

Über die Reaktion von Vanillin mit phenolischen Verbindungen

Concerning the Reaction of Vanillin with Phenolic Compounds

H. HAGEMANN und K. IMKAMPE

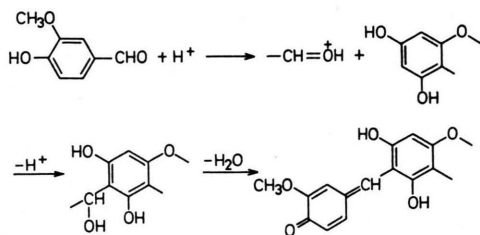
Lehrstuhl für Lebensmittelchemie, TU Hannover

(Z. Naturforsch. 27 b, 705—707 [1972]; eingegangen am 13. November 1971, revidiert am 22. März 1972)

Electron densities at the nucleus of several simple phenols and plant phenols such as catechin and quercetin are calculated by the HMO-method.

We found a correlation between the maximum of the electron density at the nucleus and the extinction value of the reaction product with vanillin. With the exception of quercetin an explanation is given by the HMO-calculation. Investigations into the structure of the reaction products have been carried out.

Wir befassen uns mit der quantitativen Bestimmung von in pflanzlichen Lebensmitteln vorkommenden Phenolen^{1,2}. So können solche mit reaktivem Phloroglucinkern nach der dünnstschichtchromatographischen Auftrennung spektralphotometrisch mittels der Rotfärbung mit Vanillin-HCl bzw. Vanillin-H₂SO₄ bestimmt werden. Obwohl diese Reaktion schon lange bekannt ist, herrscht keine Einigkeit über die Struktur des farbigen Endproduktes. Flavonoide, die neben dem Phloroglucinkern noch eine Carbonylgruppe haben (z. B. Quercetin), reagieren nicht. Dafür macht man die desaktivierende CO-Gruppen verantwortlich³. Bei anderen phenolischen Verbindungen wird verschiedentlich ein sterischer Effekt ins Feld geführt⁴. RIBÉREAU-GAYON³ beschreibt den Reaktionsverlauf wie folgt:

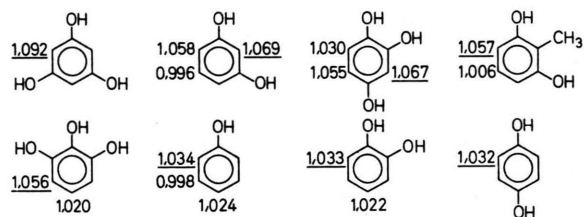


Das rote Endprodukt weist im Vanillinkern chinoide Struktur auf. Zum gleichen Ergebnis kommen SWAIN und GOLDSTEIN⁵. GIULIANO⁶ gibt dem Phloroglucinkern chinoiden Aufbau. PEW⁷ führt die Farbigkeit auf die Bildung eines stabilen Carboniumions zurück, das aus dem zunächst gebildeten Hydrol unter Säureeinwirkung entsteht.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. HAGEMANN, T.U. Hannover, Lehrstuhl für Lebensmittelchemie, D-3000 Hannover, Wunstorfer Str. 14.

Wir stellten uns die Aufgabe, den Einfluß der OH-Gruppen in verschiedenen Phenolen hinsichtlich ihrer Zahl und Stellung bei dieser Reaktion zu untersuchen. Es sollte dabei von besonderem Interesse sein, auch einmal kompliziert gebaute Pflanzenphenole wie Catechin und Quercetin zu berechnen und die Ergebnisse experimentell zu überprüfen. Ferner sollten mechanistische Studien durchgeführt werden.

Um mögliche elektronische Effekte zu untersuchen, wurden mit Hilfe des HMO-Modells Ladungsdichten an Modellverbindungen berechnet.



1.2.4.5-Tetrahydroxybenzol: 1,065, Nitrophenol: 1,079, Phloroglucincarbonsäure: 1,082.

Diese Modellverbindungen wurden unter definierten Reaktionsbedingungen mit Vanillin umgesetzt und die gefundenen Extinktionswerte als Funktion der maximalen Ladungsdichte aufgetragen (s. Abb.). Auch das später genau behandelte Catechin ist eingesetzt. Trägt man den Logarithmus der Extinktion als Funktion der Ladungsdichte auf, so erhält man eine Gerade.

Die Extinktionswerte sowie die Lage der Banden sind im experimentellen Teil angegeben.

