



Technische  
Universität  
Braunschweig



# Auswirkungen von Stress auf die Synthese von Sekundärstoffen in Gewürz- und Arzneipflanzen

Jana Paulsen



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



## Auswirkungen von Stress auf die Synthese von Sekundärstoffen in Gewürz- und Arzneipflanzen





# Auswirkungen von Stress auf die Synthese von Sekundärstoffen in Gewürz- und Arzneipflanzen

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer

Doktorin der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Jana Paulsen  
aus Eutin



## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2014

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2014

1. Referent:	apl. Professor Dr. Dirk Selmar
2. Referent:	Professor Dr. Peter Winterhalter
eingereicht am:	11.06.2014
mündliche Prüfung (Disputation) am:	11.09.2014

Druckjahr 2014

Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig

Fakultät für Lebenswissenschaften

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2014

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2014

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-95404-814-4

eISBN 978-3-7369-4814-3



## VORVERÖFFENTLICHUNGEN DER DISSERTATION

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### Tagungsbeitrag

Paulsen, J., M. Kleinwächter und A. Radwan: Impact of drought stress on the concentration of relevant natural products in spice plants; Shizuoka University International Symposium 2011 "Initiatives for Crossing Boundaries within Science and Technology", 28.-29. November 2011, Shizuoka, Japan.

### Publikation

Paulsen, J., M. Yahyazadeh, S. Hänsel, M. Kleinwächter, K. Ibrom und D. Selmar: Dihydrocoptisine - the genuine alkaloid from *Chelidonium majus*. *Phytochemistry*, zur Veröffentlichung eingereicht



## DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dirk Selmar für die Überlassung des interessanten Themas und die wissenschaftliche Betreuung. Seine Förderung und Diskussionsbereitschaft haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Peter Winterhalter danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie für sein Mitwirken in der Prüfungskommission. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Hermann Wätzig für sein Mitwirken in der Prüfungskommission.

Herzlichen Dank an alle, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Bei allen Mitarbeitern des Instituts für Pflanzenbiologie und insbesondere der Arbeitsgruppe möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bedanken. Danke an Herrn Dr. Maik Kleinwächter für die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft. Frau Anika Richter danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Analysen während meiner Schwangerschaft. Bei Herrn Mahdi Yahyazadeh bedanke ich mich für die Hilfe während der Isolierung des Dihydrocoptisins. Und danke an alle für die schönen Gesprächsrunden während unserer Pausen.

Frau Dr. Elke Bloem sowie ihren Mitarbeiterinnen des Instituts für Pflanzenernährung und Bodenkunde des JKI danke ich für die Durchführung und Unterstützung der zahlreichen sehr zeitintensiven Gewächshausversuche und für die Unterstützung beim Mörsern der unendlichen Anzahl von Proben. Auch an alle „Gieß-“ und Erntehelfer ein herzliches Dankeschön.

Danke an Frau Dr. Kerstin Ibrom für die durchgeführten NMR-Experimente sowie an Herrn Dr. Uli Papke für die Durchführung der zahlreichen massenspektrometrischen Messungen.

Ganz besonders möchte ich meiner Familie für den Rückhalt während der gesamten Arbeit danken; insbesondere bei dir, Thomas, für die unendliche Unterstützung und die tolle Zeitplanung und -einteilung mit Julian!



