

CHROM. 5373

Calciumcarbonat als Sorptionsmittel für die Dünnschichtchromatographie von Morphin- und Morphinderivaten

Üblicherweise werden zur Dünnschichtchromatographie (DC) vornehmlich standardisiertes Aluminiumoxid oder Kieselgel verwendet. Diese Sorptionsmittel zeichnen sich vor allem durch gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus. Für die quantitative Bestimmung der getrennten Substanzen ist aber von Nachteil, dass in den meisten Fällen kein vollständiges Eluieren des ausgeschabten Fleckes möglich ist, so dass sich zwar gut reproduzierbare, aber immer zu niedrige Werte ergeben. Aus diesem Grund wäre die Verwendung löslicher Sorptionsmittel wünschenswert. In der Literatur finden sich bislang relativ wenige Arbeiten, die sich mit solchen Sorptionsmitteln befassen. RAGAZZI *et al.*¹ trennten erfolgreich die Alkaloide Chinin, Hydrastin und Reserpin mit DC auf hydratisiertem Magnesiumoxid, KEEFER² auf dem gleichen Sorptionsmittel polynucleare Aromaten. KIRCHNER *et al.*³ untersuchten verschiedene basische säurelösliche Sorptionsmittel im Hinblick auf die Trennung von Bestandteilen ätherischer Öle. Systematische Untersuchungen an MgO, Mg(OH)₂ und MgCO₃ wurden von KARTNIG *et al.*⁴ durchgeführt. Auf Calciumcarbonat wurden bislang unseres Wissens lediglich Kohlenhydrate⁵ sowie Chloroplastenpigmente⁶ getrennt.

Experimentelles

In unseren Untersuchungen stellten wir fest, dass neben Magnesiumoxid sich vor allem Calciumcarbonat für die DC von Alkaloiden eignet. Magnesiumcarbonat dagegen ergibt durchweg schlechtere Trennungen und bedingt ziemlich grosse Laufzeiten.

Im Handel befindet sich zur Zeit noch kein standardisiertes Calciumcarbonat, deshalb wurde handelsübliches CaCO₃ (Merck Art. Nr. 2066) verwendet. Es empfiehlt sich, um kleine Klümpchen zu entfernen, das Handelspräparat durch ein feines Sieb zu bürsten. Da eine Reihe organischer Lösungsmittel oftmals ein Abblättern der Sorptionsschicht bewirkt, wurde versucht, durch einen Zusatz von Gips haltbarere Schichten zu erzielen. Hier zeigte es sich, dass Zusätze bis etwa 5% praktisch keinen Einfluss auf die Trennleistung haben, während sich die Haltbarkeit verbessert. Als Aufschlammflüssigkeit wurden Wasser, Methanol und auch andere organische Lösungsmittel versucht, wobei sich Wasser oder noch besser eine 2.5%ige Lösung von Calciumchlorid in Wasser als am geeignetsten erwiesen. Bei Gipszusatz ist es unbedingt zu empfehlen, zur Aufschlammung Methanol-Wasser zu verwenden. Zur Herstellung möglichst gleichmässiger Schichten wurde die Calciumcarbonatsuspension etwa eine halbe Stunde lang mit einem Ultraturrax-Gerät homogenisiert.

Setzt man dem Sorptionsmittel Fluoreszenzindikatoren zu, lassen sich die getrockneten Platten im UV-Licht auswerten. Ansonsten kann man zur Sichtbarmachung der Alkaloide auch Dragendorffs Reagens verwenden. Hierbei empfiehlt es sich, die Platten kurz zu besprühen und dann 20 min bei 60° zu entwickeln und nochmals kurz nachzusprühen.

Methodik. Herstellung der Platten: (A) 160 g Calciumcarbonat, 180 ml 2.5%ige Calciumchloridlösung und 3.5 g Fluoreszenzleuchtstoff grün (Fa. Woelm) (für ca.

15 Platten 20 × 20 cm); (B) 155 g Calciumcarbonat; 5 g Gips; 3.5 g Fluoreszenzleuchtstoff grün (Fa. Woelm); 40 ml Methanol; 125 ml 2.5%ige Calciumchloridlösung (für ca. 15 Platten 20 × 20 cm). Die Suspension wird ca. 20–30 min mit einem Ultraturrax homogenisiert. Die Platten werden über Nacht getrocknet.

Fliessmittel: Chloroform–Acetessigester (1:1). Detektion: UV-Lampe; Dragendorffs Reagens.

Ergebnisse

Die beste Trennung wurde mit dem Fliessmittel Chloroform–Acetessigester (1:1) erzielt. Daneben können auch Kombinationen von Tetrachlorkohlenstoff–Acetessigester verwendet werden. Zur Trennung von Pethidin und Methadon eignet sich das Fliessmittel Äthanol–Benzol (1:4). Die hR_F -Werte betragen 24 bzw. 80. Narcotin und Papaverin konnten in keinem Fliessmittelsystem eindeutig getrennt werden. Eine Erhöhung des unpolaren Anteils des Fliessmittels oder ein Zusatz von Benzol bewirkte eine Schwanzbildung der Flecken. Die Steighöhe beträgt jeweils 15 cm. Die in der Tabelle I angegebenen hR_F -Werte können nur als Anhaltspunkt

TABELLE I

hR_F -WERTE VON MORPHIN- UND MORPHINAN DERIVATEN AUF CaCO_3 -DC

Substanz	hR_F im Fliessmittel Acetessigester– Chloroform (1:1)
Morphin	13
Hydromorphon	22
Oxycodon	33
Codein	56
Dihydrocodein	62
Hydrocodon	71
Thebacon	82
Pethidin	88
Methadon	88
Narcotin	93
Papaverin	93
Eupaverin	97

dienen, da die einzelnen CaCO_3 -Chargen unterschiedlich ausfallen und somit auch die Trennleistung nicht unbedingt reproduzierbar ist.

Institut für Pharmazeutische Chemie und
Lebensmittelchemie der Philipps-Universität,
Marburg/Lahn (B.R.D.)

S. EBEL
E. BAHR
E. PLATE

- 1 E. RAGAZZI, G. VERONESE UND C. GIACOBAZZI, in G. B. MARINI-BETTÒLO (Editor), *Thin-Layer Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, 1964, S. 149 ff.
- 2 L. K. KEEFER, *J. Chromatogr.*, 31 (1967) 390.
- 3 J. G. KIRCHNER, J. M. MILLER UND G. J. KELLER, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 420.
- 4 T. KARTNIG, A. HIERMANN UND G. MIKULA, *Pharm. Zentralh.*, 108 (1969) 177.
- 5 G. STEHLIK, *Symposium V, Chromatographie, Elektrophorese, Bruxelles, 1969*, pp. 524–528.
- 6 H. H. STRAIN, J. SHERMA UND M. GRANDOLFO, *Anal. Biochem.*, 24 (1968) 54.

Eingegangen am 6. Februar 1971; geänderte Fassung am 19. März 1971