

## D-(+)-Dikaffeoyl-Weinsäure aus Endivien (*Cichorium endivia* L.)

D-(+)-Dikaffeoyl Tartaric Acid from Endives (*Cichorium endivia* L.)

M. Wöldecke und K. Herrmann

Lehrstuhl für Lebensmittelchemie, Technische Universität Hannover

(Z. Naturforsch. **29** c, 360–361 [1974]; eingegangen am 15. Februar/22. April 1974)

Dikaffeoyl Tartaric Acid, Caffeic Acid Esters, Endives

The predominant caffeic acid compound of endives has been crystallized after column chromatography on polyamide and cellulose and was identified as D-(+)-dikaffeoyl tartaric acid.

Werden Pflanzen, z. B. Obst und Gemüse<sup>1–3</sup>, auf das Vorkommen von Verbindungen der Kaffeesäure geprüft, so wird diese Säure meist aufgefunden, wenn auch häufig in geringer bis sehr geringer Konzentration. Neben der bekannten Chlorogensäure (3-Kaffeoyl-chinasäure) gibt es eine größere Zahl bekannter Kaffeesäureester<sup>1</sup>, und es werden immer noch neue aufgefunden, wodurch der alleinige papier- oder dünnschichtchromatographische Nachweis recht problematisch erscheint.

So sind auch Ester aus Kaffeesäure und Weinsäure verschiedentlich in der Natur aufgefunden worden. Als erste isolierten Scarpati u. Mitarb. eine Dikaffeoyl-weinsäure<sup>4</sup> und später eine Monokaffeoyl-weinsäure<sup>5</sup> aus der Cichorie (*Cichorium intybus* L., Compositae). – In beiden Verbindungen lag die Weinsäure in der D-(–)-Form vor; die Verbindungen selbst waren rechtsdrehend. Das Vorkommen von Monokaffeoyl-weinsäure in der Weinrebe (*Vitis vinifera* L., Vitaceae) wies Ribéreau-Gayon<sup>6</sup> nach. Dikaffeoyl-weinsäure ist kürzlich von unserem Arbeitskreis auch aus Kopfsalat (*Lactuca sativa* L., Compositae) isoliert worden<sup>7</sup>.

### Ergebnisse

Wir konnten nunmehr auch in Endivien D-(+)-Dikaffeoyl-weinsäure nachweisen, Schmelzpunkt 204–206 °C,  $[\alpha]_D^{25} = +374^\circ$  ( $c = 0,815$  in Methanol,  $l = 0,2$ ). Scarpati und Oriente<sup>4</sup> erhielten für die beiden von ihnen synthetisierten optisch aktiven Dikaffeoyl-weinsäuren eine spezifische Drehung von  $[\alpha] = +384,6^\circ$  bzw.  $-384,2^\circ$  (in Methanol).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Herrmann, Technische Universität Hannover, Lehrstuhl für Lebensmittelchemie, D-3000 Hannover, Wunstorfer Str. 14.

\* hRf-Wert = Rf-Wert  $\times$  100.

Schmelzpunkt sowie UV- und IR-Spektren stimmten mit denen unserer Substanz überein. Die hRf-Werte\* auf Cellulose-Dünnschichten betragen in 1,5-prozentiger Essigsäure 39, in 15-prozentiger Essigsäure 36 und in *n*-Butanol-Essigsäure-Wasser (6:7:3) 65.

Die durch Säulenchromatographie an Polyamid und Cellulose rein erhaltene Verbindung wurde der alkalischen Hydrolyse mit 1-prozentiger siedender Ba(OH)<sub>2</sub>-Lösung (15 min) sowie einer enzymatischen Hydrolyse mit technischem Filtrationsenzym<sup>7</sup> unterworfen. Als Hydrolyseprodukte wurden Kaffeesäure dünnschichtchromatographisch und durch UV-Spektroskopie nachgewiesen, Weinsäure dünnschichtchromatographisch und durch positive Reaktion mit Resorcin-Schwefelsäure.

