthocyanidine und Anthocyanidine (WATZL und RECHKEMMER (2001a); MANACH et al. (2004)). Die strukturelle Vielfalt der Flavonoide innerhalb der einzelnen Untergruppen ergibt sich aus den Substitutionen der Wasserstoffatome durch unterschiedliche funktionelle Gruppen am A- und B-Ring. Diese funktionellen Gruppen können beispielsweise Hydroxyl-, Methyl- oder Methoxygruppen sein.

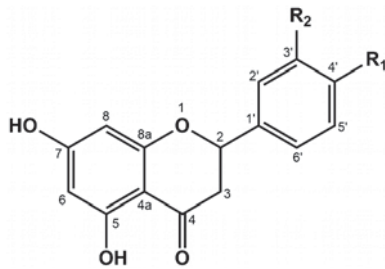
In der Natur kommen die Flavonoide in der Regel nicht frei vor (Aglykon), ausgenommen sind die Flavanole, sondern liegen als Flavonoidglykoside vor. Jede Hydroxylgruppe, aber auch einige Kohlenstoffatome können dabei mit einem oder mehreren Zuckern substituiert sein (WILLIAMS und GRAYER (2004)). Polare Substituenten, wie Hydroxylgruppen oder Zuckerreste, erhöhen dadurch die Wasserlöslichkeit der Flavonoide. Unpolare Substituenten, beispielsweise Methyl- oder Methoxygruppen, bewirken im Vergleich dazu einen gegenteiligen Effekt und erhöhen den lipophilen Charakter der Flavonoide (CROZIER et al. (2009)).

### 2.1.3.1 Flavonole, Flavanone, Flavone und Flavanonole

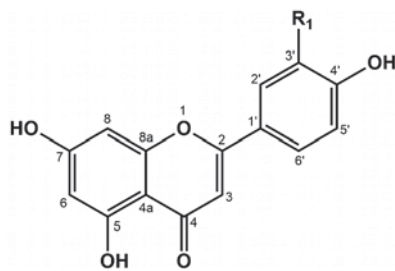
Flavonole sind die am weitesten verbreitete Untergruppe der Flavonoide im Pflanzenreich. Sie kommen vor allem in Grünkohl, Zwiebeln, Brokkoli und Blaubeeren vor, wobei Quercetin, Kaempferol und Isorhamnetin am häufigsten auftreten (Abbildung 2.4). In der Natur sind sie meist als O-Glykoside zu finden, während der Zuckerrest sich überwiegend an der Hydroxylgruppe des C-Atoms 3 befindet (MANACH et al. (2004); CROZIER et al. (2009)). Die Variabilität dieser Gruppe ist bemerkenswert mit mehr als 200 verschiedenen Glykosiden allein für Quercetin und Kaempferol (BRAVO (1998)).



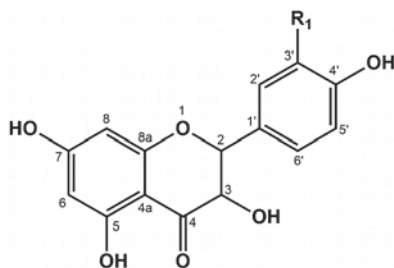
Flavonole	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Myricetin	OH	OH
Quercetin	OH	H
Kaempferol	H	H
Isorhamnetin	OCH <sub>3</sub>	H



Flavanone	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Hesperetin	OCH <sub>3</sub>	OH
Naringenin	OH	H



Flavone	R <sub>1</sub>
Luteolin	OH
Apigenin	H



Flavanonole	R <sub>1</sub>
Taxifolin	OH

Abbildung 2.4: Chemische Strukturen einiger Vertreter der Flavonole, Flavanone, Flavone und Flavanonole (MONAGAS et al. (2005a))

Flavanone sind in hohen Konzentrationen hauptsächlich in Zitrusfrüchten, aber auch in Tomaten oder einigen aromatischen Pflanzen wie Minze enthalten. Die wichtigsten Aglykone sind Naringenin in Grapefruit, Hesperetin in Orangen und Eriodyctiol in Zitronen. Flavanone liegen im Allgemeinen durch ein Disaccharid an Position 7 glykosyliert vor. Die Art des Zuckerrestes kann dabei den Geschmack eines Lebensmittels deutlich beeinflussen. So verleiht eine Neohesperidose Nahrungsmitteln (Naringin in Grapefruit) einen bitteren Geschmack, wohingegen eine Rutinose geschmacksneutral ist (MANACH et al. (2004); CROZIER et al. (2009)).