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN UND KENNNTNISSTAND</b>	<b>3</b>
2.1	SEKUNDÄRE PFLANZENSTOFFE	3
2.1.1	Polyphenole	3
2.1.1.1	Nichtflavonoide Polyphenole: Vorkommen und Funktionen	4
2.1.1.2	Flavonoide: Vorkommen und Funktionen	4
2.1.1.2.1	Flavone	5
2.1.1.2.2	Flavonole	5
2.1.1.2.3	Biflavonoide	6
2.1.1.3	Biosynthese der Polyphenole	6
2.1.1.3.1	Biosynthese der aromatischen Aminosäuren: Der Shikimatweg	6
2.1.1.3.2	Biosynthese von Zimtsäure- und Benzoesäurederivaten	7
2.1.1.3.3	Biosynthese von Flavonoiden	8
2.1.1.3.4	Regulation der Biosynthese	9
2.1.2	Alkaloide	10
2.1.2.1	Vorkommen und Funktion	10
2.1.2.2	Biosynthese	11
2.1.2.2.1	Biosynthese von Benzylisochinolinalkaloiden	11
2.1.2.2.2	Regulation der Biosynthese	14
2.1.3	Terpenoide	14
2.1.3.1	Vorkommen und Funktion	14
2.1.3.2	Biosynthese der Terpenoide	15
2.1.3.2.1	Der Mevalonat-Weg	16
2.1.3.2.2	Methylerythritolphosphatweg	16
2.1.3.2.3	Bildung von GPP, FPP und GGPP	17
2.1.3.2.4	Regulation der Biosynthese	18
2.2	STRESS IN PFLANZEN	19
2.2.1	Abiotischer und biotischer Stress	19
2.2.1.1	Reaktionen der Pflanze auf Stress	20
2.2.1.2	Signalwege in der Pflanze unter Stress	20
2.2.1.3	Stress und sekundäre Pflanzenstoffe	22
2.2.1.4	Trockenstress	24
2.2.1.4.1	Reaktion der Pflanze auf Trockenstress	24
2.2.1.4.2	Der überreduzierte Zustand	25



2.2.1.4.3	Sekundärstoffe und Trockenstress .....	27
2.3	PFLANZENBESCHREIBUNGEN.....	28
2.3.1	Petersilie ( <i>Petroselinum crispum</i> (Mill.) NYM. ex A.W. HILL) .....	28
2.3.1.1	Beschreibung.....	28
2.3.1.2	Wertbestimmende Inhaltsstoffe .....	29
2.3.2	Thymian ( <i>Thymus vulgaris</i> L.) .....	30
2.3.2.1	Beschreibung.....	30
2.3.2.2	Inhaltsstoffe .....	31
2.3.3	Schöllkraut ( <i>Chelidonium majus</i> L.).....	32
2.3.3.1	Beschreibung.....	32
2.3.3.2	Inhaltsstoffe .....	33
2.3.4	Johanniskraut ( <i>Hypericum perforatum</i> L.) .....	34
2.3.4.1	Beschreibung.....	34
2.3.4.2	Wertbestimmende Inhaltsstoffe .....	35
<b>3</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>38</b>
3.1	PETERSILIE ( <i>PETROSELINUM CRISPUM</i> (MILL.) NYM. EX A.W. HILL).....	39
3.1.1	Quantifizierung der Flavone .....	39
3.1.2	Einfluss von Trockenstress und Induktoren .....	42
3.1.2.1	Evapotranspiration der Pflanzen .....	42
3.1.2.2	Biomasse.....	44
3.1.2.3	Gehalt an Flavonen .....	45
3.1.2.4	Gehalt an Gesamtpolyphenolen.....	47
3.1.2.5	Gehalt an etherischem Öl .....	49
3.1.3	Diskussion .....	52
3.2	THYMIAN ( <i>THYMUS VULGARIS</i> L.).....	56
3.2.1	Einfluss von Trockenstress und Induktoren .....	56
3.2.1.1	Evapotranspiration der Pflanzen .....	56
3.2.1.2	Biomasse.....	58
3.2.1.3	Gehalt an Terpenen.....	59
3.2.1.4	Gehalt an Gesamtpolyphenolen.....	64
3.2.2	Diskussion .....	66
3.3	SCHÖLLKRAUT ( <i>CHELIDONIUM MAJUS</i> L.) .....	69
3.3.1	Dihydrocoptisin - das Hauptalkaloid in Schöllkraut .....	69
3.3.2	Einfluss von Trockenstress und Induktoren .....	74
3.3.2.1	Evapotranspiration der Pflanzen .....	74
3.3.2.2	Biomasse .....	75



