

Aus dem Institut für angewandte Botanik der Universität Tübingen

Zur Chromatographie von Flavonolaglykonen in einem Chloroform-Essigsäure-Wassergemisch

Von

KURT EGGER

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 30. Juni 1959)

Neben dem vortrefflichen Butanol-Essigsäuregemisch nach PARTRIDGE und seinen Modifikationen, neben Phenol-Wasser, Kresol-Essigsäure und anderen Gemischen wird zur Chromatographie von Flavonolen gerne verdünnte Essigsäure in verschiedenen Konzentrationen verwendet². Die Fleckenzeichnung ist hier jedoch nicht recht befriedigend. Bei der Suche nach verbessernden Zusätzen erwies sich Chloroform als wirksam. Steigert man den Chloroformzusatz und sorgt durch höhere Essigsäurekonzentration für Einphasigkeit, so erhält man eine Fließmittelfolge, die von reinem Wasser bis zu reinem Chloroform der Mischungslücke des ternären Systems entlang reicht. Sie zeigt nun gerade im lipophilen Teil Abweichungen von den üblichen Systemen, die eine genauere Betrachtung lohnen. In dieser Darstellung greifen wir aus der Folge, über die an anderer Stelle mehr berichtet wird, ein Gemisch heraus, das sich für die Analyse der Tetra- bis Hexa-Oxyflavone und ihrer Methyläther als sehr günstig erwiesen hat.

Methode

Mit dem Gemisch Chloroform:Essigsäure:Wasser (13:6:1) wurden die in der Abb. 1 wiedergegebenen R_f -Werte erzielt. Chromatographiert wurde auf dem sehr harten Papier 263 von Macherey, Nagel & Co. Die Entwicklung erfolgte aufsteigend in der Kammer nach EGGER u. ENSSLIN¹. Das Gefäß mußte wegen der starken Flüchtigkeit des Chloroforms gut geschlossen sein. Die Temperatur sollte 18–20°C nicht überschreiten. Die Laufzeit beträgt etwa 30 Std für 22 cm.

Diskussion der R_f -Werte

Im gewohnten Partridge-Gemisch bewirkt eine Methoxygruppe eine Erniedrigung des R_f -Wertes, die geringer ist als die durch eine Hydroxylgruppe bedingte, so daß gilt:

$$R_f(X-OH) < R_f(X-OCH_3) < R_f(X-H).$$

Diese Beziehung ist im hier beschriebenen Chloroformgemisch nicht mehr gültig. Der Vergleich der Wanderungswerte ergibt:

Patuletin wandert nicht nur rascher als Quercetagetin, sondern auch schneller als Quercetin. Rhamnetin und Isorhamnetin besitzen wiederum höhere R_f -Werte als Kaempferol; Kaempferid und Rhamnocitrin liegen knapp über Galangin (Abb. 1, Teil D). Eine zusätzliche OCH_3 -Gruppe erhöht also den Wanderungswert stark.

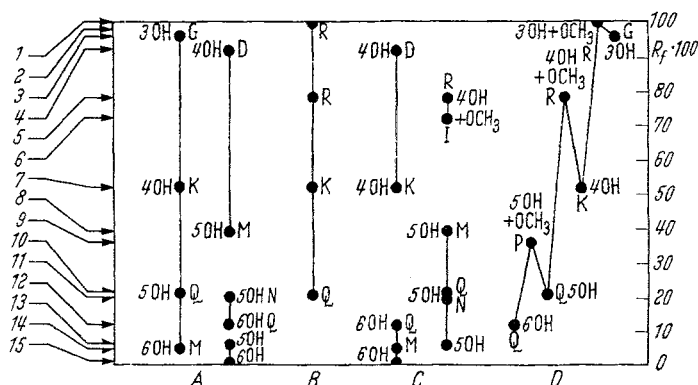


Abb. 1. R_f -Werte von 15 Flavonolen in Chloroform: Essigsäure:Wasser (13:6:1) und ihre Beziehungen: A Einfluß der Hydroxylgruppe; B Trennung der Rhamnoside; C Vergleich isomerer Verbindungen; D Vergleich der Methylether mit methoxyfreien Verbindungen

