

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	8
1. Theoretischer Teil.....	12
1.1 Einleitung	12
1.2 Grundlagen	13
1.2.1 Die Maillard Reaktion	13
1.2.1.1 C6- α -Dicarbonylverbindungen	30
1.2.1.1.1 D-Glucoson	31
1.2.1.1.2 1-Desoxyglucoson	32
1.2.1.1.3 3-Desoxyglucoson	36
1.2.1.1.4 Allgemeine Betrachtungen zum Einfluss von pH-Wert und Temperatur auf die Farbbildung durch Maillard Reaktion.....	39
1.3 Antioxidativität.....	39
1.3.1 Reduktone	41
1.4 Nachweis der α -Dicarbonylverbindungen	43
2. Zielstellung	45
3. Synthesen.....	47
3.1 Synthese von 1-Desoxy-D- <i>erythro</i> -hexo-2,3-diulose	47
3.2 Synthese von D- <i>Arabino</i> -hexo-2-ulose.....	48
3.3 Synthese von 3-Desoxy- <i>arabino</i> -hexo-2-ulose	49
3.4 Synthese von 2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4(<i>H</i>)-pyran-4-on ..	51
4. Strukturaufklärung und milieuabhängige Isomerenverteilungen	52
4.1 Strukturaufklärung an D-Glucoson	52
4.2 Strukturaufklärung an 1-Desoxyglucoson	59
5. Antioxidativität der Reinsubstanzen	69

6. Modelluntersuchungen an Zuckern und α-Dicarbonylverbindungen zum Reaktionsverhalten	83
6.1 Untersuchungen zur Bildung von α -Dicarbonylverbindungen aus den Modellreaktionen.....	83
6.1.1 Bildung der α -Dicarbonylverbindungen aus den Zuckern	85
6.1.1.1 Bildung von α -Dicarbonylen aus D-Glucose.....	85
6.1.1.2 Bildung von α -Dicarbonylen aus D-Fructose.....	88
6.1.2 Bildung von α -Dicarbonylverbindungen aus den Zuckern mit Aminokomponente	90
6.1.2.1 Bildung von α -Dicarbonylen aus D-Glucose mit Aminokomponente.....	90
6.1.2.2 Bildung von α -Dicarbonylen aus D-Fructose mit Aminokomponente.....	92
6.1.3 Zusammenfassung der Bildung von α -Dicarbonylverbindungen aus den Zuckern.	93
6.1.4 Bildung von α -Dicarbonylen aus den α -Dicarbonylverbindungen.....	96
6.1.4.1 Untersuchungen der gebildeten α -Dicarbonylverbindungen aus 1-DH.....	96
6.1.4.2 Untersuchungen der gebildeten α -Dicarbonylverbindungen aus D-Glucoson.....	98
6.1.4.3 Bildung von α -Dicarbonylverbindungen aus den kombinatorischen Modellen... ..	99
6.1.4.3.1 Untersuchungen der gebildeten α -Dicarbonylverbindungen aus 1-DH/GLUC	100
6.1.4.3.2 Untersuchungen der gebildeten α -Dicarbonylverbindungen aus 1-DH/3-DH.	101
6.1.4.3.3 Untersuchungen der gebildeten α -Dicarbonylverbindungen aus GLUC/3-DH	102
6.1.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse für die Bildung von α -Dicarbonylverbindungen in den Modellreaktionen	104
6.1.5 Bildung von α -Dicarbonylen aus den α -Dicarbonylverbindungen mit Aminokomponente	107

