

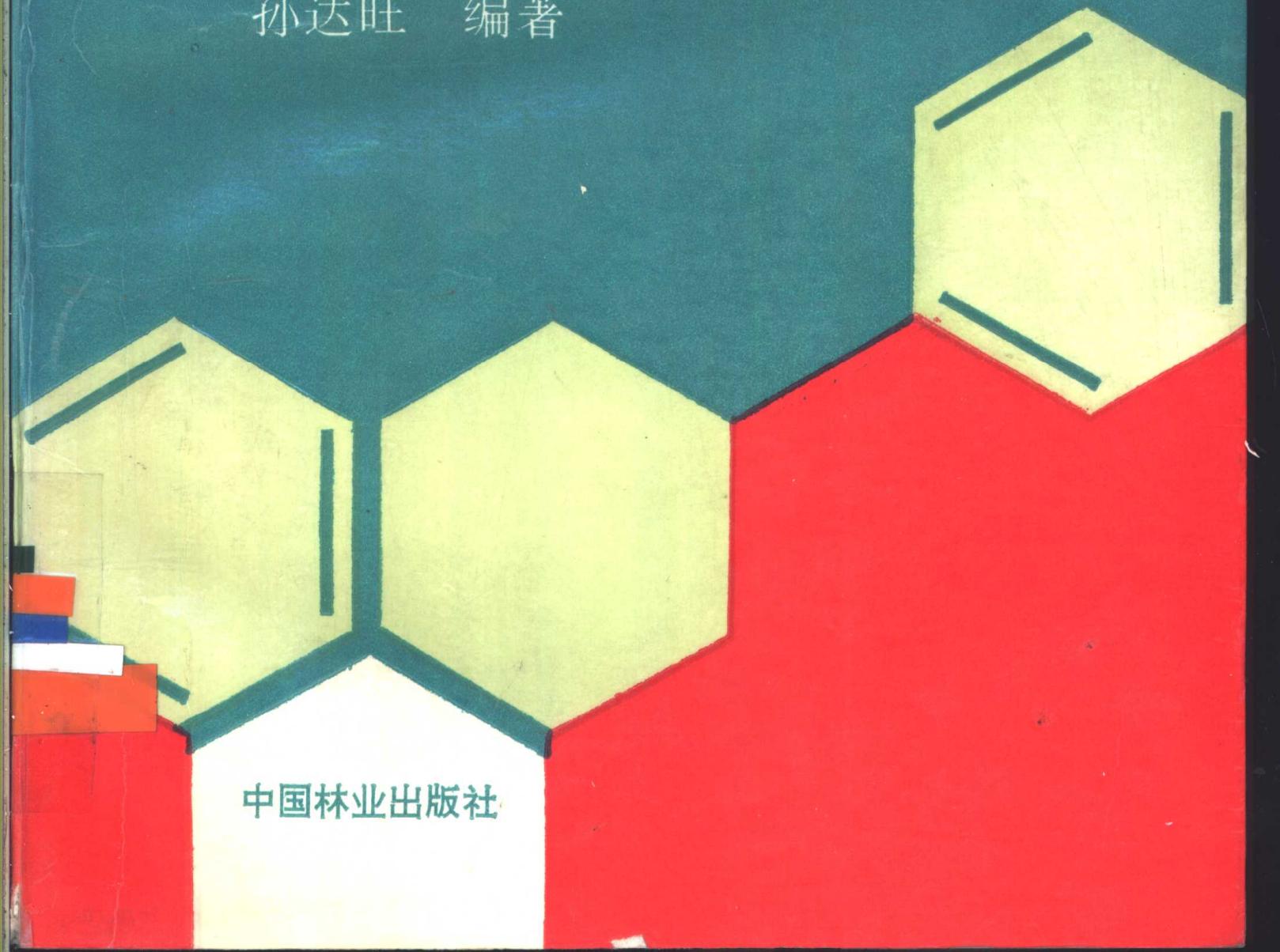
# 植物单宁 化学

---

Chemistry of Vegetable  
Tannins

---

孙达旺 编著



中国林业出版社

# 植物单宁化学

孙达旺 编著

号)  
印刷  
7千字  
册

中国林业出版社

(京)新登字033号

**植物单宁化学**

孙达旺 编著

中国林业出版社出版 (北京西城区刘海胡同7号)

