

Papierchromatographische Trennung von Cumarinen und Furocumarinen

Von

Jela Grujić-Vasić*

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 7. Februar 1961)

Es wurden die R_F -Werte einer größeren Zahl von Cumarinen und Furocumarinen in sechs (alkoholischen) Lösungsmittelgemischen bestimmt.

Über die papierchromatographische Trennung von Cumarinen und Furocumarinen liegt trotz der Bedeutung dieser Naturstoffe relativ wenig Material vor¹.

Riedl und *Neugebauer*² chromatographierten auf mit Propylenglykol imprägniertem Papier mit Benzin als mobiler Phase, während *Swain*³ in einer ausführlichen Arbeit die R_F -Werte mehrerer Cumarine in einigen Lösungsmitteln auf mit Borat und Phosphat imprägniertem sowie auch auf nicht imprägniertem Papier ermittelte.

In der vorliegenden Arbeit soll über das papierchromatographische Verhalten von Cumarinen und Furocumarinen (siehe Tab. 1 und 2) in sechs Lösungsmittelgemischen berichtet werden, die sich zum Teil recht gut zur Trennung der untersuchten Stoffe eignen. Um das Arbeiten mit unangenehm flüchtigen Lösungsmitteln (wie etwa Benzin) zu vermeiden, wurden die unten angeführten, Alkohole enthaltenden Gemische verwendet. Als Papier wurde Schleicher & Schüll 2043 a (Mgl) entweder unbehandelt (Tab. 1) oder imprägniert mit 0,1 m NaH_2PO_4 (Tab. 2) herangezogen. Zum Imprägnieren wurden die Streifen 5 Min. in der wäßrigen

* Anschrift: Chemisches Institut der Medizinischen Fakultät, Sarajevo, M. Pijade 6.

¹ *I. M. Hais* und *K. Macek*, Handb. Papierchromatographie, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1958.

² *K. Riedl* und *L. Neugebauer*, Mh. Chem. **83**, 1083 (1952).

³ *T. Swain*, Biochem. J. **53**, 200 (1953).

Tabelle 1. R_F -Werte auf nicht imprägniertem Papier

Nr.	Substanz	Gemisch						Farbe *
		A	B	C	D	E	F	
1.	Äsculin	0,0	0,20	0,23	0,42	0,58	0,77	b.
2.	Fraxin	0,0	0,19	0,14	0,31	0,46	0,79	bgr.
3.	Äsculinpentaacetat	0,58—0,88	0,58—0,79	0,83	0,83	0,88	0,84	b.
4.	Fraxinpentaacetat	0,58—0,89	0,62—0,74	0,83	0,83	0,87	0,83	bgr. (in C, D, E, F: b.)
5.	Äsculetin	0,55	0,30	0,55	0,63	0,74	0,26—0,70**	b. (in B: bgr.)
6.	Fraxetin	0,36	0,14—0,40	0,46	0,56	0,68	0,57	ggr.
7.	Dibromäsculin	0,0	0,30	0,08	0,23	0,47	0,73	bgr.
8.	Tribromäsculetin	0,05	0,46	0,15	0,20—0,43	0,36—0,63**		g. (TL.)
9.	Methylfraxin	0,12	0,55	0,26	0,50	0,64		b. (in B: bgr.)
10.	Methylfraxetin		0,37	0,66	0,71	0,78		bgr.
11.	5-Nitrofraxin	0,0	0,13	0,0	0,08	0,27		r. (TL.)
12.	Osthol	0,91			0,85	0,89		b.
13.	Psoralen	0,82	0,80	0,73	0,80	0,85		b.
14.	Angelicin	0,84	0,80	0,76	0,81	0,84		b. (in B: bgr.)
15.	Bergapten	0,82	0,82	0,74	0,80	0,85		g. (in A, B: ggr.)
16.	Iso-bergapten	0,83	0,80	0,77	0,81	0,85		ggr. (in B: g.)
17.	Pimpinellin	0,84	0,82	0,81	0,82	0,90	0,64	g.
18.	Iso-pimpinellin	0,84	0,81	0,76	0,80	0,86	0,55	g. (in B: grot.)
19.	Xanthotoxin	0,80	0,81	0,73	0,82	0,85		g.
20.	Alloimperatorin	0,67	0,81	0,80	0,83	0,87		g.
21.	Alloimperatorin-methyl- äther							
22.	Oxypeucedanin	0,87	0,87	0,83	0,85	0,88		g.
23.	Ostruthol	0,84	0,78	0,78	0,82	0,88		ggr. (in A: g.)
		0,89	0,83	0,83	0,86	0,89		ggr. (in A: g.)

