

the R_F values appear to be a function of increasing basicity. Chromatographic data related to the parent base, imidazole (R_{Im} values), have been found to be more reproducible than the conventional R_F values.

R_F values were determined on glass plates (20 × 20 cm) using Macherey Nagel MN-Cellulose powder 300G (15% in water) spread to a thickness of 250 μ using a Desaga apparatus, dried at room temperature for 30 min, and at 105° for 10 min. Developing distance: 10 cm; temperature: about 20°. Quantity of each compound: 1–5 μ g. Colouring agent: alkaline diazotized sulphanilic acid spray.

The solvent systems used were:

- S_1 = butan-1-ol-acetic acid-water (4:1:1)
- S_2 = ethyl acetate-acetic acid-water (3:1:3, upper phase)
- S_3 = butan-1-ol-pyridine-water (2:1:1)
- S_4 = acetic acid-butan-1-ol-ethyl acetate-water (1:1:1:1)
- S_5 = ethanol-diethyl ether-water-25% NH_4OH (4:5:1:0.1)
- S_6 = propan-1-ol-acetic acid-water (4:1:1).

The results are given in Table I.

Chemistry and Biochemistry Department,
Massey University of Manawatu, Palmerston North, New Zealand

M. R. GRIMMETT
E. L. RICHARDS

1 M. R. GRIMMETT AND E. L. RICHARDS, *J. Chromatog.*, 18 (1965) 605.

Received March 8th, 1965

J. Chromatog., 20 (1965) 171–173

Die dünnschichtchromatographische Verteilung von Furocumarinen*

5. Mitt. Über Furocumarine

Nur vereinzelt finden sich bisher Angaben über die Trennung von Furocumarinen auf Kieselgelplatten. So wird zur schnellen Unterscheidung von *Pimpinella*- und *Heracleum*wurzeldrogen, sowie zur Identifizierung von *Ammi maius* bzw. *Ammi visnaga* die Dünnschichtchromatographie herangezogen. Als Laufmittel dient abs. Chloroform oder Chloroform mit einem Zusatz von 1.5% abs. Äthanol^{1,2}. Zur Reinheitsprüfung einzelner Furocumarine ist dieses Verfahren allerdings nur beschränkt anwendbar, da der Trenneffekt zu gering ist³. Die Zugabe von Äthylacetat zum Chloroform verändert das Bild nicht⁴. Diese Laufmittel führen im wesentlichen zu dem gleichen Ergebnis, wie es mit dem zuerst für Cumarine vorgeschlagenen System Toluol-Ameisensäure-Äthylformiat (5:1:4) zu erzielen ist⁵. Ebensowenig kann Äther-Petroläther als Laufmittel befriedigen⁶.

Wir untersuchten daher 36 einfache Lösungsmittel, sowie Gemische aus 2 und 3 Komponenten unterschiedlicher Polarität unter Anwendung der Zirkulartechnik⁷. Keines der 60 untersuchten Systeme lieferte eine optimale Trennung. Erst nach Im-

* 4. Mitt.: Th. BEYRICH, *Arch. Pharm.*, im Druck.

prägnierung der Platten mit Formamid, das sich auch für die papierchromatographische Trennung gut bewährt hatte⁸, brachte das Laufmittel Dibutyläther eine weitgehende Differenzierung der R_F -Werte (Fig. 1).