Erläuterung zur Abbildung

Substitution	$R_f \cdot 100$	Name	Nr.
3,5,4'-OH 7-OCH ₃	100	Rhamnocitrin	1
3,5,7-OH 4'-OCH ₃	98	Kaempferid	2
3,5,7-OH	96	Galangin	3
3,5,7,2'-OH	92	Datiscetin	4
3,5,3',4'-OH 7-OCH ₃	78	Rhamnetin	5
3,5,7,4'-OH 3'-OCH ₃	72	Isorhamnetin	6
3,5,7,4'-OH	52	Kaempferol	7
3,5,7,2',4'-OH	39	Morin	8
3,5,7,3',4'-OH 6-OCH ₃	36	Patuletin	9
3,5,7,3',4'-OH	21	Quercetin	10
3,5,6,7,4'-OH	20	Nortangeretin	11
3,5,6,7,3',4'-OH	12	Quercetagetin	12
3,6,7,8,4'-OH	06	Norauranetin	13
3,5,7,3',4',5'-OH	05	Myricetin	14
3,6,7,8,3',4'-OH	01		15

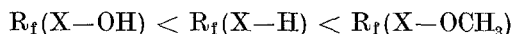
Die (homologen) Reihen Myricetin-Quercetin-Kaempferol-Galangin, Quercetagetin-Nortangeretin, Morin-Datiscetin, Rhamnetin-Rhamnocitrin und 3,6,7,8,3',4'-OH-flavon — 3,6,7,8,4'-OH-flavon zeigen sehr schön den Einfluß der Hydroxylgruppe: sie erniedrigt den R_f -Wert erheblich, wie man es auch von Butanol-Essigsäuregemischen her weiß (Abb. 1, Teil A).

Der Vergleich isomerer Verbindungen zeigt einen starken Isomerieeffekt, dessen Anwendbarkeit für Spezialtrennungen durch die vorliegende kleine Substanzenauswahl nicht erschöpft wird. Es zeichnen sich die Regeln ab (Abb. 1, Teil C):

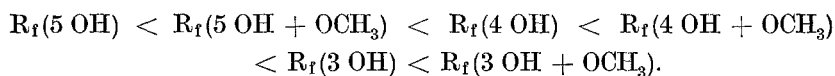
1. Hydroxyl in 2'-Stellung hat nur geringen R_f -senkenden Einfluß (Morin-Kaempferol, Datisctin-Galangin).

2. Methylierung des 7-Hydroxyls bedingt etwas höheren R_f -Wert als Methylierung des 3'- oder 4'-Hydroxyls.

Als R_f -Beziehungen ergeben sich damit für homologe Reihen und deren Monomethyläther:



und zwar gilt dieses im Bereich:



Diese Beziehungen sind die Grundlagen für eine vorzügliche Trennung der natürlichen Gemische von Isorhamnetin oder Rhamnetin/Rhamnocitrin mit Quercetin und Kaempferol (Abb. 1, Teil B).

Ich nehme die Gelegenheit wahr, Herrn Prof. G. BARGELLINI, Rom, für die Überlassung von 3,6,7,8,3',4'-Hexahydroxyflavon und 3,6,7,8,4'-Pentahydroxyflavon, sowie Herrn Prof. SESHADRI, New-Delhi, für die Zusendung von Nortangeretin verbindlichst zu danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

¹ EGGER, K., u. W. ENSSLIN: diese Z. **169**, 16 (1959). — ² GAGE, T. G., G. D. DOUGLAS and S. H. WENDER: *Analyt. Chemistry* **23**, 1582 (1951); vgl. diese Z. **136**, 435 (1952).

Dr. KURT EGGER, Heidelberg, Botanisches Institut der Universität

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Beiträge zur colorimetrischen Bestimmung des Penicillins in Form des Eisen(III)-hydroxamatkomplexes

Von

L. MÁZOR und M. K. PÁPAY

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 4. Juli 1959)

Das Entstehen der Hydroxamsäure² durch direkte oder indirekte Behandlung von Carboxylsäuren bzw. deren Abkömmlingen mit Hydroxylamin ist in der organischen Analyse schon lange bekannt. Die Reaktion wird in zahlreichen Arbeiten sowohl zum Nachweis als auch zur Bestimmung obiger Verbindungen herangezogen, da die Hydroxamsäure