新华书店北京发行所发行 北京印刷一厂印刷

787×1092毫米 16开本 插页2页 30.5印张 667千字

1992年9月第一版 1992年9月第一次印刷

印数 1—1·5万册 定价：19.00 元

ISBN 7-5038-0784-9/TB·0186

## 前　　言

植物单宁是重要的天然酚类物质，在植物界的分布十分广泛，对植物的生长及利用有着多方面的影响。除了用于传统的鞣革外，植物单宁的用途已经扩展到许多新的领域，如石油、矿业、建材、化工、纺织、食品、医药、农林等方面。

近 20 年来，植物单宁化学研究有了迅速的发展，这对于开发和利用单宁这一重要的天然资源，提供了有利的条件。

编写本书的目的，是对植物单宁化学研究已经取得的进展做一综合性的归纳和叙述，使读者对单宁的范围、来源、结构、性质、应用、生物合成和研究方法有一个比较系统地认识。

1966 年以来，国外未曾出版过植物单宁化学专著，这是本书编写中的困难之一。本书的内容一部分引自综述性专著，一部分则直接引自期刊论文。

本书在编写中力求将已知的单宁及其有关化合物全部列入，并反映当前国内外单宁化学的最新进展和研究方法。列入书中的大部分化合物都是 80 年代以来新发现的、国内尚未报道过的化合物。

近年来，关于单宁的名称、分类、命名方法，以及单宁与原花色素的关系等问题，都有新的提法。这些内容在本书中也得到了反映。

本书在编写中得助于国外单宁化学学者编写的和友好提供的新著和资料，尤其是 L. J. Porter 博士的新著稿 (Proanthocyanidins, 1987)、R. W. Hemingway 博士的新著稿 (Biflavonoids and Proanthocyanidins, 1986)、L. Y. Foo 博士的讲学交流资料 (1984)、I. Nishioka 教授的讲学交流资料 (1987)、G. Nonaka 教授的讲学交流资料 (1988)。此外，L. J. Porter 博士还对书中有关单宁化学的若干问题交换了有益的意见，L. J. Foo 博士还参与了国产缩合单宁的合作研究，均使本书的内容得到了充实和完善，在此一并致以谢意。

牙克石木材加工栲胶联合厂对本书给以有力的支持，在此也致以谢意。

限于编著者的水平，请读者对书中不足之处予以指正。

编著者

1988 年 12 月于南京林业大学

# 目 录

<b>第一章 概论</b>	1
<b>第一节 植物单宁</b>	1
一、植物单宁的范围	1
二、植物单宁的通性	2
三、植物单宁的分类	3
(一) 水解单宁和缩合单宁	3
(二) 原花色素	4
(三) 复杂单宁	6
(四) 混合单宁	6
四、植物单宁的重要性	6
<b>第二节 植物单宁化学</b>	7
一、植物单宁化学研究的内容和对象	7
二、植物单宁化学发展简史	7
三、植物单宁化学主要参考文献	10
<b>参考文献</b>	10
<b>第二章 单宁的提取、分离与鉴定</b>	13
<b>第一节 单宁的提取</b>	13
<b>第二节 单宁的分离和纯化</b>	13
一、单宁的分离	14
(一) 皮粉法	14
(二) 沉淀法	14
(三) 渗析法及超滤法	15
(四) 结晶法	15
(五) 溶剂浸提法及溶剂沉淀法	15
二、色谱法	16
(一) 纸色谱	16
(二) 薄层色谱	16
(三) 柱色谱	17
(四) 高效液相色谱	18
(五) 液滴逆流色谱	19
(六) 凝胶渗透色谱	20
(七) 气-液相色谱	20
三、单宁的分离示例	20
<b>第三节 单宁化学结构的研究方法</b>	23
一、元素分析及实验式	23
二、衍生物制备	24
三、碱熔法与氧化降解法	25