Die Extinktionskoeffizienten einiger farbiger Reaktionsprodukte sind bekannt und stimmen näherungsweise überein⁸. Die Extinktionswerte stellen somit ein vergleichbares Konzentrationsmaß für

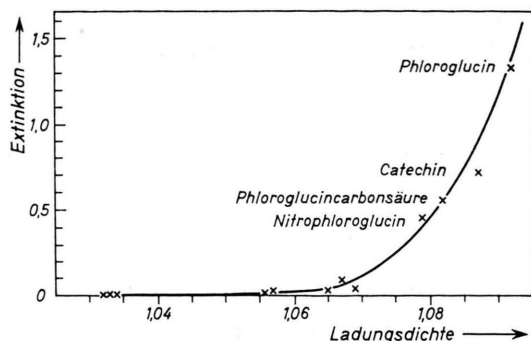


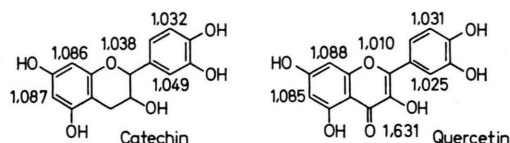
Abb. Die Farbintensität als Funktion der maximalen Ladungsdichte bei der Reaktion von phenolischen Verbindungen mit Vanillin-Schwefelsäure.

den gebildeten roten Farbstoff dar. In den meisten Fällen sind sie jedoch zeitabhängig, so daß auf den Zeitpunkt Null extrapoliert wurde. So ändert sich z. B. beim Reaktionsprodukt des Phloroglucins der Wert innerhalb einer Stde. von 1,33 auf 1,16. Nitrofloroglucin zeigt über Tage hinaus eine konstante Extinktion. Dinitrofloroglucin reagiert, wie zu erwarten ist, nicht mehr, da die Elektronendichte zu stark herabgesetzt ist.

Anstelle von Phloroglucin und Vanillin wurden 1.3.5-Trimethoxybenzol und 3.4-Dimethoxybenzaldehyd eingesetzt. Selbst bei hoher Säurekonzentration trat keine Rotfärbung auf, wohl aber wenn nur einer der Reaktionspartner methyliert war. Bei den Derivaten sollte jedoch der erste Reaktionsschritt und die Ausbildung der Carboniumstruktur infolge der größeren Elektronendonatorwirkung der Methoxygruppe begünstigt sein. Aus unseren Ergebnissen ist nun zu folgern, daß in dem farbigen Endprodukt eine chinoider Struktur vorliegt, die sich bei den Derivaten nicht ausbilden kann. Welche der beiden möglichen chinoiden Strukturen zutrifft, wird vom Reaktionspartner des Vanillins sowie von den Reaktionsbedingungen abhängen.

Am Phloroglucin sollte auch ein mehrfacher Angriff stattfinden können, wenn sich die chinoider Struktur im Vanillinkern ausbildet. Das wird durch die Ergebnisse von WENZEL⁹ wahrscheinlich gemacht, der neben dem einfachen Kondensationsprodukt noch ein weiteres darstellte, das sich aus 2 Mol Vanillin und 1 Mol Phloroglucin unter Austritt von 2 Mol Wasser bildet. Das gleiche wird auch für alle anderen Phenole, die mehr als ein Zentrum mit hoher Ladungsdichte aufweisen, gelten.

Als Naturstoff mit reaktivem Phloroglucinkern wurde Catechin eingesetzt, bei dem Experiment und HMO-Berechnung in gutem Einklang stehen.



Quercetin zeigt keine Reaktion, obwohl die berechneten Ladungsdichten im Phloroglucinkern hoch genug liegen. Das gleiche gilt für das entsprechende Flavanon. Bei der Erklärung anderer Autoren³, die eine verminderte Ladungsdichte für das Nichtreagieren verantwortlich machen, sollte beachtet werden, daß die CO-Gruppe als Substituent 2. Ordnung dieselbe in m-Stellung kaum beeinflusst. Vielmehr scheint die CO-Gruppe direkt zu stören.

Dazu stellen wir folgende Erklärung zur Diskussion:

Von Benzophenonsystemen ist die Erscheinung der EDA-Komplexe bekannt, bei der sich Lewis-Säuren an den Carbonylsauerstoff anlagern und eine Färbung (CT-Bande) bewirken¹⁰. Die CT-Bande von Methoxy- und Hydroxybenzophenonen verursacht eine Gelbfärbung, die auch beim Quercetin zu beobachten ist. Starke Elektronendonatoren am Gerüst erhöhen die Ladungsdichte am Carbonylsauerstoff erheblich. Das trifft besonders bei den Methoxybenzophenonen zu, von denen unter bestimmten Reaktionsbedingungen gelbe EDA-Komplexe mit PCl_5 als Lewis-Säure in fester Form gewonnen werden können¹¹. Wengleich Quercetin mit PCl_5 in anderer Weise reagieren wird (Ausweichreaktion mit den OH-Gruppen), sollte es im allgemeinen aufgrund seiner extrem hohen Ladungsdichte am Carbonylsauerstoff (1,631) ebenso gut zur Ausbildung von EDA-Komplexen befähigt sein wie das 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethoxybenzophenon (1,624). Dieses hat im Benzophenonsystem die höchste Ladungsdichte am Carbonylsauerstoff.