Flavone und Flavanonole sind in Obst und Gemüse seltener enthalten. Die Hauptvertreter der Flavone sind die Glykoside des Luteolins und Apigenins. Die einzigen bedeutenden Nahrungsquellen sind Petersilie und Sellerie sowie einige Kräuter (MANACH et al. (2004); CROZIER et al. (2009)). Flavanonole kommen in Lebensmitteln üblicherweise nicht vor. Sie kommen in Form ihrer freien Aglykone vor allem in Holz vor (MONAGAS et al. (2005a)).

### 2.1.3.2 Flavan-3-ole (Catechine)

Die Flavan-3-ole sind hinsichtlich ihrer Struktur die komplexeste Gruppe der Flavonoide, da sie sowohl in monomerer (Catechine) als auch polymerer Form (Proanthocyanidine) auftreten können. Catechine sind hauptsächlich in Grünem Tee und Schokolade enthalten, kommen aber auch in vielen Früchten, wie Aprikosen, Kirschen und Trauben, vor. Im Gegensatz zu den anderen Klassen der Flavonoide, treten Flavan-3-ole in Lebensmitteln nicht glykosidisch gebunden auf, sondern liegen entweder frei vor oder sind an der Position C-3 mit Gallussäure verestert (MANACH et al. (2004); CROZIER et al. (2009)).

Ein weiteres strukturelles Unterscheidungsmerkmal der Flavanole, das sie nur mit den Anthocyanidinen gemein haben, ist das Fehlen einer Sauerstoffgruppe an der Position 4 des heterocyclischen C-Rings. Die Struktur der Flavan-3-ole ist weiterhin durch eine Einfachbindung am C-2 und C-3 des C-Rings und die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe am C-3 gekennzeichnet, was die Ausbildung zweier Chiralitätszentren zur Folge hat (Abbildung 2.5). In der Natur sind

Flavan-3-ol	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
(+)-Afzelechin (2R, 3S)	H	H	H	OH
(-)-Epiafzelechin (2R, 3R)	H	H	OH	H
(+)-Catechin (2R, 3S)	OH	H	H	OH
(-)-Epicatechin (2R, 3R)	OH	H	OH	H
(+)-Gallocatechin (2R, 3S)	OH	OH	H	OH
(-)-Epigallocatechin (2R, 3R)	OH	OH	OH	H

Abbildung 2.5: Wichtigste Vertreter der Flavan-3-ole



jedoch bislang nur die 2*R*-konfigurierten Flavan-3-ole aufgetreten (HOLLMAN und ARTS (2000)). Je nach Hydroxylierungsmuster des A- und B-Rings sind 16 verschiedene Flavan-3-ole bekannt. Diese sind die Diastereomerenpaare (+)-Catechin und (-)-Epicatechin, (+)-Gallocatechin und (-)-Epigallocatechin, (+)-Afzelechin und (-)-Epiafzelechin sowie die jeweiligen Gallate. Die Diastereomere unterscheiden sich nur in ihrer Stereochemie an der Position 3 des C-Rings und liegen *trans* (2*R*, 3*S*) oder *cis* (2*R*, 3*R*) konfiguriert vor (PORTER (1988); PORTER (1994)).

### 2.1.3.3 Proanthocyanidine

Proanthocyanidine sind oligomere und polymere Verbindungen, die Flavan-3-ole als monomere Einheiten beinhalten. Sie werden auch als kondensierte Tannine oder Gerbstoffe bezeichnet, aufgrund ihrer Eigenschaft tierische Haut in Leder umzuwandeln, indem sie einen stabilen Tannin-Protein-Komplex mit dem Kollagen der Haut bilden (BRAVO (1998)).