四、旋光、旋光色散法及圆二向色性法.....	25
(一) 旋光.....	25
(二) 旋光色散法.....	26
(三) 圆二向色性法 .....	26
五、紫外-可见光吸收光谱法.....	26
六、红外吸收光谱法 .....	27
七、质谱法 .....	27
八、核磁共振法 .....	28
九、X-射线衍射法 .....	29
十、分子量测定 .....	29
<b>第四节 单宁的定性鉴定及定量测定.....</b>	<b>30</b>
一、单宁的定性鉴定 .....	30
二、单宁的定量测定 .....	31
(一) 重量分析法——皮粉法.....	31
(二) 容量分析法 .....	31
(三) 比色法 .....	31
(四) 分光光度法 .....	32
(五) 核磁共振法 .....	32
参考文献.....	32
<b>第三章 黄烷-3-醇.....</b>	<b>35</b>
第一节 概述 .....	35
第二节 天然的黄烷-3-醇 .....	36
一、儿茶素 .....	36
(一) 概述 .....	36
(二) 化学结构 .....	36
(三) 立体化学 .....	39
二、天然的黄烷-3-醇 .....	49
(一) 黄烷-3-醇类化合物的来源 .....	49
(二) 结构式测定 .....	52
第三节 黄烷-3-醇的化学反应.....	56
一、溴化反应 .....	56
二、氢化反应 .....	57
三、黄酮类化合物转化反应 .....	58
四、亚硫酸盐反应 .....	58
五、降解反应 .....	59
六、重排反应 .....	59
七、黄烷-3-醇与醛类的反应 .....	60
八、黄烷-3-醇与羟甲基酚的反应 .....	62
九、黄烷-3-醇与简单酚的反应 .....	63
十、黄烷-3-醇的酸催化自缩合反应 .....	64
(一) 酚羟基的影响 .....	64
(二) (+)-儿茶素的酸催化自缩合 .....	65
十一、黄烷-3-醇的氧化偶合反应 .....	66
(一) 简单酚的氧化偶合原理 .....	67
(二) 儿茶素的氧化偶合 .....	70

(三) 檬儿茶素的氧化偶合	75
(四) 牧豆素的氧化偶合	76
十二、原花色素的形成反应	77
<b>第四节 天然的黄烷-3-醇衍生物</b>	<b>78</b>
一、黄烷-3-醇的甲基醚	78
二、酰化的黄烷-3-醇	79
(一) 黄烷-3-醇的棓酸酯	79
(二) 其它的酰化黄烷-3-醇	82
三、黄烷-3-醇的糖苷	84
(一) 黄烷-3-醇的葡萄糖苷	84
(二) 黄烷-3-醇的其它糖(葡萄糖以外)苷	88
四、苯丙基取代的黄烷-3-醇	89
五、黄烷-3-醇的其它取代化合物	90
<b>参考文献</b>	<b>92</b>
<b>第四章 单体原花色素(无色花色素)</b>	<b>95</b>
<b>第一节 概述</b>	<b>95</b>
<b>第二节 黄烷-3,4-二醇的来源</b>	<b>96</b>
<b>第三节 黄烷-3,4-二醇的化学结构</b>	<b>100</b>
一、黄烷-3,4-二醇的合成及结构式测定	100
(一) 黄烷-3,4-二醇的合成	100
(二) 结构式测定	102
二、立体化学	103
(一) 构型	103
(二) 差向异构化	105
(三) 构象	107
<b>第四节 黄烷-3,4-二醇的化学反应</b>	<b>107</b>
一、花色素反应	107
(一) 反应原理	107
(二) 花色素	108
二、溶剂分解反应	111
三、黄酮类化合物转化反应	114
四、氧化反应	115
五、成环反应	115
六、亚硫酸盐反应	116
七、黄烷-3,4-二醇与简单酚的反应	116
八、黄烷-3,4-二醇与黄烷-3-醇的反应	117
(一) 原花色素的形成反应	117
(二) 反应的取位及取向	117
(三) 反应速率	121
(四) 反应的竞争性	122
九、黄烷-3,4-二醇的自缩合反应	123
<b>第五节 各种无色花色素及其衍生物</b>	<b>124</b>
一、黄烷-3,4-二醇的烷基醚	124
二、黄烷-4-醇的衍生物	125

