

CHROM. 4801

GLC diastereomerer Benzaldehydcyanhydringlycoside

Bisher sind wenig Angaben über die GC cyanogener Glycoside gemacht worden¹⁻³. Bis auf eine Arbeit³ ist hierbei der Nachweis und die Abtrennung diastereomerer Formen unterblieben. Prunasin (D-Mandelsäurenitril- β -D-glucosid) und sein Diastereomeres (L-Mandelsäurenitril- β -D-glucosid) kommen beide in Pflanzen vor⁴. Das Gemisch beider Formen, Prulaurasin, wird als Isolierungsartefact betrachtet⁵. Amygdalin (D-Mandelsäurenitril- β -D-gentiobiosid) wurde ebenfalls häufig aus Pflanzen isoliert. L-Mandelsäurenitril- β -D-gentiobiosid (Neoamygdalin) und das Gemisch beider Formen (Isoamygdalin) wurden bisher in der Natur nicht gefunden^{4,6}.

Bei Einwirkung von Alkali, z.B. 0.005 N Ammoniak, isomerisieren die reinen D- und L-Formen leicht zum Gemisch, das je nach Dauer der Einwirkung verschiedene Zusammensetzung zeigt und sich in ca. 12 h auf ein Gleichgewicht einstellt. Bei unseren Arbeiten werden Amygdalin und Prunasin nach Silylierung gaschromatographisch bestimmt. Diastereomere Formen als Isolierungsartefacte oder natürlich vorkommende Verbindungen sollten dabei erkannt werden.

Experimentelles

Herstellung der Glycoside. Ausgegangen wurde von Amygdalin (Handelspräparat der Fa. Roth, Karlsruhe), das mehrfach aus Äthanol umkristallisiert wurde. Fp. 213–215°. Prunasin wurde aus Amygdalin nach FISCHER⁷ hergestellt. Fp. 148°. Isoamygdalin wurde aus 4 mg Amygdalin durch Behandeln mit 5 ml 0.005 N Ammoniak über Nacht hergestellt. Der getrocknete Ansatz wurde direkt silyliert⁸. Prulaurasin wurde aus Prunasin ebenso wie Isoamygdalin dargestellt⁹.

Silylierung. 1–2 mg Glycosid, bzw. der Isomerisierungsansatz wurden in 0.7 ml wasserfreiem Pyridin gelöst, mit 0.2 ml Hexamethyldisilazan und 0.1 ml Trimethylchloresilan versetzt und geschüttelt. Hinzugefügt wurden etwa 1 mg Triphenylbenzol (TPB) als innerer Standard. Die Ansätze blieben 10 min stehen. 1–2 μ l wurden injiziert.

Gaschromatographie. Die gaschromatographischen Bedingungen waren wie folgt:

Gerät:	Varian Aerograph, Modell 1200		
Säulen:	SE-30, 3%	OV-1, 3%	OV-17, 3%
	Stahl, 2.50 m	Stahl, 3.00 m	Stahl, 3.00 m
	1/8 in.	1/8 in.	1/8 in.
	jeweils auf Chromosorb AW-DMCS 80–100 mesh		
Trärgas:	Stickstoff,		
	25 ml/min	30 ml/min	30 ml/min
Detektor:	FID, jeweils 320°		
Injektor:	jeweils 240°		
Temperatur:	190–270°, 2°/min	190–280°, 1°/min	195–255°, 1°/min
Papiervorschub:	20 in./h	10 in./h	10 in./h

Resultate und Diskussion

Zur Analytik schwer flüchtiger Stoffe wie TMS-Amygdalin zusammen mit TMS-Prunasin waren temperaturstabile Trennphasen notwendig. An SE-30 wurde

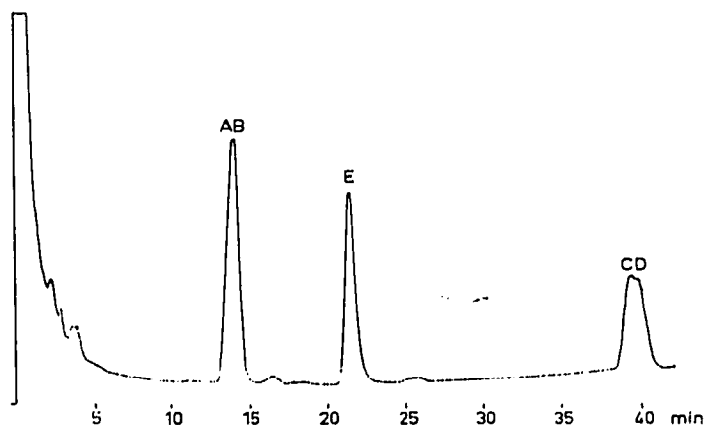


Fig. 1. Gaschromatogramm von TMS-Prulaurasin (AB) und TMS-Isoamygdalin (CD) an SE-30. Innerer Standard TPB (E).

