

CHROM. 6980

Note

Chromatographisches Verhalten von Pflanzenphenolen an Polyamid

H.-D. MOSEL und K. HERRMANN

Lehrstuhl für Lebensmittelchemie, Technische Universität Hannover, 3 Hannover (B.R.D.)

(Eingegangen am 13. Juni 1973)

Polyamidsäulen werden häufig zur Adsorption phenolischer Pflanzeninhaltsstoffe aus wässrigen Extrakten verwendet. Zur Auswahl der jeweils geeigneten Elutionsmittel ist die Dünnschichtchromatographie zu empfehlen, z.B. auf DC-Aluminiumfolien Polyamid 11 F₂₅₄ (Schichtdicke 0.15 mm) der Fa. Merck (Darmstadt, B.R.D.).

Bei Phenolsäuren ohne Methoxygruppen, Catechinen und Flavon(ol)aglykonen ergibt sich ein Abweichen gegenüber der von Hörhammer und Wagner¹ erwähnten Elutionsreihe: Wasser-Äthanol-Methanol-Aceton-verd. NaOH-Formamid-Dimethylformamid. So zeigt wasserfreies Aceton für die Phenolsäuren 4-Hydroxybenzoesäure, Protocatechusäure (3,4-Dihydroxybenzoesäure), Gallussäure (3,4,5-Trihydroxybenzoesäure), *p*-Cumarsäure (4-Hydroxyzimtsäure) und Kaffeesäure (3,4-Dihydroxyzimtsäure) sowie für die Klasse der Catechine (Flavan-3-ole) eine merklich geringere Elutionswirkung als wasserfreies Methanol (vgl. Tabelle I und Fig. 1). Für Flavon(ol)aglykone, wie Kämpferol, Quercetin, Apigenin und Luteolin, und Gentisinsäure (2,5-Dihydroxybenzoesäure) ist die Abweichung unbedeutend.

Erst wasserhaltiges Aceton (25% Wasser) wirkt stärker eluierend als wasserfreies Methanol. In diesem Falle gelingt beispielsweise die einwandfreie Trennung der Gentisinsäure von der Kaffeesäure oder vom (+)-Catechin infolge maximaler hR_F -Differenzen (Fig. 1). Auf die eluierende Wirkung von Methanol dagegen hat der Wasser-Zusatz negativen Einfluss. Sind die aromatischen Hydroxylgruppen der Phenolsäuren teilweise methyliert oder glykosidiert, ist der Desorptionseffekt von wasserfreiem Methanol und wasserfreiem Aceton gleich gross, obwohl wiederum eine 75%ige Acetonlösung gegenüber wasserfreiem Methanol eine bessere Elutionswirkung besitzt.

Ein eindeutiger Polaritätswechsel ist bei den Phenolsäuren mit zwei Methoxygruppen zu verzeichnen. Sinapinsäure (3,5-Dimethoxy-4-hydroxyzimtsäure) und Syringasäure (3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzoesäure) wandern im wasserfreien Aceton weiter als in Methanol, ja sogar weiter als in wasserhaltigem Aceton. Diese Phenolsäuren sowie das Scopoletin (3-Methoxy-4-hydroxycumarin) erfüllen die Aussage der elutropen Reihe¹.

Phenolische Verbindungen, die entweder eine zur Carboxylgruppe orthoständige Hydroxylgruppe, wie Salicylsäure (2-Hydroxybenzoesäure) oder Gentisinsäure, oder eine Ketogruppe in ihrem Molekül enthalten (Kämpferol, Quercetin, Apigenin, Luteolin), werden auf der Polyamiddünnschicht bzw. auf der Säulenfüllung unter

TABELLE I
*h*R₂-WERTE PHENOLISCHER VERBINDUNGEN AUF POLYAMID

Fließmittel- zusammensetzung	Luteolin	Apigenin	Salicyl- säure	<i>p</i> -Cumar- säure	Proto- catechu- säure	Gallus- säure	Ferrula- säure	4-Hy- droxy- benzoe- säure	Sinapit- säure	Scopoletin	Vanillin- säure
Wasser-Methanol											
100: 0	0	0	4	2	5	8	2	3	5	0	6
75: 25	0	0	5	1	3	5	1	2	3	5	3
50: 50	0	0	5	4	12	20	8	10	14	15	17
25: 75	0	0	1	19	30	37	25	28	35	45	37
0:100	5	15	15	46	53	53	55	56	60	60	63
Wasser-Aceton											
100: 0	0	0	4	2	5	8	2	3	5	0	6
75: 25	0	0	8	1	4	10	4	5	8	6	10
50: 50	0	2	12	12	25	36	10	22	42	20	31
25: 75	0	13	25	46	60	70	76	55	75	65	70
0:100	0	10	30	30	15	15	55	35	82	80	65

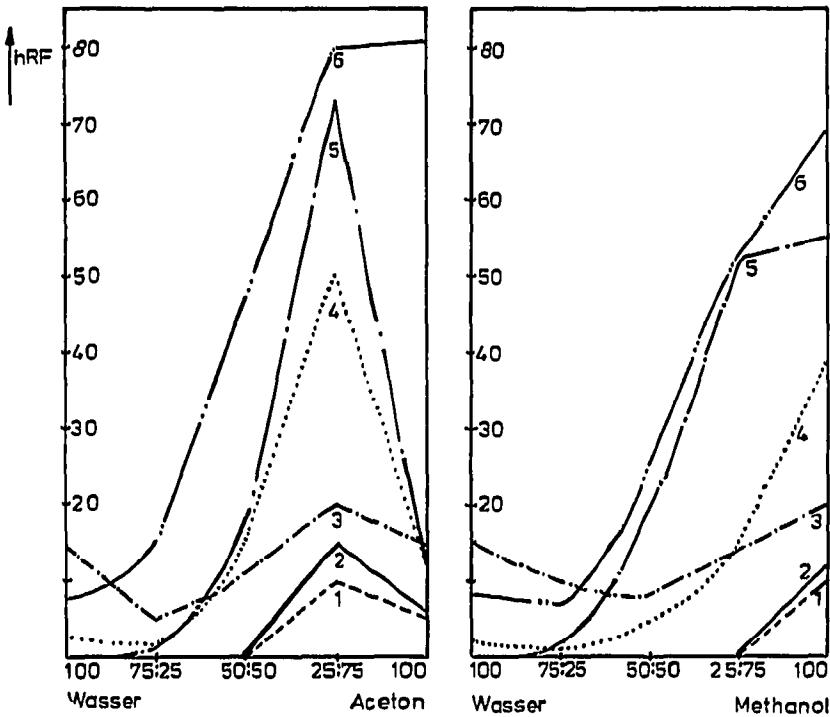


Fig. 1. hRF -Werte ausgewählter Modellschubstanzen als Funktion der Fließmittelzusammensetzung. 1 = Quercetin; 2 = Kämpferol; 3 = Gentisinsäure; 4 = Kaffeesäure; 5 = (+)-Catechin; 6 = Syringasäure.

Schwanzbildung so stark zurückgehalten, dass ihre quantitative Desorption weder mit Methanol noch mit einer Wasser-Aceton-Mischung (25:75) gelingt. Indessen sind Flavon(ol)aglykone² als auch Gentisin- und Salicylsäure mit ammoniakalischem Methanol quantitativ von einer Polyamidsäule abzulösen.

LITERATUR

- 1 L. Hörhammer und H. Wagner, *Pharm. Ztg.*, 104 (1959) 783.
- 2 W. Wildanger und K. Herrmann, *J. Chromatogr.*, 76 (1973) 433.