三、倍托益酚黄烷	127
参考文献	128
<b>第五章 缩合单宁</b>	<b>130</b>
<b>第一节 原花色素</b>	<b>130</b>
一、分类	130
(一) 依照聚合程度分类	130
(二) 依照酚羟基类型分类	130
(三) 依照单元间连接键类型分类	132
(四) 依照组成单元的排列型式分类	132
(五) 普通原花色素与复杂原花色素	132
二、命名方法	132
<b>第二节 寡聚原花色素的来源及化学结构</b>	<b>133</b>
一、原花青定	133
(一) 单连键型原花青定	133
(二) 双连键型原花青定	152
(三) 原花青定的棓酸酯	160
(四) 原花青定的环己烯羧酸酯	162
(五) 原花青定的糖苷	163
(六) 其它原花青定	165
二、原翠雀定	166
三、原菲瑟定	169
(一) 二聚原菲瑟定	170
(二) 三聚原菲瑟定	172
(三) 四聚及五聚原菲瑟定	174
(四) 聚无色菲瑟定	177
(五) 二醚连接键型原菲瑟定	178
四、原刺槐定	180
五、原天竺葵定	182
六、原桂金合欢定	186
七、原特金合欢定	190
八、原黑木金合欢定	190
九、金鸡纳因及秋茄素	191
十、原脱氢花色素	193
十一、异黄酮型原花色素	195
十二、红粉单宁	196
<b>第三节 原花色素立体化学</b>	<b>197</b>
一、阻转异构体	197
二、构象	198
<b>第四节 多聚原花色素</b>	<b>201</b>
一、化学结构测定	202
二、化学结构	206
三、分子量及分子量分布	206
<b>第五节 原花色素的化学反应</b>	<b>210</b>
一、花色素反应	210

<b>二、溶剂分解反应</b>	213
(一) 原理及应用	213
(二) 反应速率	214
(三) 原花青定 B 的酸催化分解反应动力学	215
<b>三、亚硫酸盐反应</b>	217
<b>四、溴化反应</b>	219
<b>五、氢解反应</b>	219
<b>六、氧化反应</b>	220
<b>七、碱性降解反应</b>	223
(一) 苯硫醇反应	223
(二) 间苯三酚反应	225
<b>八、环异构化反应</b>	225
(一) 碱性重排反应	225
(二) 酸性重排反应	226
<b>九、光解重排反应</b>	228
<b>第六节 原花色素以外的缩合单宁</b>	229
<b>一、查耳烷-黄烷-3-醇二聚物</b>	230
<b>二、含黄烷醇的聚合物</b>	232
(一) “尾-尾”连接型	232
(二) “尾-头”连接型	235
(三) “头-头”连接型	236
<b>三、亚甲基桥连接的二黄烷醇</b>	238
<b>四、茶黄棓素</b>	239
<b>五、茶黄素</b>	240
<b>参考文献</b>	241
<b>第六章 椂单宁及其有关化合物</b>	244
<b>第一节 概述</b>	244
<b>一、棓酸酯</b>	244
<b>二、棓酸及聚棓酸</b>	246
<b>三、水解类单宁的水解</b>	249
<b>第二节 葡萄糖的棓酸酯</b>	249
<b>一、葡萄糖的普通棓酸酯</b>	249
<b>二、酰化葡萄糖的棓酸酯</b>	256
<b>三、葡萄糖的聚棓酸酯</b>	257
(一) 五倍子单宁	257
(二) 葡萄糖的聚棓酸酯	258
<b>第三节 葡萄糖以外的多元醇棓酸酯</b>	263
<b>一、金缕梅糖的棓酸酯</b>	263
<b>二、远志糖醇的棓酸酯</b>	264
<b>三、蔗糖等的棓酸酯</b>	265
<b>四、莽草酸的棓酸酯</b>	266
<b>五、奎尼酸的棓酸酯</b>	266
<b>六、原栎醇的棓酸酯</b>	268
<b>七、<i>scyllo</i>-栎醇的棓酸酯</b>	269
<b>八、葡萄糖甲苷的棓酸酯</b>	270