* b. = blau, bgr. = blaugrün, g. = gelb, ggr. = gelbgrün, gr. = grün, r. = rot, grot. = gelbrof, TL. = Tageslicht.
** Schwanzbildung.

Tabelle 2. R_F -Werte auf imprägniertem Papier

Nr.	Substanz	Gemisch					Farbe *
		A	B	C	D	E	
1.	Äsculin	0,0	0,21	0,05	0,26	0,48	b.
2.	Fraxin	0,0	0,20	0,03	0,21	0,43	bgr.
3.	Äsculinpentaacetat	0,55—0,88	0,45—0,75	0,78	0,86	0,88	b.
4.	Fraxinpentaacetat	0,53—0,83	0,49—0,77	0,79	0,86	0,89	bgr.
5.	Äsculetin	0,09	0,27	0,28	0,47	0,67	bgr.
6.	Fraxetin	0,05	0,26	0,19	0,38	0,56	ggr.
7.	Dibromäsculin	0,03		0,04	0,24	0,55	bgr.
8.	Tribromäsculetin	0,08	0,49	0,39	0,39—0,64	0,54—0,72	g. (TL.)
11.	5-Nitrofraxin	0,0		0,0	0,10	0,38	r. (TL.)
16.	Iso-bergapten	0,86	0,81			0,84	bgr.
17.	Pimpinellin	0,87	0,83	0,82	0,85	0,92	g.
18.	Iso-pimpinellin	0,84	0,83		0,82	0,89	g.
22.	Oxypeucedanin	0,87	0,88		0,86	0,88	bgr. (in D, E: gr.)
23.	Ostruthol	0,92	0,88		0,86	0,89	bgr.

* b. = blau, bgr. = blaugrün, g. = gelb, ggr. = gelbgrün, gr. = grün, r. = rot, TL. = Tageslicht.

Phosphatlösung geschwenkt und hierauf hängend an der Luft bei Zimmertemp. getrocknet.

Die Substanzen wurden in Pyridin gelöst aufgetragen und anschließend wurde ohne Sättigung sofort absteigend mit folgenden Gemischen entwickelt, u. zw. im Dunkeln, da mit Zersetzung mancher Cumarine durch Lichteinfluß gerechnet werden muß.

Gemisch	Zusammensetzung
A	Isoamylalkohol, mit Wasser gesättigt
B	n-Butanol-Äthanol-konz. wäßr. Ammoniak-Wasser (4:4:1:1)
C	n-Propanol-Wasser (90:10)
D	n-Propanol-Wasser (80:20)
E	n-Propanol-Wasser (70:30)
F	n-Propanol-Wasser (20:80)

Nach beendeter Entwicklung wird — wieder im Dunkeln — bei Zimmertemp. etwa eine Stunde getrocknet und hierauf unter der UV-Analysenlampe betrachtet. Die sichtbaren Flecken werden markiert und anschließend wird mit Ammoniak beräuchert, wobei häufig die Farbtintensität zunimmt. Die Farben der einzelnen Verbindungen, von denen einige auch schon bei Tageslicht (*TL*) erkannt werden können, sind in den Tabellen mitangeführt. Die angegebenen R_F -Werte sind Mittelwerte aus mindestens drei Bestimmungen; die Reproduzierbarkeit lag innerhalb $\pm 0,02$ der angeführten Werte, nur in einigen wenigen Fällen innerhalb von $\pm 0,04$.

Wie aus den Tabellen hervorgeht, lagen beim imprägnierten Papier die R_F -Werte im allgemeinen etwas niedriger; ein Unterschied, der bei den Cumarinen stärker ausgeprägt ist als bei den Furocumarinen. In bezug auf die Schärfe der Flecken bzw. die Reproduzierbarkeit der R_F -Werte bietet das imprägnierte Papier keine Vorteile.

In allen untersuchten Lösungsmitteln liegen die R_F -Werte der Furocumarine relativ hoch, während die beiden Glucoside (Fraxin und Äsculin) in hochprozentigen Propanolmischungen (C, D und E) langsamer als ihre Aglykone wandern. Im Gemisch F, das 80% Wasser enthält, sind die Verhältnisse jedoch umgekehrt. Außerdem macht sich hier beim Äsculetin stärkere Schwanzbildung bemerkbar.

Der UNESCO habe ich für ein Stipendium (Technical Assistance Fellowship) bestens zu danken. Mein Dank gebührt ferner dem Vorstand des Organisch-chemischen Institutes der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. F. Wessely, für die gebotene Möglichkeit, in seinem Institut arbeiten zu können, sowie für die Überlassung von Cumarinen. Herrn Doz. Dr. K. Schlögl bin ich für wertvolle Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit und bei der Abfassung des Manuskriptes ebenfalls zu großem Dank verpflichtet.