

CHROM. 8480

Note

2,3,5-Triphenyltetrazoliumhydroxid —ein Farbreagenz für Mandelsäurenitrilglycoside

ULRICH SCHWARZMAIER

Institut für Organische Chemie, Neue Universität, D-23 Kiel (B.R.D.)*

(Eingegangen am 27. März 1975)

Bei einer Untersuchung des Racemisierungsverhaltens der Mandelsäurenitrilglycoside stiessen wir auf deren CH-Acidität und in diesem Zusammenhang auf eine Möglichkeit, die gebundenen Aldosen unzersetzt durch Oxidation mit 2,3,5-Triphenyltetrazoliumhydroxid (TTH) freizusetzen¹. Da es bisher noch keine selektiven dünn-schichtchromatographischen (DC) Nachweise für Mandelsäurenitrilglycoside gibt und das Reagenz sich bei unseren phytochemischen Arbeiten mittlerweile vielfach bewährt hat, möchten wir in dem vorliegenden Beitrag darüber kurz berichten.

MATERIAL UND METHODE

DC-Platten mit Kieselgel GF₂₅₄ (E. Merck, Darmstadt, B.R.D.) werden mit methanolischen Extrakten bekannter Stammdrogen² (Tabelle I) sowie steigenden Mengen (1.0–10.0 µg, aus Mikropipetten) der zugehörigen reinen Mandelsäurenitril-

TABELLE I

DC-ANALYSE MEHRERER MANDELSÄURENITRILGLYCOSID-DROGEN MIT 2,3,5-TRIPHENYLTETRAZOLIUMHYDROXID UND ERMITTLUNG DER NACHWEISEMPFINDLICHKEIT

Träger, Kieselgel GF₂₅₄; Laufmittel, wassergesättigte Gemische von Chloroform–Methanol (2:1 = A, 3:1 = B und 4:1 = C); Färbung, + = positiv, – = negativ.

Test No.	Droge	Laufmittel	R _F -Wert	Glycosid	Empfindlichkeit (Menge der Referenzprobe in µg)				
					1.0	2.0	3.0	4.0	5.0–10.0
1	<i>Prunus amygdalus</i> var. <i>amara</i> Baill.	A	0.49	Amygdalin	–	–	–	+	+
		A	0.78	Prunasin*	–	–	–	–	–
2	<i>Prunus padus</i> L.	C	0.35	Prunasin	–	–	+	+	+
3	<i>Sambucus nigra</i> L.	C	0.35	Sambunigrin	–	–	+	+	+
4	<i>Vicia angustifolia</i> Grufb.	A	0.54	Vicianin	–	–	–	+	+
5	<i>Taxus baccata</i> L.	B	0.22	Taxiphyllin	–	+	+	+	+
6	<i>Sorghum vulgare</i> Pers.	B	0.22	Dhurrin	–	+	+	+	+

* Spur.

* Direktor: Prof. Dr. A. Mondon.

glycoside betupft und mit geeigneten wassergesättigten Gemischen von Chloroform-Methanol (für Bioside 2:1, Gemisch A; für Glucoside mit phenolischer Hydroxylgruppe 3:1, Gemisch B; für Glucoside 4:1, Gemisch C) entwickelt. Nach dem Trocknen werden die Schichten mit einer 2% methanolischen Lösung von 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid besprüht, erneut getrocknet und anschliessend bei 60° in einer Kammer mit konz. Ammoniak 10 min gedämpft.

ERGEBNISSE

Die orangeroten bis rotbraunen Triphenylformazanflecken sind nach 10 min voll entwickelt. Die Grenzkonzentration beträgt bei Taxiphyllin und Dhurrin 2 μg , bei Prunasin und Sambunigrin 3 μg und bei Amygdalin und Vicianin 4 μg . Aldosen wie z.B. Glucose, Gentiobiose und Vicianose geben sich unter den gewählten Bedingungen nicht zu erkennen (Mindestreaktionszeit 30–40 min), Fructose wird jedoch mit kaminroter Farbe erfasst. Bei den untersuchten Pflanzenextrakten treten demzufolge neben wechselnden Mengen der Ketose nur die Mandelsäurenitrilglycoside in Erscheinung, also Amygdalin und eine Spur Prunasin³ bei den Samen von *Prunus amygdalus* var. *amara* Baill., Prunasin bei Blättern und Trieben von *Prunus padus* L., Sambunigrin bei Blättern und Trieben von *Sambucus nigra* L., Vicianin bei Samen von *Vicia angustifolia* Grufb., Taxiphyllin bei Nadeln von *Taxus baccata* L. und Dhurrin bei Sämlingen von *Sorghum vulgare* Pers.

DISKUSSION

2,3,5-Triphenyltetrazoliumhydroxid ist bereits mehrfach zum DC-Nachweis von Reduktionsmitteln benutzt worden, jedoch immer in stark alkalischem Milieu (pH 14)⁴. Die besondere Reaktivität der Mandelsäurenitrilglycoside erlaubt eine Oxidation auch bei einem niedrigeren pH-Wert von 11.5–12.0, so dass Konkurrenzreaktionen weitgehend ausgeschaltet sind und eine gewisse Selektivität resultiert. Andersartige cyanogene Glycoside wie z.B. Linamarin, Lotaustralin, Triglochinin und Gynocardin werden von dem Farbreagenz selbstverständlich nicht erfasst.

LITERATUR

- 1 U. Schwarzmaier, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- 2 R. Eyjólfsson, in L. Zechmeister (Gründer), W. Herz, H. Grisebach und A. I. Scott (Herausgeber), *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, Bd. 28, Springer, Wien, New York, 1970, S. 74.
- 3 U. Schwarzmaier, *Phytochemistry*, 11 (1972) 2358.
- 4 E. Stahl, *Dünnschicht-Chromatographie*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Aufl., 1967, S. 853.