九、羟基苯葡萄糖苷的棓酸酯	271
十、棓酸葡萄糖苷及羟基苯甲酸葡萄糖苷的棓酸酯	272
十一、苯醇、苯醛、苯乙醇的葡萄糖苷的棓酸酯	273
十二、毛柳苷的棓酸酯	275
十三、苯丙基葡萄糖苷的棓酸酯	276
十四、苯基丁酮葡萄糖苷的棓酸酯	277
十五、二苯甲酮、咕吨酮的葡萄糖苷的棓酸酯	278
十六、羟基茋葡萄糖苷的棓酸酯	280
十七、黄酮类化合物的葡萄糖苷的棓酸酯	280
十八、岩白菜素的棓酸酯	280
参考文献	281
<b>第七章 豚花单宁</b>	<b>284</b>
第一节 概述	284
一、鞣花单宁与棓酸的关系	284
二、鞣花酸与六羟基联苯二酸	284
(一) 鞣花酸	284
(二) 六羟基联苯二酸	286
第二节 含六羟基联苯二酰基的鞣花单宁	288
一、葡萄糖的六羟基联苯二酸酯	288
(一) 2, 3-, 4, 6位连接的六羟基联苯二酸酯	290
(二) 2, 4-, 3, 6位连接的六羟基联苯二酸酯	296
(三) 1, 2-, 1, 6位连接的六羟基联苯二酸酯	298
(四) C-昔化的六羟基联苯二酸酯	298
(五) 葡萄糖苷的六羟基联苯二酸酯	302
二、葡萄糖以外的多元醇的六羟基联苯二酸酯	303
三、茋类化合物的六羟基联苯二酸酯	305
第三节 含脱氢六羟基联苯二酰基的鞣花单宁	307
第四节 含脱氢二棓酰基的鞣花单宁	313
一、脱氢二棓酸	313
二、含脱氢二棓酰基的鞣花单宁(单体的)	315
三、含脱氢二棓酰基的鞣花单宁(聚合的)	316
第五节 含柯子酰基的鞣花单宁	322
一、柯子酸	322
二、含柯子酰基的鞣花单宁	323
第六节 含云实酰基的鞣花单宁	325
一、云实素及云实素羧酸	325
二、含云实酰基的鞣花单宁	327
第七节 含黄棓酮酰基及九羟基联三苯三酰基的鞣花单宁	327
一、黄棓酮酸和九羟基联三苯三酸	327
二、含黄棓酮酰基及九羟基联三苯三酰基的鞣花单宁	329
第八节 含橡椀酰基的鞣花单宁	334
一、橡椀酸二内酯	334
二、含橡椀酰基的鞣花单宁(单体的)	335
三、含橡椀酰基的鞣花单宁(聚合的)	337

四、含橡椀酰基的鞣花单宁(含C-昔基的) .....	343
五、含橡椀酰基的鞣花单宁(缩酚酸化的) .....	344
<b>第九节 含地榆酰基的鞣花单宁 .....</b>	<b>345</b>
一、地榆酸二内酯 .....	345
二、含地榆酰基的鞣花单宁 .....	346
<b>第十节 含榄棓酰基、恺木酰基的鞣花单宁 .....</b>	<b>350</b>
<b>第十一节 含椀刺酰基的鞣花单宁 .....</b>	<b>351</b>
<b>第十二节 含棓鞣花酰基的鞣花单宁 .....</b>	<b>353</b>
<b>第十三节 含榄柯子酰基的鞣花单宁 .....</b>	<b>355</b>
<b>第十四节 含抗败血酰基的鞣花单宁 .....</b>	<b>356</b>
<b>第十五节 复杂单宁 .....</b>	<b>357</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>364</b>
<b>第八章 植物内单宁的组成 .....</b>	<b>368</b>
<b>第一节 单宁在植物界的分布 .....</b>	<b>368</b>
<b>第二节 植物内单宁的组成 .....</b>	<b>368</b>
一、普通原花色素型缩合单宁的组成 .....	368
(一) 坚木单宁 .....	368
(二) 黑荆树皮单宁 .....	371
(三) 金合欢属心材单宁 .....	372
(四) 落叶松树皮单宁 .....	374
(五) 云杉树皮单宁 .....	375
(六) 其它针叶树皮单宁 .....	375
(七) 杨梅树皮单宁 .....	377
(八) 油柑树皮单宁 .....	378
(九) 木麻黄树皮单宁 .....	378
(十) 山槐树皮单宁 .....	378
(十一) 红根根皮单宁 .....	378
(十二) 薯莨单宁 .....	379
(十三) 柳树皮单宁 .....	379
(十四) 越桔单宁 .....	380
(十五) 落花生内皮单宁 .....	381
(十六) 七叶树单宁 .....	381
(十七) 肉桂单宁 .....	381
(十八) 槟榔单宁 .....	383
(十九) 麻黄单宁 .....	384
(二十) 水果中的单宁 .....	384
(二十一) 谷物中的单宁 .....	385
(二十二) 草本豆科植物中的单宁 .....	386
(二十三) 其它植物中的缩合单宁 .....	388
二、普通原花色素以外的缩合单宁的组成 .....	388
(一) 茶叶单宁 .....	388
(二) 楠树皮单宁 .....	395
(三) 金鸡纳树皮单宁 .....	395
(四) 棕儿茶单宁 .....	396

