

# INHALTSVERZEICHNIS

Danksagung .....	I
Abkürzungsverzeichnis .....	III
Inhaltsverzeichnis .....	V
<b>1 Einleitung und Zielsetzung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen und Kenntnisstand.....</b>	<b>3</b>
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 Anthocyanaen .....	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 Xanthylum 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
<b>3 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>43</b>
3.1 Synthese acetaldehyd-verbrückter Anthocyan - Flavanol Addukte .....	43
3.1.1 Reaktionsverlauf der Umsetzung von Anthocyanaen und Flavanolen .....	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 Flavanole und Anthocyane .....	80
3.2.3	CIELab Farbmertik 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	Faktionierung mittels Low Speed Rotary Countercurrent Chromatography (LSRCCC) .....	98
3.3.2	Faktionierung 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 <sup>n</sup> .....	112
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>116</b>
<b>5</b>	<b>Material und Methoden .....</b>	<b>119</b>
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 <sup>n</sup> .....	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 Farbmertik .....	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	<sup>13</sup> 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	<b>Literatur .....</b>	<b>139</b>
7	<b>Anhang.....</b>	<b>150</b>