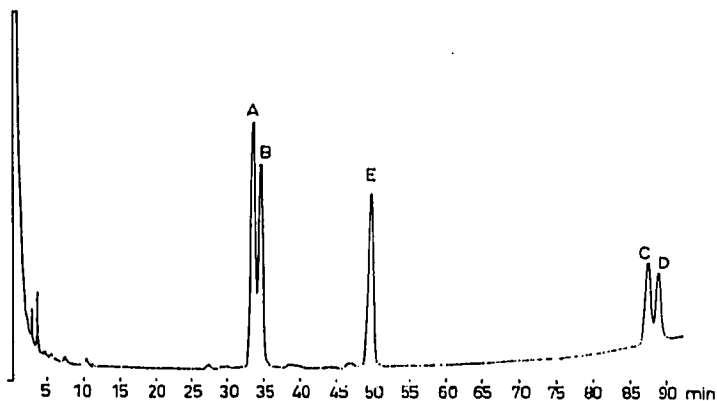


Fig. 2. Gaschromatogramm von TMS-Prulaurasin (Sambunigrin = A, Prunasin = B) und TMS-Isoamygdalin (Neoamygdalin = C, Amygdalin = D) an OV-1. Innerer Standard TPB (E).

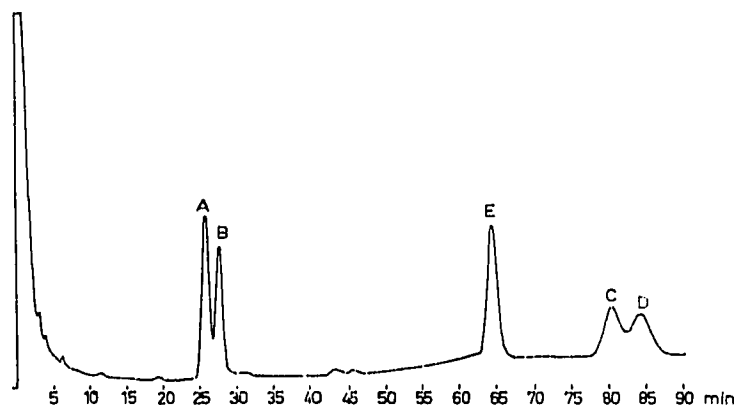


Fig. 3. Gaschromatogramm von TMS-Prulaurasin (Sambunigrin = A, Prunasin = B) und TMS-Isoamygdalin (Neoamygdalin = C, Amygdalin = D) and OV-17. Innerer Standard TPB (E).

Prulaurasin (D- und L-Mandelsäurenitril- β -D-glucosid) gar nicht, Isoamygdalin (D- und L-Mandelsäurenitril- β -D-gentiobiosid) nur andeutungsweise getrennt (Fig. 1).

An OV-1 konnten beide Diastereomeren-Gemische deutlich getrennt werden (Fig. 2). Gegenüber OV-1 zeigt OV-17 ab 250° eine deutlich höhere Flüchtigkeit (Fig. 3). Die Trennung der Amygdalin-Isomeren ist an OV-17 schlechter als an OV-1.

Additionsanalyse ergab, dass die Peaks mit kürzeren Retentionszeiten der L-, diejenigen mit längeren R_t -Werten der D-Form zuzuordnen sind. Die Einstellung eines Gleichgewichts bei der Isomerisierung verläuft bei beiden Glycosidgemischen zugunsten der L-Form. Dies wird für Amygdalin in der Literatur angegeben⁸. Amygdalin isomerisiert bereits in wässrigem Pyridin⁸. Eine ähnliche Beobachtung wurde von uns für Prunasin gemacht. Dies ist bei der praeparativen Papier- und Dünnschichtchromatographie mit dem häufig verwendeten Fließmittel Butanol-Pyridin-Wasser (6 : 4 : 3) zu beachten.

Eine Kontrolle der Einheitlichkeit der Glycoside ist mit der angegebenen Methode leicht möglich.

Pharmakognostisches Institut
der Universität Freiburg,
78 Freiburg i. Br. (B.R.D.)

A. NAHRSTEDT

- 1 T. FURUYA, *J. Chromatog.*, 18 (1965) 152.
- 2 F. H. BISSET, R. C. CLAPP, R. A. COBURN, M. G. ETTLINGER UND L. LONG, *Phytochemistry*, 8 (1969) 2235.
- 3 A. NAHRSTEDT, *Phytochemistry*, im Druck.
- 4 W. KARRER, *Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe*, Birkhäuser-Verlag, Basel-Stuttgart, 1958, S. 947ff.
- 5 V. PLOUVIER, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 200 (1935) 1985.
- 6 *Handbuch der Pflanzenanalyse*, Bd. III, Nr. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1932, S. 1058ff.
- 7 E. FISCHER, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 28 (1895) 1508.
- 8 *Beilstein's Handbuch der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 31, Springer-Verlag, Berlin, 1938, S. 400ff.
- 9 *Beilstein's Handbuch der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 31, Springer-Verlag, Berlin, 1938, S. 238ff.

Eingegangen am 13. April 1970

J. Chromatog., 50 (1970) 518-520

CHROM. 4809

Effect of liquid phase loading and temperature on the relative retentions in the gas chromatography of methyl parathion and parathion

Differences in equilibrium constants of various solutes on a particular liquid phase are directly related to the separation achieved. The determination of equilibrium constants has limited value in the practical utilization of gas chromatography in comparison to theoretical studies, because their calculation requires precise knowledge of values such as amount of liquid phase, its density at operating temperatures, and its surface area, all of which are usually unknown and cumbersome to determine. A practical, simple operational substitute is the determination of relative retention time or volume in which retention of one solute is measured relative to that of a

J. Chromatog., 50 (1970) 520-522