

CHROM. 5237

Zerstörungsfreie Detektion von Monoterpenen auf Dünnschichtplatten durch ein Kopierverfahren

Eine Wiedergewinnung von auf Dünnschichtplatten aufgetrennten farblosen Substanzen wird am einfachsten mit Hilfe der Fluoreszenztechnik^{1,2} durchgeführt. Durch Adsorption von Joddampf erreicht man ebenfalls eine Lokalisation der aufgetrennten Stoffe ohne deren chemische Veränderung^{3,4}. Es sind noch weitere einschlägige Verfahren in der Literatur^{5,6} angegeben, die es ermöglichen, nach erfolgter Detektion die einzelnen Reinsubstanzen unverändert aus dem Kieselgel zu eluieren, um damit mikrochemische oder mikrophysikalische^{7,8} Untersuchungen vorzunehmen.

Die Detektion der Monoterpene mittels der Fluoreszenztechnik erweist sich als unbefriedigend. Die meisten Substanzen dieser Klasse zeigen auf einer mit Fluoreszenzindikator versetzten Kieselgelschicht im UV-Licht gar keine oder nur geringe Fluoreszenzlöschung. Eine Detektion mit Joddampf ist wegen der möglichen chemischen Veränderung des Untersuchungsmaterials nicht vorteilhaft. Auch die anderen einschlägigen Methoden erscheinen ungeeignet.

Methode

Bei dem von uns verwendeten Verfahren wird von der entwickelten DC-Platte eine naturgetreue Kopie hergestellt, die man dann mit den für Monoterpene üblichen Sprühreagenzien behandelt. Durch Einzeichnen der Substanzflecken der Kopie auf ein Transparentpapier und Übertragen dieser Flecken auf die Originalplatte können dort die aufgetrennten Monoterpene einwandfrei lokalisiert werden. Im einzelnen gehen wir dabei folgendermassen vor:

Eine entwickelte DC-Platte (Donatorplatte), von der das Fließmittel entfernt wurde, wird mit einer zweiten Platte (Acceptorplatte) so bedeckt, dass beide Schichten zueinander liegen. Anschliessend erwärmt man die beiden Platten 10 Min bei *ca.* 120°. Die relativ flüchtigen Monoterpene gehen zum Teil von der Donatorplatte auf die Acceptorplatte über und bilden dort einen identischen Substanzfleck. Nach dem Abkühlen führt man mit der Acceptorplatte eine der üblichen Anfärbereaktionen durch. Das Einzeichnen der sichtbar gemachten Flecken auf ein Transparentpapier ermöglicht die Übertragung dieser Informationen auf die unbehandelte Donatorplatte. Dadurch wird dort eine einwandfreie Lokalisation der Substanzen erreicht. Bei der Übertragung der Flecken vom Transparentpapier auf die DC-Platte muss beachtet werden, dass sich die Anordnung der Substanzen auf der Donatorplatte und Acceptorplatte wie Bild zu Spiegelbild verhält. Damit man bei der Wiedergewinnung der Substanzen eine gute Ausbeute erhält, soll die Schichtdicke der Donatorplatte dick (0.5 mm) und jene der Acceptorplatte dünn (0.1–0.2 mm) gehalten werden. Unter diesen Bedingungen kann man 70–80% der eingesetzten Substanzmenge durch Elution wiedergewinnen. Ausserdem ist es unter diesen Bedingungen möglich, von einer Originalplatte mehrere Kopien herzustellen.

Experimentelles

In der Fig. 1 sind die Donatorplatte (a) und die Acceptorplatte (b) nebeneinander abgebildet. Das Plattenmaterial bestand aus DC-Plastikfolien Kieselgel F₂₅₄