Proanthocyanidine kommen in vielen Lebensmitteln, wie verschiedenen Beeren, Pfirsichen, Kakis, Äpfel, Nüssen, Schokolade, oder auch Getränken, wie Wein, Tee und Bier, vor (MANACH et al. (2004)). Ihr bitterer und adstringierender Geschmack ist ein wichtiger Qualitätsfaktor für viele Früchte und ihre Verarbeitungserzeugnisse. Dieser Sinneseindruck resultiert aus ihrer Komplexbildung mit Speichelproteinen, wobei der adstringierende Effekt mit steigendem Polymerisationsgrad der Proanthocyanidine zunimmt. Bei Früchten verändert sich diese Adstringenz im Zuge der Reifung und verschwindet oft, wenn die Frucht ihren vollen Reifegrad erreicht hat (MANACH et al. (2004); HÜMMER und SCHREIER (2008)).

Neben dem bitteren Geschmack können Proanthocyanidine aber auch einen süßen Geschmack aufweisen. So wurde das aus einem Farn isolierte und aus Afzelechin und Epiafzelechin-Einheiten zusammengesetzte Proanthocyanidin Selliguaein A als 30fach süßer schmeckend identifiziert als eine zwei prozentige wässrige Saccharose-Lösung (KINGHORN und SOEJARTO (2002)).

Proanthocyanidine werden hinsichtlich der Anzahl ihrer monomeren Einheiten differenziert. So bestehen oligomere bzw. niedermolekulare Proanthocyanidine aus 2 bis 7 Flavan-3-ol-Einheiten, während die polymeren bzw. höhermolekularen Verbindungen aus über 7 Monomereinheiten aufgebaut sind (MONAGAS et al. (2005b); HÜMMER und SCHREIER (2008)). Je nach Art der Flavan-3-ole werden die Proanthocyanidine zusätzlich in die drei Gruppen der Procyanidine, Prodelphinidine und Propelargonidine unterschieden. Ihr Name leitet sich dabei von der prägnantesten Eigenschaft der Proanthocyanidine ab, der Hydrolyse zu den entsprechenden roten Anthocyanidinen während einer säure-katalysierten Depolymerisation (BEECHER (2004)). Die Vorsilbe „Pro“ steht stellvertretend für die farblose Vorstufe der Anthocyanidine. So werden Proanthocyanidine, die hauptsächlich aus (+)-Catechin und (-)-Epicatechin-Einheiten aufgebaut sind, als Procyanidine bezeichnet. Das Pendant bilden die aus (+)-Gallocatechin und (-)-



Epigallocatechin bestehenden Prodelphinidine sowie die aus (+)-Afzelechin und (-)-Epiafzelechin zusammengesetzten Propelargonidine.

Die Nomenklatur der Proanthocyanidine richtet sich nach den IUPAC-Regeln für Polysaccharide. Ausgehend vom C-4 Atom wird dabei die Lage und Orientierung der interflavanoiden Bindung in Klammern dargestellt (4 → 6, 4 → 8). Die Konfiguration der interflavanoiden Bindung wird zudem mittels  $\alpha$  oder  $\beta$  in den Klammern gekennzeichnet (PORTER (1988); FERREIRA et al. (2010)).