6.1.5.1 Untersuchungen der gebildeten α -Dicarbonylverbindungen aus 1-DH mit Aminokomponente	107
6.1.5.2 Untersuchungen der gebildeten α -Dicarbonylverbindungen aus GLUC mit Aminokomponente	108
6.1.5.3 Bildung von α -Dicarbonylverbindungen aus den kombinatorischen Modellen mit Aminokomponente	110
6.1.5.3.1 Untersuchungen der gebildeten α -Dicarbonylverbindungen aus 1-DH/GLUC mit Aminokomponente	110
6.1.5.3.2 Untersuchungen der gebildeten α -Dicarbonylverbindungen aus 1-DH/3-DH mit Aminokomponente	113
6.1.5.3.3 Untersuchungen der gebildeten α -Dicarbonylverbindungen aus GLUC/3-DH mit Aminokomponente	114
6.1.5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse für die Bildung von α -Dicarbonylverbindungen in den Modellreaktionen mit Aminokomponente	116
6.2 Analytik von Heterocyclen.....	118
6.3 Analytik der organischen Säuren und anderer Verbindungen.....	119
6.4 Untersuchungen zur Farbbildung	124
6.4.1 Farbbildung von Zuckern	125
6.4.2 Farbbildung von Zuckern mit Aminokomponente	126
6.4.3 Farbbildung von Modellen aus einzelnen α -Dicarbonylverbindungen und deren Kombination	129
6.4.3.1 Farbbildung von einzelnen α -Dicarbonylverbindungen	129
6.4.3.2 Farbbildung von kombinatorischen Modellen.....	134
6.4.4 Farbbildung von Modellen aus einzelnen α -Dicarbonylverbindungen und deren Kombination mit Aminokomponente.....	137
6.4.4.1 Farbbildung von einzelnen α -Dicarbonylverbindungen mit Aminokomponente	137
6.4.4.2 Farbbildung von kombinatorischen Modellen mit Aminokomponente	141

6.4.5	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Modellen zur Farbbildung	143
6.5	Untersuchungen zur Antioxidativität der Modelle mit dem Folin-Ciocalteu-Reagenz-Assay (FCR) und der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR)..	149
6.5.1	Untersuchungen der Modelle auf ihr antioxidatives Verhalten mit dem FCR-Assay	149
6.5.1.1	FCR-Untersuchungen an Modellen mit einzelnen α -Dicarbonylverbindungen ..	150
6.5.1.1.1	Untersuchungen an GLUC-Modellen mit FCR.....	150
6.5.1.1.2	Untersuchungen an 1-DH-Modellen mit FCR.....	152
6.5.1.2	FCR-Untersuchungen an Modellen mit α -Dicarbonylverbindungen mit Aminokomponente.....	153
6.5.1.2.1	Untersuchungen an GLUC-Modellen mit Aminokomponente mit FCR....	153
6.5.1.2.2	Untersuchungen an 1-DH-Modellen mit Aminokomponente mit FCR	154
6.5.1.3	Vergleich und Zusammenfassung der Ergebnisse der FCR-Untersuchungen	156
6.5.2	Untersuchungen der Modelle auf ihr antioxidatives Verhalten mit der ESR	156
6.5.2.1	ESR-Untersuchungen an Modellen mit α -Dicarbonylverbindungen mit und ohne Aminokomponente	158
6.5.2.1.1	Untersuchungen an 1-DH-Modellen mit der ESR.....	158
6.5.2.1.2	Untersuchungen an D-Glucoson mit der ESR	164
6.5.2.1.3	Untersuchungen an 1-DH mit Aminokomponente mit der ESR	168
6.5.2.1.4	Untersuchungen an GLUC mit Aminokomponente mit der ESR	171
6.5.2.2	Zusammenfassung der Ergebnisse für die ESR-Untersuchungen an α -Dicarbonylverbindungen mit und ohne Aminokomponente	174
7.	Zusammenfassung	175
8.	Experimenteller Teil.....	182
8.1	Material und Methoden	182
8.1.1	Chemikalien.....	182
8.1.2	Lösungsmittel und Schutzgasarbeiten	182

