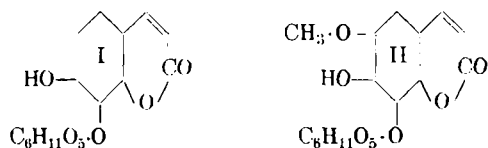


## Synthesen.

F. Wessely und Mitarbeiter<sup>277)</sup> können durch Abbau die Konstitution des synthetischen Daphnins beweisen. Es ist ein 8-Glyko-7,8-dioxcumarin (I). Für das Fraxin wird Formel II sichergestellt.



P. A. Levene und Mitarbeiter<sup>278)</sup> synthetisieren Theophyllinpentoside. Als Zuckerkomponenten werden Xylose und Ribose in Form ihrer Acetobromverbindungen angewandt. Die in 7-Stellung gezuckerten Theophylline haben mit den natürlichen Nucleosiden die größte Ähnlichkeit. — B. Helferich und Mitarbeiter<sup>279)</sup> stellen Verbindungen von Aldosen mit Harnstoff her zum Zweck der Synthese von N-haltigen Glykosiden, von denen die Darstellung des Veronaltetracetyl-glykosids gelingt. — Eine neue Salicinsynthese bringt A. Kunz<sup>280)</sup>. Bei Behandlung von Tetracetyl- $\beta$ -o-Kresyl-glykosid mit Brom entsteht Tetracetylsalicinbromid, das mit Silber-

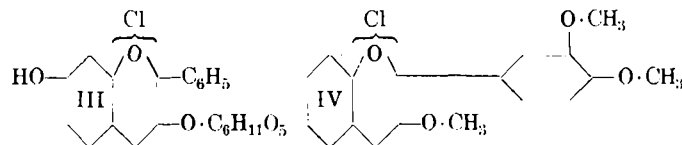
<sup>277)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 115, 120; Chem. Ztrbl. 29, I, 1006.

<sup>278)</sup> Journ. biol. Chemistry 65, 463, 469; Chem. Ztrbl. 26, I, 1190 f.

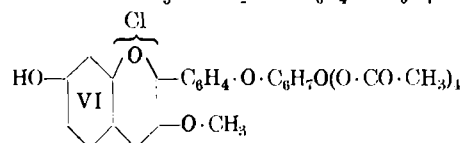
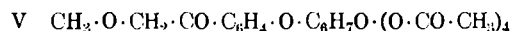
<sup>279)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 69; Chem. Ztrbl. 26, I, 1967.

<sup>280)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 48, 262; Chem. Ztrbl. 26, I, 2590.

carbonat Tetracetylsalicin gibt. Dieses wird in die Pentacetylverbindung übergeführt und mit Natrium zu Salicin entacetyliert. — Versuche zur Synthese von Anthocyaninen unternahmen A. Robertson und R. Robinson<sup>281)</sup>.  $\omega$ -O-Tetracetyl-glykosidoxyacetophenon kondensiert sich mit  $\beta$ -Resorcyaldehyd zu einem Produkt, das mit Ammoniak 3, $\beta$ -Glykosidoxy-7-oxyflavylumchlorid liefert (III). Mit  $\omega$ -Methoxyacetoveratron



entsteht entsprechend 7-Glykosidoxy-3,3',4'-trimethoxyflavylumchlorid IV. Aus p-(Tetracetyl- $\beta$ -glykosidoxy)- $\omega$ -methoxyacetophenon V läßt sich durch Kondensation mit Resorcyaldehyd das Anthocyan VI aufbauen<sup>282)</sup>.



(Fortsetzung folgt.)

<sup>281)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 242; Chem. Ztrbl. 27, I, 2427.

<sup>282)</sup> Journ. chem. Soc. London 1926, 1713; Chem. Ztrbl. 26, II, 2180.

## Analytisch-technische Untersuchungen.

## Quantitative Analyse des Hanföles.

Von Prof. Dr. H. P. KAUFMANN<sup>1)</sup> und Prof. S. JUSCHKEWITSCH (Smolensk).

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena.

(Eingeg. 11. Dezember 1929.)

Die klimatischen Verhältnisse bedingen infolge ihres Einflusses auf Flora und Fauna die jeweils verschiedene Bedeutung einzelner Fette für bestimmte Länder. In tropischen Gegenden spielen Palmkern- und Cocosfett eine überragende Rolle, in den nördlichen Ländern die Trane, in der Mandschurei das Sojaöl, in Amerika das Baumwollsaamenöl, in Rußland das Sonnenblumenkernöl usw. Infolgedessen schwankt auch die Wertschätzung der einzelnen Fette; so baut sich z. B. auf dem bei uns teuersten Speiseöl, dem Olivenöl, an anderen Orten die fettverarbeitende Industrie auf (Seifenindustrie<sup>2)</sup>).

In Rußland ist das Sonnenblumenkernöl das bei weitem verbreitetste Fett. Ihm stehen aber in einigen Distrikten das Leinöl und das Hanföl ebenbürtig zur Seite. Wir verdanken der Freundlichkeit des Herrn M. L. Bratmann, Moskau, einige statistische Angaben über die Kultur der Ölsaaten in Rußland und insbesondere über den Anteil von Leinsaat und Hanfsaat.

Produktion der wichtigsten Ölsaaten in Rußland (in 1000 t)

	1925/26	1926/27	1927/28	1928/29
Sonnenblumenkerne .	2 222	1 545	2 131	2 160
Leinsaat . . . . .	583	537	518	563
Hanfsaat . . . . .	548	530	596	534
Baumwollsaamen . .	377	373	479	574

<sup>1)</sup> Studien auf dem Fettgebiet, 18. Mitteilung.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. Ausbau der Seifenindustrie in der Türkei, Chem.-Techn. Rundschau 44, 1281 [1929].