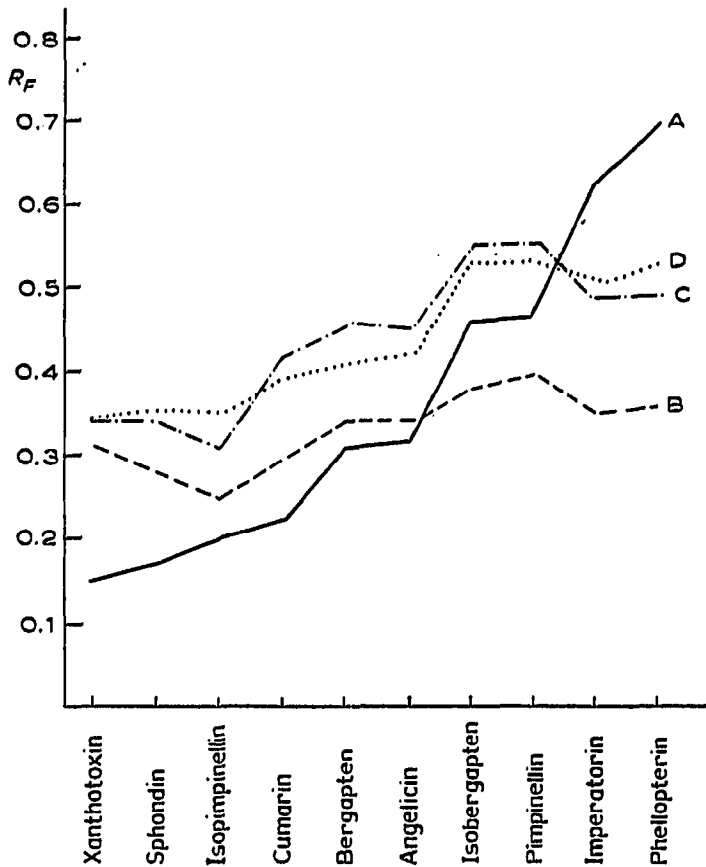


Fig. 1. R_F -Werte in verschiedenen Laufmittelsystemen. System A, Formamid/Wasser-Dibutyläther; System B, Chloroform-(Äthanol)^{1,2}; System C, Chloroform-Äthylacetat⁴; System D, Toluol-Ameisensäure-Äthylformiat⁵.

Die Platten wurden mit Kieselgel bestrichen, das mit einer Mischung von Formamid und Wasser angerieben war, und nur an der Luft getrocknet. Ein Trocknen bei höherer Temperatur hat sich nicht bewährt, da hierbei unkontrollierbar schwankende Verluste im Formamidgehalt der Platten auftreten. Für eine Laufstrecke von 15 cm braucht das Lösungsmittel etwa 60 min. Die Lage der Substanzen ist infolge ihrer deutlichen Fluoreszenz im U.V. leicht festzustellen (Tabelle I). Einige nahe bei-

TABELLE I

R_F -WERTE IM SYSTEM FORMAMID-DIBUTYLÄTHER UND FLUORESZENZ IM U.V.

<i>Cumarin</i>	$R_F \times 100$	<i>Fluoreszenz</i>	<i>Cumarin</i>	$R_F \times 100$	<i>Fluoreszenz</i>
Xanthotoxin	15	Gelb	Angelicin	32	(Gelbgrün)
Sphondin	17	Blau	Isobergapten	46	Fahlgelb
Isopimpinellin	20	Braun	Pimpinellin	47	Gelb
Cumarin	22	(Gelbgrün)	Imperatorin	63	Gelb
Bergapten	31	Fahlgelb	Phellopterin	70	Braun

einander liegende Furocumarine lassen sich dadurch gut unterscheiden, dass sie verschiedene Fluoreszenzfarben aufweisen. So lassen sich auch solche Substanzen sicher identifizieren.

Im allgemeinen wird die Erkennbarkeit durch Besprühen mit alkoholischer Kalilauge nicht verbessert; vielmehr tritt dabei leicht eine Diffusion der Flecke auf. Nur Cumarin und Angelicin können erst nach der Behandlung mit Alkali sicher erkannt werden.

Arbeitsgang

1 Teil Kieselgel G (Merck) bzw. Kieselgel D (VEB Chemiewerk, Greiz-Dörlau) wird mit 3 Teilen einer Mischung von Formamid/Wasser (1:2) *ca.* 30 sec in einer Flasche kräftig angeschüttelt und damit Glasplatten 18 × 20 cm gleichmässig beschichtet. Zum Streichen verwendeten wir einen Glasstab, auf dessen beiden Enden ein Stück Gummischlauch mit der effektiven Wandstärke von 0.4 mm aufgezogen war. Die Platten lässt man 18 Stunden bei Zimmertemperatur trocknen. Nach dem Auftragen der Substanzen werden die Platten in einer Kammer, deren Wände zur guten Kammersättigung mit dibutyläthergetränktem Filtrierpapier ausgekleidet sind, mit Dibutyläther entwickelt. Laufstrecke 15 cm (*ca.* 60 min). Die Erkennung der Flecke erfolgt unter der U.V.-Lampe bzw. nach leichtem Besprühen mit alkoholischer Kalilauge.

Pharmazeutisches Institut, Ernst-Moritz-Arndt-Universität,
Greifswald (Deutschland)

THORSTEN BEYRICH

- 1 L. HÖRHAMMER, H. WAGNER UND B. LAY, *Pharmazie*, 15 (1960) 645.
- 2 L. HÖRHAMMER UND H. WAGNER, *Deut. Apotheker-Ztg.*, 102 (1962) 733.
- 3 L. HÖRHAMMER, H. WAGNER UND W. EYRICH, *Z. Naturforsch.*, 18b (1963) 639.
- 4 B. E. NIELSEN UND H. KOFOD, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 1161.
- 5 E. STAHL UND P. J. SCHORM, *Z. Physiol. Chem.*, 325 (1961) 263.
- 6 N. S. VULFSON, V. J. ZARETSKII UND L. S. CHETVERNKOVA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 8 (1963) 1503; *C.A.*, 59 (1963) 15584c.
- 7 E. STAHL, *Dünnschichtchromatographie*, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962, S. 22.
- 8 TH. BEYRICH, *J. Chromatog.*, 13 (1964) 181.

Eingegangen den 22. Februar 1965

J. Chromatog., 20 (1965) 173-175