3.3.2.3	Gehalt an Alkaloiden .....	77
3.3.2.4	Gehalt an Gesamtpolyphenolen .....	79
3.3.3	Diskussion .....	81
3.4	JOHANNISKRAUT ( <i>HYPERICUM PERFORATUM</i> L.) .....	83
3.4.1	Einfluss von Trockenstress und Induktoren .....	83
3.4.1.1	Evapotranspiration der Pflanzen .....	83
3.4.1.2	Biomasse .....	85
3.4.1.3	Gehalt an Hyperforinen .....	86
3.4.1.4	Gehalt an Hypericinen .....	89
3.4.1.5	Gehalt an Flavonolen und Biflavonoiden .....	91
3.4.1.6	Gehalt an Gesamtpolyphenolen .....	94
3.4.2	Diskussion .....	96
3.5	EFFEKTE DER STRESSOREN - EIN VERGLEICH DER VERSUCHSPFLANZEN .....	100
3.6	DISKUSSION .....	104
3.6.1	Auswirkungen der unterschiedlichen Biomassenentwicklungen .....	104
3.6.2	Trockenstress: Wasserdefizit und CO <sub>2</sub> -Mangel .....	108
3.6.3	Sekundärstoffwechsel und Trockenstress .....	110
3.6.4	Anwendungsrelevanz .....	112
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>113</b>
<b>5</b>	<b>MATERIAL UND METHODEN .....</b>	<b>117</b>
5.1	PFLANZENMATERIAL UND CHEMIKALIEN .....	117
5.1.1	Pflanzenmaterial .....	117
5.1.2	Chemikalien .....	117
5.2	PFLANZENANBAUBEDINGUNGEN .....	119
5.2.1	Petersilie .....	119
5.2.2	Thymian .....	119
5.2.3	Schöllkraut .....	120
5.2.4	Johanniskraut .....	121
5.3	GERÄTE UND PARAMETER .....	122
5.3.1	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) .....	122
5.3.2	Gaschromatographie (GC) .....	122
5.3.3	Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) .....	122
5.3.4	Massenspektrometer (MS) .....	123
5.3.5	Kernresonanzspektroskopie (NMR) .....	123
5.3.6	Photometer .....	123



5.3.7	Gefriertrocknung.....	123
5.3.8	Kugelmühle.....	123
5.4	ANALYTISCHE METHODEN.....	124
5.4.1	Allgemein.....	124
5.4.2	Bestimmung der Trockenmasse.....	125
5.4.3	Quantifizierung des etherischen Öls in Petersilie.....	125
5.4.4	Quantifizierung der Flavone in Petersilie.....	125
5.4.5	Quantifizierung der Terpene in Thymian.....	126
5.4.6	Quantifizierung der Alkaloide in Schöllkraut.....	126
5.4.7	Quantifizierung der Hyperforine, Hypericine und Flavonoide in Johanniskraut.....	127
5.4.8	Bestimmung des Gesamtphenolgehaltes nach Folin-Ciocalteu.....	128
5.5	PRÄPARATIVE METHODEN.....	129
5.5.1	Isolierung von Dihydrocoptisin.....	129
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>131</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>147</b>



## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ATP	Adenosintriphosphat
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
dt	Dublett von Tripletts
c	Konzentration
cm	Zentimeter
CMP	Cytidinmonophosphat
CTP	Cytidintriphosphat
CoA	Coenzym A
$\delta$	chemische Verschiebung
DMAPP	Dimethylallyldiphosphat
FAD	Flavin-Adenin-Dinukleotid
FE	Flächeneinheit [mV.s]
FG	Frischgewicht
g	Gramm
GAE	Gallussäure-Äquivalente
GC	Gaschromatographie
GGPP	Geranylgeranyldiphosphat
GPP	Geranyldiphosphat
ha	Hektar
HMG	3-Hydroxyl-3-methylglutaryl
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
Hz	Hertz
IPP	Isopentenylidiphosphat
J	Kopplungskonstante
JA	Jasmonsäure
K	Kelvin
L	Liter
$\lambda_{\max}$	Absorptionsmaximum
m	Multipllett
[M <sup>+</sup> ]	Molekülion (positiver Modus)
MeJA	Methyljasmonat