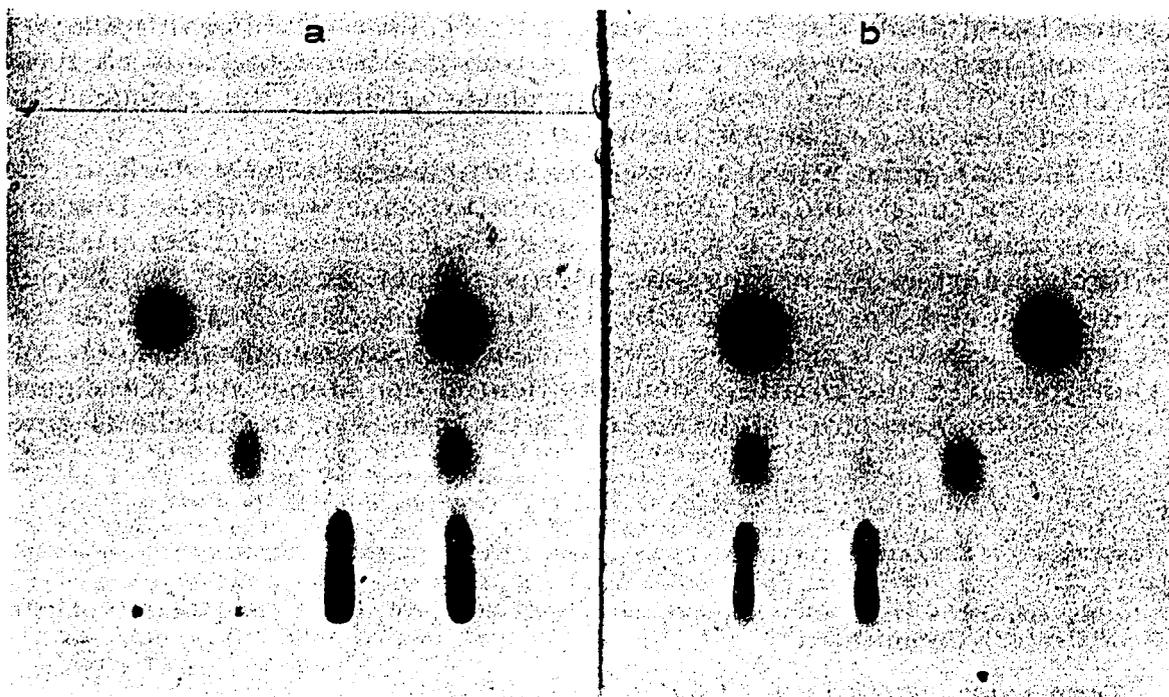


Fig. 1. Donatorplatte (a), von welcher durch thermische Behandlung eine Kopie (b) hergestellt wurde.

der Firma Merck mit einer Schichtdicke von 0.25 mm. Als Testsubstanzen wurden je 50 μg Bornylacetat (Bahn 1), Geranylacetat (Bahn 2), Hydroxycitronellal verunreinigt (Bahn 3) und in Bahn 4 ein Gemisch dieser drei Substanzen aufgetragen. Nach der Entwicklung mit Benzol-Äthylacetat (80:20) legten wir die beiden Folien Schicht auf Schicht zwischen zwei Glasplatten und temperierten 10 Min bei 120°. Die Detektion führten wir mit Anisaldehyd-Methanol-Schwefelsäure-Essigsäure (0.5:85:5:10) durch. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, konnten in der Kopie (b) alle Bestandteile der Originalplatte (a) nachgewiesen werden.

Die quantitativen Ergebnisse über die Verteilung von Bornylacetat zwischen den beiden Kieselgelschichten scheinen in Tabelle I auf. Bei den Versuchen wurden jeweils 300 μg substanz in benzolischer Lösung auf die Donatorplatte aufgetropft.

TABELLE I

ANALYTISCHE WERTE VON BORNYLACETAT NACH THERMISCHER BEHANDLUNG DER DC-PLATTEN
 % A = % Bornylacetat in der Acceptorplatte; % D = % Bornylacetat in der Donatorplatte;
 A/D = Verteilungsverhältnis des Bornylacetats zwischen Acceptorplatte und Donatorplatte;
 A'/D' = Quotient der Kieselgemengen.

Temperatur (°C)	Zeit (Min)	% D	% A	Summe %	A/D	A'/D'
20	10	96	—	96	—	—
20	50	95	—	95	—	—
90	5	54	36	90	0.66	1.43
120	5	43	45	88	1.05	1.43
150	5	34	56	90	1.65	1.43
120	5	71	18	89	0.25	0.31

Nach thermischer Behandlung der Platten eluierten wir dieses Monoterpen aus der Kieselgelschicht und bestimmten dessen Konzentration gaschromatographisch nach dem Zumischverfahren⁹. Donator- und Acceptorplatte erfuhren die gleiche Vorbehandlung, wiesen also die gleiche Aktivität auf.