8.1.3	Chromatographie	182
8.1.3.1	Dünnschichtchromatographie	182
8.1.3.2	Säulenchromatographie	182
8.1.4	NMR-Spektroskopie	183
8.1.4.1	Probenvorbereitung	184
8.1.4.2	Messbedingungen und -parameter	185
8.1.5	Antioxidative Methoden	186
8.1.5.1	FCR-Assay	186
8.1.5.2	TEAC-Assay	188
8.1.5.3	ESR-Spektroskopie	190
8.1.5.4	Gewichtetes Mittel der Antioxidativen Methoden (Weighted average antioxidant capacity, WAAOC)	193
8.1.6	Durchführung der Modellversuche	194
8.1.6.1	Zuckermodelle	195
8.1.6.2	Modelle mit Zucker und Aminokomponente	195
8.1.6.3	Modelle mit D-Glucoson	195
8.1.6.4	Modelle mit GLUC und Aminokomponente	196
8.1.6.5	Modelle mit 1-DH	196
8.1.6.6	Modelle mit 1-DH und Aminokomponente	196
8.1.6.7	Modelle mit 3-DH	196
8.1.6.8	Modelle mit 3-DH und Aminokomponente	196
8.1.6.9	Kombinatorische Modelle	197
8.1.6.9.1	GLUC/1-DH-Kombinationen	197
8.1.6.9.2	1-DH/3-DH-Kombinationen	197
8.1.6.9.3	3-DH/GLUC-Kombinationen	197
8.1.6.10	Bräunungsmessung	198
8.1.7	Analytik der α -Dicarbonyle	198
8.1.8	HPLC-MS-Analytik der Chinoxaline und weiterer Verbindungen	200

8.1.9	Analytik der Heterocyclen mittels HPLC/DAD	201
8.1.10	Gaschromatographie (GC/MS ⁿ), Nachweis von α -Dicarbonylverbindungen	202
8.1.11	Reaktionskontrollen mittels GC/MS ⁿ	203
8.1.12	Analytik der organischen Säuren	205
8.1.13	Reaktionskontrollen mittels HPLC-RI	206
8.2	Synthesestrategien	208
8.2.1	Synthese von 1-Desoxy-D- <i>erythro</i> -hexo-2,3-diulose	208
8.2.1.1	1-Desoxy-2- <i>O</i> -ethyl-4,5- <i>O</i> -isopropyliden-hex-1-en-3-ulose	208
8.2.1.2	1-Desoxy-4,5- <i>O</i> -isopropyliden-hexo-2,3-diulose	209
8.2.1.3	1-Desoxy-D- <i>erythro</i> -hexo-2,3-diulose	210
8.2.2	Synthese von D-Glucoson über eine Enzymreaktion	212
8.2.2.1	D-Glucoson (enzymatisch)	212
8.2.3	Synthese von D-Glucoson	213
8.2.3.1	D-Glucoson-di(phenylhydrazon)	214
8.2.3.2	D-Glucoson	215
8.2.4	Synthese von 3-Desoxyhexosulose über eine Enzymreaktion	217
8.2.4.1	1,2,5,6-Di- <i>O</i> -isopropyliden-3- <i>O</i> -(methylthio)thiocarbonyl- α -D-glucofuranose..	217
8.2.4.2	1,2,5,6-Di- <i>O</i> -isopropyliden-3-desoxy- α -D-glucofuranose	218
8.2.4.3	3-Desoxy-D- <i>ribo</i> -hexose	219
8.2.4.4	3-Desoxyhexosulose (enzymatisch)	220
8.2.5	Synthese von 3-Desoxyhexosulose (alternative Route)	222
8.2.5.1	3-Desoxyglucosulose-bis-(benzoylhydrazon)	222
8.2.5.2	3-Desoxyhexosulose	223
8.2.6	Synthese des Maltolderivats DHM	224
8.2.6.1	Synthese von 2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4(<i>H</i>)-pyran-4-on	224
9.	Anhang.....	226

Literaturverzeichnis.....	226
Abbildungsverzeichnis.....	I
Schemataverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis.....	IX
Abbildungsanhang	XI
Lebenslauf	LXXIII