Die phenolischen OH-Gruppen des Kaffeesäure-Anteils liegen frei vor, da die Reaktion mit NaNO<sub>2</sub>/Essigsäure + NaOH<sup>8</sup> positiv verlief. Somit scheiden Phenolester aus. Der nach quantitativer enzymatischer Hydrolyse durch UV-spektrophotometrische Bestimmung gefundene Gehalt an Kaffeesäure<sup>3</sup> betrug 75,0% (berechnet für Monokaffeoyl-weinsäure 60,0% und für Dikaffeoyl-weinsäure 75,9%). Durch potentiometrische Titration mit 0,01 N NaOH wurde ein Säureäquivalent von 232 ermittelt (Monokaffeoyl-weinsäure 150,1 und Dikaffeoyl-weinsäure 237,2).

### Experimenteller Teil

Die Isolierung und Identifizierung der Dikaffeoyl-weinsäure erfolgte in Anlehnung an die bei Kopfsalat verwendete Methodik<sup>7</sup>. Wie zuvor beschrieben<sup>8</sup>, erfolgte die Isolierung zusammen mit den Flavonolglykosiden durch Polyamid-Säulenchromatographie eines Methanol-Extraktes aus 1094 g äußerer grüner Endivienblätter. Die Dikaffeoyl-weinsäure wurde durch zweimalige Chromatographie des

Eluats VIII an einer Cellulose-Säule (6,6 × 25 cm) (Cellulosepulver für die Säulenchromatographie, Macherey-Nagel & Co., Düren) mit 1,5-prozentiger Essigsäure als Fließmittel und Ausfällen mit heißem Chloroform (ca. 500 ml) aus heißer methanolischer Lösung (20 ml) als hellbraunes, mikrokristallines Pulver (166 mg) mit unscharfem Schmelzpunkt von 195–200 °C erhalten. Es erwies sich chromatographisch als praktisch rein. Die Verbindung wurde daher wegen der geringen Menge ohne weitere Reinigung zur Untersuchung verwendet. Später erhielten wir aus etwa 40 mg, die in ca. 1–2 ml Wasser gelöst waren, nach mehrwöchigem Stehen im Kühlschrank noch etwa 8 mg fast farblose, nadelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 204–206 °C.

Die enzymatische Spaltung der Dikaffeoyl-weinsäure wurde quantitativ durchgeführt und der Gehalt an Kaffeesäure nach Ausschütteln mit Essigester UV-spektrophotometrisch in methanolischer Lösung bestimmt<sup>3</sup>. Die Nitrit-Reaktion auf *o*-Diphenole so-

wie die Bestimmung des Säureäquivalentes erfolgten wie bereits beschrieben<sup>8</sup>. Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Schmelzpunkt-Mikroskop bestimmt und sind korrigiert. Die UV-Spektren nahmen wir mit einem UNICAM-SP 800-Spektralphotometer in 10 mm-Quarzküvetten auf. Die Gehaltsbestimmung der Kaffeesäure erfolgte mit einem ZEISS-PMQ II-Spektralphotometer. Die IR-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-457-Infrarot-Spektralphotometer in KBr-Preßlingen aufgenommen. Die optische Drehung wurde mit einem ZEISS LEP 0,005° bestimmt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir herzlich für die gewährte Unterstützung, dem Fonds der Chemie für Lösungsmittelspenden. Den Herren Prof. Dr. Winterfeldt und Prof. Dr. Uffmann, Institut für Organische Chemie der TU Hannover, danken wir für die Benutzung des ZEISS-LEP und die Aufnahme der IR-Spektren.

<sup>1</sup> K. Herrmann, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **133**, 158 [1967].

<sup>2</sup> W. Heimann, K. Herrmann u. G. Feucht, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **145**, 20 [1971].

<sup>3</sup> H.-D. Mosel u. K. Herrmann, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **154**, 6 [1974].

<sup>4</sup> M. L. Scarpatti u. G. Oriente, Tetrahedron **4**, 43 [1958].

<sup>5</sup> M. L. Scarpatti u. A. d'Amico, Ric. Scient. **30**, 1746 [1960].

<sup>6</sup> P. Ribéreau-Gayon, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **260**, 341 [1965].

<sup>7</sup> G. Feucht, K. Herrmann u. W. Heimann, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **145**, 206 [1971].

<sup>8</sup> M. Wöldecke u. K. Herrmann, Z. Naturforsch. **29 c**, 355 [1974].