<b>三、棓单宁的组成</b>	396
(一) 五倍子单宁	396
(二) 土耳其棓子单宁	398
(三) 各种植物中的聚棓酰葡萄糖型棓单宁	399
(四) 刺云实单宁	400
(五) 榆树单宁	400
(六) 金缕梅单宁	400
<b>四、鞣花单宁的组成</b>	400
(一) 栗木、栎木单宁	400
(二) 橡椀单宁	401
(三) 柯子单宁	401
(四) 苏方萸单宁	401
(五) 石榴单宁	401
(六) 化香果单宁	402
(七) 刺梨单宁	402
(八) 桉木单宁	402
(九) 木麻黄叶单宁	402
(十) 栗棓及板栗单宁	403
<b>五、混合类单宁的组成</b>	403
(一) 栎树单宁	403
(二) 大黄单宁	404
(三) 地榆单宁	406
<b>参考文献</b>	407
<b>第九章 单宁的功能及应用</b>	411
第一节 单宁在植物体内的功能	411
第二节 单宁与蛋白质的结合及应用	411
一、单宁与蛋白质的结合	411
(一) 结合能力的测定	411
(二) 单宁的相对涩性	414
二、单宁鞣革	417
三、单宁在食品中的作用	418
四、单宁的生物活性与应用	419
第三节 单宁与金属的络合及应用	422
第四节 单宁与醛的缩合及应用	423
一、单宁胶粘剂	423
二、其它	425
第五节 单宁的表面活性及应用	426
第六节 单宁水解产物的应用	427
第七节 单宁的氧化还原作用及应用	428
<b>参考文献</b>	429
<b>第十章 单宁的生物合成</b>	431
第一节 缩合单宁的生物合成	431
一、黄酮类化合物的生物合成	431
二、黄烷醇的生物合成	434

三、原花色素的生物合成 .....	435
(一) 原花青定及原翠雀定的生物合成 .....	435
(二) 原菲瑟定及原刺槐定的生物合成 .....	442
(三) 原特金合欢定及原黑木金合欢定的生物合成 .....	442
(四) 双连键型原花色素的生物合成 .....	443
<b>第二节 水解单宁的生物合成 .....</b>	<b>444</b>
一、棓酸的生物合成 .....	445
二、棓单宁的生物合成 .....	446
三、鞣花单宁的生物合成 .....	446
(一) 六羟基联苯二酸酯 .....	446
(二) 脱氢六羟基联苯二酸酯 .....	448
(三) 鞍鞣花酸酯 .....	451
(四) 聚合的鞣花单宁 .....	451
<b>参考文献 .....</b>	<b>452</b>
<b>名词汉英对照.....</b>	<b>453</b>