In Tabelle I zeigen Zeile 1 und 2, dass das Bornylacetat relativ stark an die Kieselgelschicht gebunden ist, und bei Raumtemperatur keine wesentliche Tendenz des Verflüchtigens zeigt. In Zeile 3, 4, 5 und 6 sind die Ergebnisse der bei erhöhter Temperatur durchgeführten Verteilung des Bornylacetats zwischen den beiden Kieselgelschichten eingetragen. Spalte 1 gibt die Verteilungstemperatur, 2 die Behandlungszeit wieder. Spalte 6 zeigt den Quotienten der Substanzmengen der Acceptor- zur Donatorplatte und Spalte 7 den Quotienten der Menge des Kieselgels, die sich pro cm² auf der Acceptor- und Donatorplatte befanden. In Tabelle II sind

TABELLE II

ANALYTISCHE WERTE VON LINALOOL UND KAMPFER NACH THERMISCHER BEHANDLUNG DER DC-PLATTEN

A/D = Verteilungsverhältnis der Monoterpene zwischen Acceptorplatte und Donatorplatte;
A'/D' = Quotient der Kieselgelmengen.

	Temperatur (°C)	A/D	A'/D'
Linalool	90	0.43	0.78
	120	0.72	0.78
	150	0.89	0.78
	120	0.28	0.23
Kampfer	90	1.02	1.30
	120	1.14	1.16
	150	1.26	1.30
	120	0.28	0.23

weitere Quotienten der Substanzmengen (Spalte 2) für Kampfer und Linalool in Zusammenhang mit den entsprechenden Temperaturen und den Mengenverhältnissen des Kieselgels in der Donator- und Acceptorplatte (Spalte 3) angeführt. Die thermische Behandlungszeit betrug bei diesen Versuchen 10 Min.

Diskussion

Aus den Werten der Tabellen geht hervor, dass es zwischen den Kieselgelschichten der beiden DC-Platten zu einer Verteilung der untersuchten Monoterpene kommt, die bei einer Zeit von 5–10 Min und einer Verteilungstemperatur von 120–150° annähernd dem Quotienten der Menge des Kieselgels entspricht. Durch eine geeignete Wahl der Schichtdicken der verwendeten DC-Platten ist es daher möglich, die Substanzmengen in der Acceptor- und Donatorplatte je nach Erfordernissen zu steuern.

Neben Monoterpenen können auch andere flüchtige Substanzen auf diese Weise nachgewiesen werden. Eine Verwendung von Kieselgelplatten als Acceptorplatte scheint gegenüber Glasplatten, wie sie bei der Detektion des Coffeins⁶ verwendet wurden, vorteilhaft, weil durch die Aktivität der Schicht die relativ flüchti-

gen Substanzen besser festgehalten werden. Die Verteilung kann ausserdem bei niedrigeren Temperaturen erfolgen, und es ist keine Kühlung der Acceptorplatte notwendig.

Herrn Mag. pharm. M. SCHNEIDER danke ich für seine Hilfe bei den analytischen Arbeiten.

*Institut für Pharmakognosie
der Universität Innsbruck,
6020 Innsbruck (Österreich)*

A. MARTINEK

- 1 J. G. KIRCHNER, J. M. MILLER UND R. G. RICE, *J. Agr. Food Chem.*, 2 (1954) 1031.
- 2 H. GÄNSHIRT UND K. MORIANZ, *Arch. Pharm.*, 293, No. 65 (1960) 1065.
- 3 W. POETHKE UND W. KINZE, *Pharm. Zentralh.*, 104 (1965) 489.
- 4 E. VIOQUE UND R. T. HOLMAN, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 39 (1962) 63.
- 5 H. GÄNSHIRT, F. W. KOSS UND K. MORIANZ, *Arzneim. Forsch.*, 10 (1960) 943.
- 6 B. BAEHLER, *Helv. Chim. Acta*, 45 (1962) 309.
- 7 P. KROHMER UND G. KEMMNER, *Z. Anal. Chem.*, 243 (1968) 80.
- 8 H. R. GARNER UND H. PACKER, *Appl. Spectrosc.*, 22 (1968) 122.
- 9 R. KAISER, *Chromatographie in der Gasphase*, Bd. IV, Bibliographisches Institut AG, Mannheim, 1965, S. 214.

Eingegangen am 20. November 1970

J. Chromatogr., 56 (1971) 338-341