Tritt nun die protonierte Aldehydgruppe des Vanillins mit der π -Elektronenwolke des Quercetins in Wechselwirkung, so wird sie sich zum Carbonylsauerstoff hin orientieren, wo die weitaus größte Ladungsdichte vorliegt. Mit dem Quercetin steht seine protonierte Form im Gleichgewicht. Diese sollte mit dem protonierten Aldehyd wegen der

gleichen Ladung nicht in Reaktion treten können. In beiden Fällen wird also ein Angriff am Ring verhindert.

Mit dem HMO-Modell, das sich bei unserer Problemstellung als nützlich erwiesen hat, können nun weitere Pflanzenphenole berechnet werden. Es lassen sich mit den ermittelten Ladungsdichten mögliche Reaktionszentren angeben. Eine experimentelle Überprüfung der Ergebnisse kann durchgeführt werden.

Experimenteller Teil

Eingesetzte Lösungen: 0,1 M Substanz, 0,1 M Vanillin, 5 ml konz. H_2SO_4 /100 ml Lösung; Lösungsmittel: Methanol.

5 ml Substanz-, 5 ml Vanillin- und 0,4 ml H_2SO_4 -Lösung wurden auf 20 ml aufgefüllt und mit dem Spektralphotometer SP 800 A von Unicam vermessen. Die Extinktionswerte beziehen sich auf eine Schichtdicke von 0,5 cm.

Phenol, Brenzcatechin und Hydrochinon zeigen keine Färbung.

1.3.5-Trimethoxybenzol, 1.2.4-Tri-, 1.2.4.5-Tetrahydroxybenzol, Dinitro- und Nitrophenol wurden nach Literaturangaben dargestellt. Eine vorzügliche

	λ_{\max} [nm]	<i>E</i>
Phloroglucin	485	1,33
Catechin	498	0,72
Phloroglucincarbonsäure	483	0,56
Nitrophenol	515	0,46
1,2,4-Trihydroxybenzol	534	0,10
Resorcin	515	0,04
2-Methylresorcin	522	0,025
1.2.4.5-Tetrahydroxybenzol	536	0,015
Pyrogallol	510	0,010

Reinigung des 1.2.4-Trihydroxybenzols gelang über Polyamid mit dem Fließmittel Benzol – Methanol – Eisessig (10 : 2 : 1).

Zu den HMO-Berechnungen

Parameter nach A. STREITWIESER¹²

C=O	: $h_O = 1,0$	$h_{C=O} = 1,0$		
C–OH	: $h_O = 2,5$	$h_{C-O} = 0,8$		
–O–	: $h_O = 3,0$			
NO ₂	: $h_O = 1,0$	$h_N = 2,0$	$k_{NO} = 0,7$	
COOH	: $h_O = 2,4$	$h_C = 0,8$	$k_{C-O} = 0,8$	
CH ₃	: $h_{CH_3} = -0,1$			

Beim C-Atom der Carboxylgruppe ist ein induktiver Effekt nach Dewar berücksichtigt worden.

¹ W. HEIMANN, K. HERRMANN u. G. FEUCHT, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **145**, 20, 199 [1971].

² W. G. BERGER u. K. HERRMANN, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **146**, 266, 275 [1971].

³ R. RIBÉREAU-GAYON, Les Composes Phenoliques Des Vegetaux, S. 49, Dunod, Paris 1968.

⁴ J. L. GOLDSTEIN u. T. SWAIN, Phytochem. **2**, 375 [1963].

⁵ T. SWAIN u. J. L. GOLDSTEIN, in: J. B. PRIDHAM, Methods in Polyphenol Chemistry, S. 137, Pergamon Press, Oxford 1963.

⁶ R. GIULIANO, Ann. Chim. applic. **29**, 86 [1939].

⁷ J. C. PEW, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1678 [1951].

⁸ J. L. GOLDSTEIN u. T. SWAIN, Phytochem. **2**, 376 [1963].

⁹ F. WENZEL, Mh. Chem. **34**, 1915 [1913].

¹⁰ G. BRIEGLEB, Elektronen – Donator – Acceptor-Komplexe, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.

¹¹ H. HAGEMANN, Dissertationsarbeit, TU Hannover 1971.

¹² A. STREITWIESER, JR., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley, New York-London 1961.