## Contents

### Preface

Chapter 1	Introduction.....	1
Section 1	Vegetable Tannins.....	1
1	The Scope of Vegetable Tannins.....	1
2	General Properties of Vegetable Tannins.....	2
3	Classification of Vegetable Tannins.....	3
(1)	Hydrolyzable Tannins and Condensed Tannins.....	3
(2)	Proanthocyanidins .....	4
(3)	Complex Tannins.....	6
(4)	Mixed Tannins.....	6
4	Significance of Vegetable Tannins.....	6
Section 2	Chemistry of Vegetable Tannins.....	7
1	Scope of Vegetable Tannin Chemistry.....	7
2	Historical Progress of Vegetable Tannin Chemistry.....	7
3	Major Literatures on Vegetable Tannin Chemistry.....	10
References .....	10	
Chapter 2	Extraction, Isolation and Identification of Tannins.....	13
Section 1	Extraction of Tannins.....	13
Section 2	Isolation and Purification.....	13
1	Separation of Tannins.....	14
(1)	Hide Powder Method.....	14
(2)	Precipitation .....	14
(3)	Dialysis and Ultrafiltration.....	15
(4)	Crystallization .....	15
(5)	Solvent Extraction and Solvent Precipitation.....	15
2	Chromatographic Methods.....	16
(1)	Paper Chromatography.....	16
(2)	Thin Layer Chromatography.....	16
(3)	Column Chromatography.....	17
(4)	High Performance Liquid Chromatography.....	18
(5)	Droplet Countercurrent Chromatography.....	19
(6)	Gel Permeation Chromatography.....	20
(7)	Gas-Liquid Chromatography.....	20
3	Examples of Tannin Isolation.....	20
Section 3	Methods for Structural Elucidation of Tannins.....	23

<b>1 Elementary Analysis.....</b>	<b>23</b>
<b>2 Preparation of Derivatives.....</b>	<b>24</b>
<b>3 Alkali Fusion and Oxidative Degradation.....</b>	<b>25</b>
<b>4 Optical Rotation, Optical Rotary Dispersion and Circular Dichroism.....</b>	<b>25</b>
(1) Optical Rotation.....	25
(2) Optical Rotary Dispersion.....	26
(3) Circular Dichroism.....	26
<b>5 Ultraviolet-Visible Spectrometry.....</b>	<b>26</b>
<b>6 Infrared Spectrometry.....</b>	<b>27</b>
<b>7 Mass Spectrometry.....</b>	<b>27</b>
<b>8 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry.....</b>	<b>28</b>
<b>9 X-Ray Diffraction.....</b>	<b>29</b>
<b>10 Molecular Weight Determination.....</b>	<b>29</b>
<b>Section 4 Qualitative Identification and Quantitative Estimation of Tannins.....</b>	<b>30</b>
1 Qualitative Identification of Tannins.....	30
2 Quantitative Estimation of Tannins.....	31
(1) Gravimetric Method—Hide Powder Method.....	31
(2) Volumetric Methods.....	31
(3) Colorimetric Methods.....	31
(4) Spectrometric Methods.....	32
(5) Nuclear Magnetic Resonance Methods.....	32
References .....	32
<b>Chapter 3 Flavan-3-ols.....</b>	<b>35</b>
Section 1 Introduction.....	35
Section 2 Natural Flavan-3-ols.....	36
1 Catechins .....	36
(1) Introduction .....	36
(2) Chemical Structure.....	36
(3) Stereochemistry.....	39
2 Natural Flavan-3-ols.....	49
(1) Occurrence of Flavan-3-ols.....	49
(2) Structural Elucidation.....	52
Section 3 Reactions of Flavan-3-ols.....	56
1 Bromination.....	56
2 Hydrogenation.....	57
3 Conversion between Flavonoid Compounds.....	58
4 Sulfitization.....	58
5 Degradation .....	59
6 Rearrangement.....	59
7 Reactions between Flavan-3-ols and Aldehydes.....	60
8 Reactions between Flavan-3-ols and Methylolphenols .....	62
9 Reactions between Flavan-3-ols and Simple Phenols.....	63