MeJA+	Methyljasmonat (Konzentration der applizierten Lösung: 2296 $\mu\text{M}$ )
MeOH	Methanol
MEP	Methylerythritolphosphat
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute
mm	Millimeter
$\mu\text{L}$	Mikroliter
$\mu\text{M}$	Mikromolar
MS	Massenspektrometrie
MVA	Mevalonat
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung
NADP <sup>+</sup>	Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat (oxidierte Form)
NADPH + H <sup>+</sup>	Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat (reduzierte Form)
nm	Nanometer
p.a.	per analysis
PAL	Phenylalanin-Ammonium-Lyase
PEP	Phosphoenolpyruvat
ppm	parts per million
PR	pathogenesis-related
R <sup>2</sup>	Bestimmtheitsmaß
ROS	reactive oxygen species
rpm	Umdrehungen pro Minute
R <sub>i</sub>	Retentionszeit
s	Singulett
SA	Salicylsäure
SAM	S-Adenosylmethionin
SOD	Superoxiddismutase
t	Triplett
TLC	Thin layer chromatography
TM	Trockenmasse
UV	Ultraviolett
v	Volumenverhältnis
XTT	2,3-Bis-(2-methoxy-4-nitro-5-sulfophenyl)-2H-tetrazolium-5-carboxanilid Natriumsalz



# 1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Der Grundstoffwechsel ist in nahezu allen Pflanzen gleich und umfasst die Prozesse des Energie- und Baustoffwechsels. Von diesem Primärstoffwechsel, der vor allem den Metabolismus von Kohlenhydraten, Proteinen und Lipiden umfasst, unterscheidet man den sogenannten sekundären Stoffwechsel (HARTMANN, 1985). Die Bedeutung des Sekundärstoffwechsels liegt in der Interaktion der Pflanzen mit ihrer Umwelt. Die wichtigsten Funktionen sind die Abwehr von Herbivoren oder Pathogenen und von Pflanzen, die um Licht, Nährstoffe und Wasser konkurrieren. Darüber hinaus sind viele Sekundärstoffe wichtig für die Anlockung von bestäubenden und samenverbreitenden Tieren oder für den Schutz der Pflanze gegen abiotischen Stress (WINK, 2010).

Sekundärmetaboliten werden oft nur in bestimmten Geweben, Zellen oder Organen synthetisiert. Sie werden vor allem dort akkumuliert, wo sie für das Überleben und die Vermehrung der Pflanze von Bedeutung sind, nämlich in epidermalen und Rindengewebe, in Blüten, Früchten und Samen (WINK, 2010). Aufgrund der vielfältigen Funktionen wurden im Zuge der Evolution unzählige Substanzen entwickelt. Die wichtigsten Klassen sind: Polyphenole, Alkaloide, Terpene, nicht-proteinogene Aminosäuren und schwefelhaltige Verbindungen wie Glucosinolate, deren biosynthetische Vorstufen alle dem Primärstoffwechsel entstammen (HARTMANN, 1985).