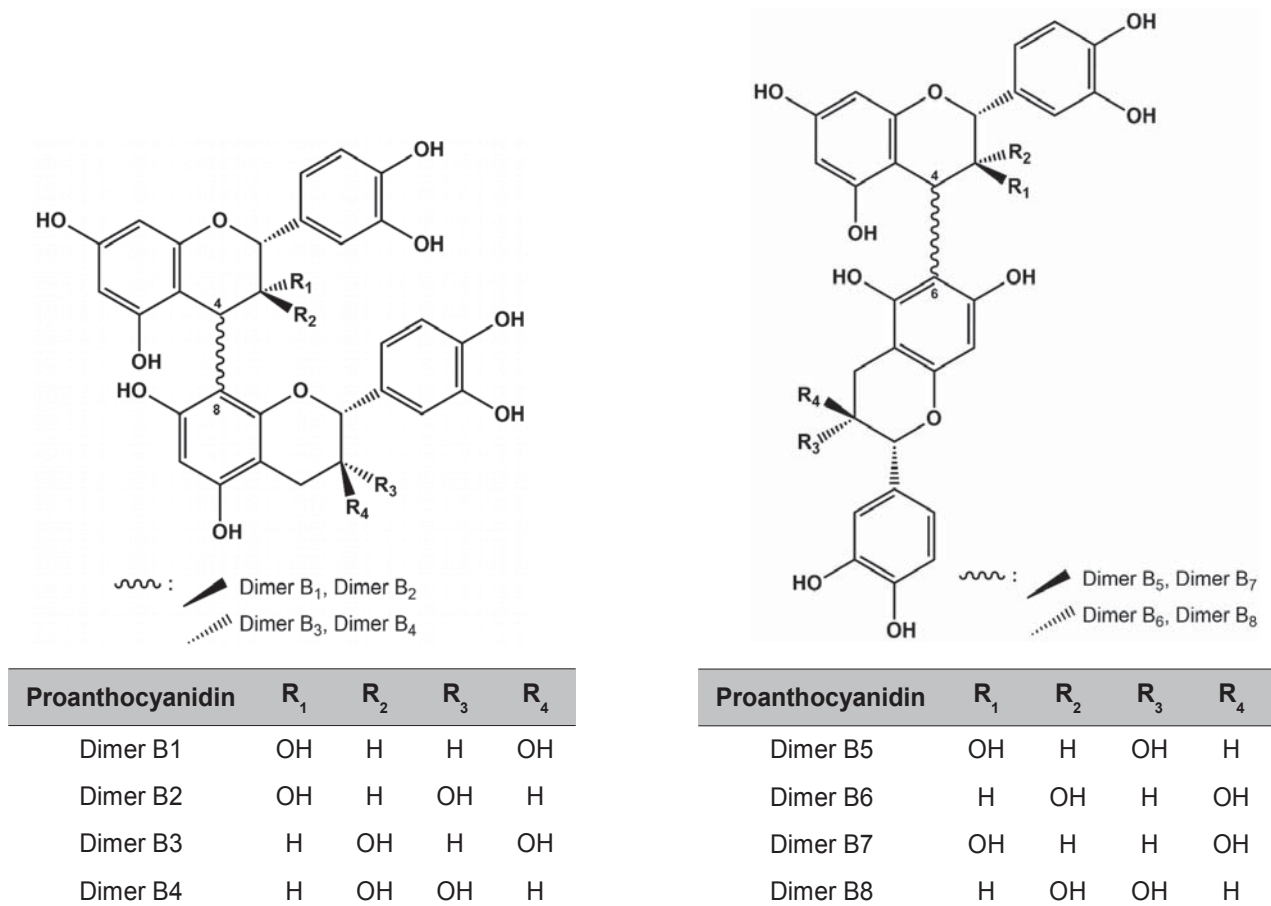


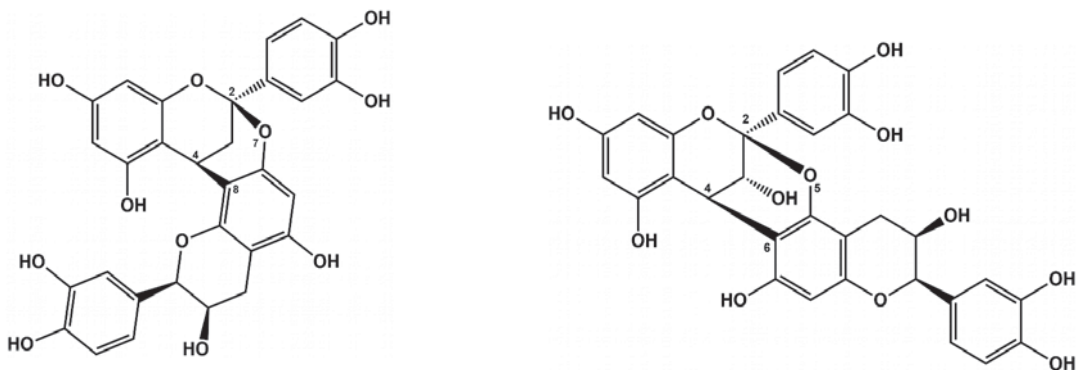
Abbildung 2.6: Chemische Strukturen der dimeren Procyanidine des B-Typs