<b>10 Acid-catalytic Condensation of Flavan-3-ols.....</b>	<b>64</b>
(1) Effects of Phenolic Hydroxyls.....	64
(2) Acid-catalytic Condensation of (+)-Catechin .....	65
<b>11 Oxidative Coupling of Flavan-3-ols.....</b>	<b>66</b>
(1) Principle of Oxidative Coupling between Simple Phenols.....	67
(2) Oxidative Coupling of Catechin .....	70
(3) Oxidative Coupling of Gallocatechin.....	75
(4) Oxidative Coupling of Prospin.....	76
<b>12 Proanthocyanidin Formation.....</b>	<b>77</b>
<b>Section 4 Natural Derivatives of Flavan-3-ols.....</b>	<b>78</b>
1 Methylated Flavan-3-ols.....	78
2 Acylated Flavan-3-ols.....	79
(1) Gallates of Flavan-3-ols.....	79
(2) Other Acylated Flavan-3-ols.....	82
3 Glycosides of Flavan-3-ols.....	84
(1) Glucosides of Flavan-3-ols.....	84
(2) Other Glycosides of Flavan-3-ols.....	88
4 Propylpropanoid-substituted Flavan-3-ols.....	89
5 Other Substituted Flavan-3-ols.....	90
References .....	92
<b>Chapter 4 Monomeric Proanthocyanidins (Leucoanthocyanidins).....</b>	<b>95</b>
Section 1 Introduction.....	95
Section 2 Occurrence of Flavan-3,4-diols.....	96
Section 3 Chemical Structure of Flavan-3,4-diols.....	100
1 Synthesis and Structural Elucidation of Flavan-3,4-diols.....	100
(1) Synthesis of Flavan-3,4-diols.....	100
(2) Structural Elucidation.....	102
2 Stereochemistry .....	103
(1) Configuration .....	103
(2) Epimerization .....	105
(3) Conformation .....	107
Section 4 Reactions of Flavan-3,4-diols.....	107
1 Anthocyanidin Formation.....	107
(1) Principle .....	107
(2) Anthocyanidins .....	108
2 Solvolysis .....	111
3 Conversion between Flavonoid Compounds .....	114
4 Oxidation.....	115
5 Cyclization .....	115
6 Sulfitization .....	116
7 Reactions between Flavan-3,4-diols and Simple Phenols.....	116
8 Reaction between Flavan-3,4-diols and Flavan-3-ols.....	117

(1) Proanthocyanidin Formation.....	117
(2) Regio- and Stereo-Selectivity.....	117
(3) Reaction Rate.....	121
(4) Preference of Reactions.....	122
9 Condensation of Flavan-3, 4-diols.....	123
Section 5 Natural Leucoanthocyanidins and Their Derivatives.....	124
1 Akyl Ethers of Flavan-3, 4-diols.....	124
2 Derivatives of Flavan-4-ols .....	125
3 Peltogynoid Flavans.....	127
References .....	128
Chapter 5 Condensed Tannins.....	130
Section 1 Proanthocyanidins.....	130
1 Classification .....	130
(1) According to Degree of Polymerization.....	130
(2) According to Patterns of Hydroxylation.....	130
(3) According to Interflavonoid Linkage.....	132
(4) According to Type of Chain.....	132
(5) Simple and Complex Proanthocyanidins.....	132
2 Nomenclature .....	132
Section 2 Occurrence and Structure of Oligomeric Proanthocyanidins.....	133
1 Procyanidins .....	133
(1) Procyanidins with Single Interflavonoid Bond.....	133
(2) Procyanidins with Double Interflavanoid Bonds.....	152
(3) Procyanidin Gallates.....	160
(4) Cyclohexene Carboxylates of Procyanidins.....	162
(5) Procyanidin Glycosides.....	163
(6) Other Procyanidins.....	165
2 Prodelphinidins .....	166
3 Profisetinidins .....	169
(1) Dimeric .....	170
(2) Trimeric .....	172
(3) Tetra-and Pentameric.....	174
(4) Proleucofisetinidins .....	177
(5) Dioxane-Linked Profisetinidins.....	178
4 Prorobinetinidins .....	180
5 Propelargonidins .....	182
6 Proguibourtinidins.....	186
7 Proteracacidins .....	190
8 Promelacacidins .....	190
9 Cinchonains and Kandelin.....	191
10 Prodeoxyanthocyanidins .....	193
11 Isoflavonoid Proanthocyanidins.....	195