Sekundäre Pflanzenstoffe finden seit langem Verwendung in der Medizin, als Aroma- und Duftstoffe oder als Farbstoffe (KOES et al., 1994). Der charakteristische Geschmack vieler Gewürze und pflanzlicher Lebensmittel ist auf das Vorhandensein spezifischer Sekundärstoffe zurückzuführen. Ebenso werden viele sekundäre Pflanzenstoffe in zunehmendem Maße Lebensmitteln und Kosmetika zugesetzt, um ihre positiven Wirkungen zu nutzen. So wird vielen Terpenoiden, Polyphenolen, Alkaloiden und schwefelhaltigen Verbindungen eine gesundheitsfördernde Wirkung zugeschrieben (CROZIER et al., 2006b). In diesem Sinne empfiehlt die Deutsche Gesellschaft für Ernährung fünf Portionen Obst und Gemüse am Tag, da die darin enthaltenen sekundären Pflanzenstoffe das Risiko von Herz-Kreislauf-Erkrankungen und Krebs verringern sollen (DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR ERNÄHRUNG E. V., 2005). Im medizinischen Bereich werden vor allem Reinsubstanzen eingesetzt, insbesondere Alkaloide, da diese



meist eine mehr oder weniger ausgeprägte pharmakologische Wirkung besitzen (HESSE, 2000).

Die Biosynthese der Sekundärstoffe kann durch viele exogene Faktoren beeinflusst werden. So ist schon lange bekannt, dass Gewürze, die von Pflanzen aus mediterranen Gebieten stammen, sehr viel aromatischer sind als entsprechende Gewürze aus gemäßigten Breiten. Gleiches gilt für Arzneipflanzen, die unter semiariden Bedingungen höhere Gehalte der jeweiligen Sekundärstoffe aufweisen als unter gemäßigten Bedingungen. Dieses Phänomen lässt sich auf den Trockenstress zurückführen, dem die Pflanzen in mediterranen Gebieten verstärkt ausgesetzt sind (SELMAR, 2008). Bisher sind jedoch nur wenige Informationen zur Wirkung von Stress - insbesondere Trockenstress - auf die Sekundärstoffsynthese und damit die Qualität der Gewürz- und Arzneipflanzen bekannt. Die vorliegende Arbeit ist in diese Thematik eingebettet. Im Fokus des Interesses steht dabei die Frage, inwiefern sich die Sekundärstoffgehalte durch Trockenstress oder durch die Applikation von Induktoren wie Methyljasmonat oder Salicylsäure steigern lassen und welche grundsätzlichen Prozesse dabei eine Rolle spielen. Um die Wirkung von Trockenstress auf die Biosynthese verschiedenster Sekundärstoffklassen erfassen zu können und allgemeine Aussagen zu treffen, sind grundsätzliche Kenntnisse der Biosynthese der Sekundärstoffe notwendig. Deshalb erfolgt im anschließenden Kapitel eine eingehende Darstellung ausgewählter Biosynthesewege sekundärer Pflanzenstoffe. Des Weiteren werden auch die komplexen physiologischen Prozesse, die unter abiotischem Stress in Pflanzen ablaufen, vorgestellt, um deren grundsätzliche Auswirkung auf den Sekundärstoffwechsel erfassen zu können.

Ziel dieser Arbeit ist es, sowohl den Einfluss von Trockenstress als auch die Wirkung von Induktoren wie Methyljasmonat und Salicylsäure auf die Gehalte verschiedener Sekundärstoffe zu analysieren. Um ein möglichst breites Spektrum an Sekundärstoffen einzubeziehen, wurden unterschiedliche Versuchspflanzen eingesetzt: Petersilie (Flavone, etherisches Öl), Thymian (Terpene), Johanniskraut (Flavonoide, Phloroglucine, Naphthodianthrone) und Schöllkraut (Alkaloide). Auf der Basis dieser Untersuchungen sollen allgemeine Aussagen abgeleitet werden, wie abiotischer Stress den pflanzlichen Sekundärstoffwechsel grundsätzlich beeinflusst und wie diese Erkenntnisse genutzt werden können, um die Qualität von Gewürz- und Arzneipflanzen zu erhöhen.

