

## Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>8</b>
<b>1. Theoretischer Teil.....</b>	<b>12</b>
1.1    Einleitung .....	12
1.2    Grundlagen .....	13
1.2.1    Die Maillard Reaktion .....	13
1.2.1.1    C <sub>6</sub> - $\alpha$ -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 $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen .....	43
<b>2. Zielstellung .....</b>	<b>45</b>
<b>3. Synthesen.....</b>	<b>47</b>
<b>3.1 Synthese von 1-Desoxy-D-<i>erythro</i>-hexo-2,3-diulose .....</b>	<b>47</b>
<b>3.2 Synthese von D-<i>Arabino</i>-hexo-2-ulose.....</b>	<b>48</b>
<b>3.3 Synthese von 3-Desoxy-<i>arabino</i>-hexo-2-ulose.....</b>	<b>49</b>
<b>3.4 Synthese von 2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4(H)-pyran-4-on ..</b>	<b>51</b>
<b>4. Strukturaufklärung und milieuabhängige Isomerenverteilungen .....</b>	<b>52</b>
4.1    Strukturaufklärung an D-Glucoson .....	52
4.2    Strukturaufklärung an 1-Desoxyglucoson .....	59
<b>5. Antioxidativität der Reinsubstanzen.....</b>	<b>69</b>

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

## Inhaltsverzeichnis

6.1.5.1 Untersuchungen der gebildeten $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen aus 1-DH mit Aminokomponente .....	107
6.1.5.2 Untersuchungen der gebildeten $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen aus GLUC mit Aminokomponente .....	108
6.1.5.3 Bildung von $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen aus den kombinatorischen Modellen mit Aminokomponente .....	110
6.1.5.3.1 Untersuchungen der gebildeten $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen aus 1-DH/GLUC mit Aminokomponente .....	110
6.1.5.3.2 Untersuchungen der gebildeten $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen aus 1-DH/3-DH mit Aminokomponente .....	113
6.1.5.3.3 Untersuchungen der gebildeten $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen aus GLUC/3-DH mit Aminokomponente .....	114
6.1.5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse für die Bildung von $\alpha$ -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 $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen und deren Kombination .....	129
6.4.3.1 Farbbildung von einzelnen $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen .....	129
6.4.3.2 Farbbildung von kombinatorischen Modellen.....	134
6.4.4 Farbbildung von Modellen aus einzelnen $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen und deren Kombination mit Aminokomponente .....	137
6.4.4.1 Farbbildung von einzelnen $\alpha$ -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 $\alpha$ -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 $\alpha$ -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 $\alpha$ -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 $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen mit und ohne Aminokomponente .....	174
<b>7. Zusammenfassung .....</b>	<b>175</b>
<b>8. Experimenteller Teil.....</b>	<b>182</b>
8.1 Material und Methoden .....	182
8.1.1 Chemikalien.....	182
8.1.2 Lösungsmittel und Schutzgasarbeiten .....	182

## Inhaltsverzeichnis

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 $\alpha$ -Dicarbonyle .....	198
8.1.8 HPLC-MS-Analytik der Chinoxaline und weiterer Verbindungen.....	200

## Inhaltsverzeichnis

8.1.9	Analytik der Heterocyclen mittels HPLC/DAD .....	201
8.1.10	Gaschromatographie (GC/MS <sup>n</sup> ), Nachweis von $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen	202
8.1.11	Reaktionskontrollen mittels GC/MS <sup>n</sup> .....	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-O-ethyl-4,5-O-isopropyliden-hex-1-en-3-ulose .....	208
8.2.1.2	1-Desoxy-4,5-O-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(phenylhydrazone) .....	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-O-isopropyliden-3-O-(methylthio)thiocarbonyl- $\alpha$ -D-glucofuranose..	217
8.2.4.2	1,2,5,6-Di-O-isopropyliden-3-desoxy- $\alpha$ -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-(benzoylhydrazone) .....	222
8.2.5.2	3-Desoxyhexosulose .....	223
8.2.6	Synthese des Maltolderivats DHHM .....	224
8.2.6.1	Synthese von 2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4(H)-pyran-4-on .....	224
9.	<b>Anhang.....</b>	<b>226</b>

## Inhaltsverzeichnis

<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>226</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>I</b>
<b>Schemataverzeichnis .....</b>	<b>VII</b>
<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>IX</b>
<b>Abbildungsanhang .....</b>	<b>XI</b>
<b>Lebenslauf.....</b>	<b>LXXIII</b>