Die interflavanoide Verknüpfung bildet zudem die Grundlage zur Unterscheidung zwischen Proanthocyanidinen des A-Typs und des B-Typs. Die monomeren Einheiten können dabei über eine einfache Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung an den Positionen C-4 der oberen Einheit und der Position C-6 oder C-8 der unteren Einheit verknüpft sein, was dem B-Typ der Proanthocyanidine entspricht (Abbildung 2.6). Auf diese Weise entsteht ein neues Stereozentrum an der Position C-4 der oberen Einheit. Bei den Procyanidinen und Prodelphinidinen wird die 4 → 8 Verknüpfung sterisch favorisiert, weshalb die 4 → 6 verknüpften Isomere in der Natur mit einem Verhältnis von 3:1 (4 → 8 zu 4 → 6) seltener vorkommen (HUNDT und ROUX (1981); VIVIERS et al. (1983); DE BRUYNE et al. (1999)).

Die strukturelle Vielfalt dieser Gruppe wird an der großen Anzahl der Verknüpfungs- und Kombinationsmöglichkeiten deutlich. Dies wird am Beispiel der Procyanidine in Traubenkernextrakten veranschaulicht. Traubenkernextrakte enthalten die drei verschiedenen Monomere (+)-Catechin, (-)-Epicatechin und Epicatechingallat. Für ein Dimer ergeben sich somit  $3^2$  Kombinationen der monomeren Einheiten. Hinzu kommen die verschiedenen Verknüpfungsarten  $4 \rightarrow 8$  und  $4 \rightarrow 6$ , was die theoretische Anzahl unterschiedlicher Dimere auf 18 erhöht. Die Anzahl der möglichen Isomere steigt also exponentiell mit dem Polymerisationsgrad. Ein Decamer hat somit schon annähernd 30 Millionen Möglichkeiten für die Zusammensetzung (WATERHOUSE et al. (2000)).

Die in der Natur seltener vorkommende Variante der Proanthocyanidine - der A-Typ - weist zusätzlich zu dieser Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung eine Ether-Brücke zwischen den Positionen C-2 und O-7 ( $2\beta \rightarrow O7$ ) oder C-2 und O-5 ( $2\beta \rightarrow O5$ ) auf (Abbildung 2.7).

Wichtige Quellen für Proanthocyanidine des A-Typs sind Cranberries, Pflaumen, Avocados, Erdnüsse sowie die Gewürze Curry und Zimt (GU et al. (2003); APPELDOORN et al. (2009)). Dass auch die A-Typ Proanthocyanidine zum Geschmack von Lebensmitteln beitragen können, zeigen die trimeren Verbindungen Selligueain A und B, welche einen süßen bzw. adstringierenden Geschmack aufweisen (BAEK et al. (1993); BAEK et al. (1994)). Des Weiteren weist auch das aus Litschisaft isolierte Proanthocyanidin A2 einen bitteren Geschmack auf (VAN ROOYEN und REDELINGHUYS (1983)).



A2: Epicatechin  $-(2\beta \rightarrow O7, 4\beta \rightarrow 8)$ -Epicatechin      A7: Epicatechin  $-(2\beta \rightarrow O5, 4\beta \rightarrow 6)$ -Epicatechin

Abbildung 2.7: Chemische Strukturen der dimeren Procyanidine des A-Typs am Beispiel der Procyanidine A2 und A7

A-Typ Proanthocyanidine können durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid in basischem Milieu synthetisiert werden (NONAKA et al. (1987)). Ferner bewirkt eine Oxidation mit 1,1-Diphenyl-2-Picrylhydrazyl (DPPH)-Radikalen in Ethanol eine Umwandlung der Procyanidine B1 und B2 in die entsprechenden A-Typen A1 und A2 (KONDO et al. (2000)).