## 2 GRUNDLAGEN UND KENNTNISSTAND

### 2.1 Sekundäre Pflanzenstoffe

Es gibt eine enorme Vielfalt an Sekundärstoffen, die nach unterschiedlichen Kriterien klassifiziert werden können. Eine einfache Klassifizierung erfolgt nach der chemischen Struktur der Sekundärstoffe. Demnach gibt es drei Hauptgruppen: Phenole, Alkaloide und Terpene (CROZIER et al., 2006a). Obwohl die Sekundärstoffe einer Gruppe ähnliche Strukturen besitzen, kann die Biogenese unterschiedlich verlaufen. So können beispielsweise phenolische Verbindungen über den Shikimatweg, den Polyketidweg oder den Isoprenoidweg synthetisiert werden. Daher ist die Klassifizierung nach den biogenetischen Vorstufen - Shikimat, Acetat und Mevalonat bzw. Methylerythritolphosphat - häufig sinnvoller (DEWICK, 2009).

In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Einteilung der Sekundärstoffe nach der chemischen Struktur. In diesem Kapitel werden Polyphenole, Alkaloide und Terpene sowie deren Biosynthese detailliert dargestellt.

#### 2.1.1 Polyphenole

Polyphenole sind im Pflanzenreich weit verbreitet. Die aromatischen Verbindungen besitzen eine oder mehrere Hydroxylgruppen. Nach CROZIER et al. (2006a) lassen sie sich in Flavonoide und nichtflavonoide Polyphenole unterteilen (Abbildung 2.1).

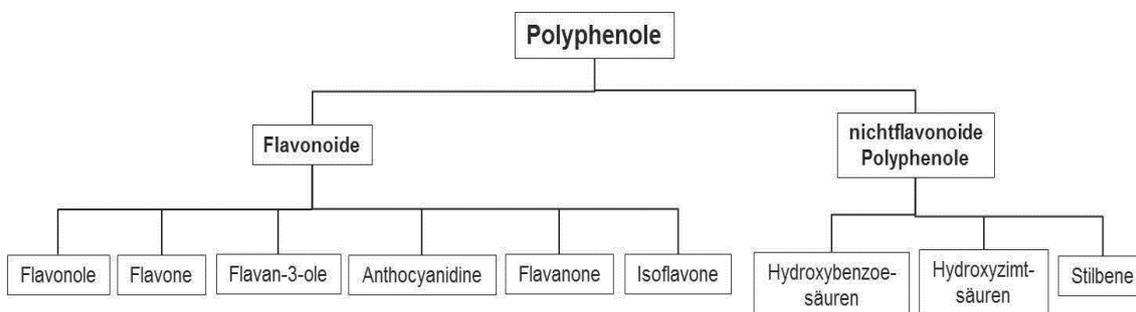


Abbildung 2.1: Klassifizierung der Polyphenole (nach CROZIER et al., 2006a)

Die meisten Polyphenole liegen glykosidisch gebunden oder mit organischen Säuren verestert vor (CROZIER et al., 2006a), wodurch ihr hydrophiler Charakter gesteigert wird. Polyphenole werden in der Regel in der Zellvakuole akkumuliert oder finden sich apoplastisch im Zellwandbereich (WINK, 1987).

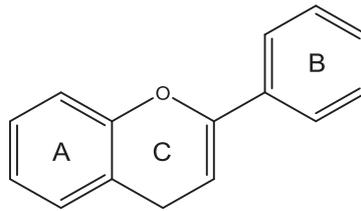
### 2.1.1.1 Nichtflavonoide Polyphenole: Vorkommen und Funktionen

Die Gruppe der nichtflavonoiden Polyphenole umfasst die Stilbene und die Phenolcarbonsäuren, die sich in Hydroxybenzoesäuren und Hydroxyzimtsäuren unterteilen. Aufgrund ihrer Wirkung werden Hydroxybenzoesäuren auch als Gerbstoffe bezeichnet. Die Gerbstoffe lassen sich wiederum in zwei Gruppen einteilen, nämlich in die hydrolysierbaren, die sich von der Gallussäure ableiten, und in die kondensierten Gerbstoffe, die sich vom Catechin ableiten (CROZIER et al., 2006a).

Gallussäure ist die häufigste Verbindung der Hydroxybenzoesäuren und ist Bestandteil der hydrolysierbaren Gerbstoffe (=Gallotannine). Die wichtigsten Hydroxyzimtsäurederivate sind *p*-Cumarsäure, Kaffeesäure, Ferulasäure oder Sinapinsäure. In der Regel liegen diese als Ester der Chinasäure, Shikimisäure oder Weinsäure oder als Glykoside vor. So ist Chlorogensäure ein Ester aus Kaffeesäure und Chinasäure (KOES et al., 1994, CROZIER et al., 2006a). Meist sind Hydroxyzimtsäurederivate Vorstufen zu anderen Verbindungen, wie den Flavonoiden, Stilbenen, Cumarinen oder den aromatischen Alkaloiden (VOGT, 2010). Häufig sind die entsprechenden Endprodukte, wie beispielsweise die Stilbene, Phytoalexine; d.h. sie werden als Reaktion auf Pathogenbefall gebildet, wie z.B. das Resveratrol in Weinreben und Weintrauben (CROZIER et al., 2006a).

### 2.1.1.2 Flavonoide: Vorkommen und Funktionen

Die größte Gruppe der Polyphenole sind mit bislang über 3.000 bekannten Strukturen die Flavonoide. Der Flavangrundkörper (Abbildung 2.2) besteht aus zwei aromatischen Ringen (A und B) und einem heterocyclischen Ring (C). Flavonoide werden nach dem Grad der Oxidation des C-Rings unterteilt. Flavonoide sind im Pflanzenreich weit verbreitet und haben etliche Funktionen. Farbige Pigmente in Blüten, meist Anthocyane und Flavone, fungieren als visuelles Signal für Tiere und locken bestäubende Insekten oder samenverbreitende Vögel an (KOES et al., 1994).



**Abbildung 2.2: Flavangrundgerüst**

Da Flavonoide UV-Licht stark absorbieren, schützen sie die Pflanze vor Schäden durch UV-Licht. In vielen Fällen wird die Biosynthese der Flavonoide durch Pathogenbefall induziert, so dass diese ebenfalls Phytoalexine darstellen. Oligomere wie die Tannine geben der Pflanze zusätzlich Struktur und sind als Gerbstoffe wichtige Faktoren bei der allgemeinen Pathogenabwehr im Rahmen hypersensitiver Reaktionen (KOES et al., 1994). Im Folgenden werden einige Flavonoidgruppen eingehender beschrieben.

#### **2.1.1.2.1 Flavone**

Flavone kommen sowohl in Algen als auch in höheren Pflanzen vor. Meistens liegen sie als *O*- oder *C*-Glykoside in den Vakuolen vor und stellen gelbe Copigmente der Anthocyane in Blüten dar (CROZIER et al., 2006a). Häufig auftretende Flavone sind Apigenin und Luteolin. Apigenin kommt beispielsweise in hohen Konzentrationen in Petersilie (185 mg/100 g) und Sellerie (75 mg/100 g) vor (JUSTESEN et al., 1998).

#### **2.1.1.2.2 Flavonole**

Mit über 450 bekannten Strukturen sind Flavonole die häufigsten Flavonoide. Oft liegen sie als *O*-Glykoside vor (IWASHINA, 2000). Flavonole werden im äußeren Bereich des Gewebes von z.B. Früchten oder Blättern akkumuliert, da ihre Biosynthese durch Licht angeregt wird (MANACH et al., 2004). Ein weit verbreitetes Flavonol ist Quercetin. Die glykosylierten Quercetinverbindungen Rutin, Hyperosid und Isoquercetrin sind die bedeutendsten Flavonoide in Johanniskraut (HÖLZL und PETERSEN, 2003).