Somit überstieg 1927/28 in Rußland der Anbau von Hanf die Kultur der Leinsaat. Er machte 15,9 bzw. 11,6% der Gesamtverarbeitung der Ölsaaten aus. Berechnet man den Anteil der daraus gewonnenen Öle an der gesamten Ölgewinnung in Rußland, so ergibt sich folgendes Bild (in Prozenten):

	1925/26	1926/27	1927/28
Leinöl . . . . .	15,7	18,2	13,5
Hanföl . . . . .	11,1	12	12,5

Die wichtigste Anwendung, in einer Menge von 60–65% der Produktion, findet das Hanföl als Nahrungsmittel. Die Bauern nennen es bisweilen „berauschendes Öl“, da anscheinend Bestandteile des Unverseifbaren (ätherisches Öl, Cannabinol, in Spuren?) auf das Nervensystem einwirken. Die restlichen Mengen werden technisch verarbeitet und dienen als Rohstoff beim Sieden der sogenannten „grünen“ Seife, und zur Bereitung des Hanfölfirnis. Letzterer trocknet zwar etwas langsamer als Leinölfirnis, wird aber zu größeren Malerarbeiten viel benutzt.

Die Abkommandierung des einen von uns nach Deutschland, zum Studium neuer fettanalytischer Methoden, schuf die Gelegenheit zu einer eingehenderen Untersuchung des Hanföles. Sonnenblumenkernöl<sup>3)</sup> und

<sup>3)</sup> Apoth.-Ztg. 41, 938 [1926].

Leinöl<sup>4)</sup> sind von H. P. Kaufmann bereits analysiert worden.

Die ersten Angaben über die Zusammensetzung des Hanföles machte Mulder<sup>5)</sup>. Aus 100 T. Fett wurden 93,1 Teile Fettsäuren erhalten, die 10–15% gesättigter Säuren aufwiesen. Als wichtigsten Bestandteil der ungesättigten Säuren bezeichnete Mulder die „Leinölsäure“. Vollständiger sind die Angaben von Bauer und Hazura<sup>6)</sup> über die ungesättigten Säuren des Hanföls. K. Hazura<sup>7)</sup> erhielt bei der Einwirkung von Brom auf die essigsäure Lösung der Fettsäuren des Hanföles außer flüssigen Bromierungsprodukten einen festen Stoff, aus welchem er zwei Fraktionen isolieren konnte. Ein Teil, vom Schmp. 114–115°, hatte die Zusammensetzung  $C_{18}H_{32}O_2Br_2$ , der andere Teil schmolz bei 177–178° und entsprach in seiner Zusammensetzung der Formel  $C_{18}H_{30}O_2Br_2$ . Bei der Reduktion dieser Bromide mit Zink und Salzsäure wurden Linol- und Linolensäure erhalten. Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung gewannen Hazura und Grüßner aus 100 T. der flüssigen Säuren des Hanföls 4 g Dioxystearinsäure, 24 g Sativinsäure und 2,5 g Linusin- und Isolinusinsäure. Sie nehmen in den flüssigen Fettsäuren des Hanföls etwa 70% Linolsäure, 15% Linolen- und Isolinolensäure und 15% Ölsäure an. Diese Angaben sind in die Literatur übergegangen; siehe z. B. G. de Negri und Fabris<sup>8)</sup>, Ubbelohdes Handbuch<sup>9)</sup> und K. H. Bauer<sup>10)</sup>. In der jüngsten Zeit finden wir bei Eibner<sup>11)</sup> einen Hinweis, daß für die Fettsäuren des Hanföls die Hexabromidzahl 2% beträgt. Demnach wäre die Linolensäure darin nur in geringer Menge enthalten. Über die Bestimmung der Konstanten von Hanfölen durch verschiedene andere Autoren siehe Grün-Halden: „Analyse der Fette und Wachse“, Bd. II, S. 595 [1929].

Das von uns untersuchte dunkelgrüne Hanföl wurde am 3. Juni 1929 in den Ölwerken zu Trubtschowsk (Gouv. Brjansk, U. d. S. S. R.) warm gepreßt.

#### Konstanten.

Spez. Gew. bei 15° . . . . .	0,9285
$n_D^{20}$ . . . . .	1,4789
J. Z. nach Hanus . . . . .	166,6 } 167
	167,4 }
	167 }
J. Z. nach Kaufmann . . . . .	167 } 167
	167 }
	102 }
Rh. Z. . . . .	101,2 } 101,6

#### Hexabromidzahl.

1. Einwaage der freien Fettsäuren	1,4644 g
Hexabromid-Niederschlag	0,3076 g
Schmp.	177–178°
Hexabromidzahl	$\frac{0,3076 \cdot 100}{1,4644} = 21$

demnach Gehalt an  $\alpha$ -Linolensäure: 7,7%.

2. Einwaage der freien Fettsäuren	2,350 g
Hexabromid-Niederschlag	0,474 g
Schmp.	177–178°
Hexabromidzahl	$\frac{0,474 \cdot 100}{2,350} = 20$

demnach Gehalt an  $\alpha$ -Linolensäure: 7,3%.

Mittlere Hexabromidzahl: 20,5.

Gehalt an  $\alpha$ -Linolensäure: 7,5% im Mittel.

<sup>4)</sup> Ztschr. angew. Chem. 42, 20 [1929].

<sup>5)</sup> Mulder, „Die Chemie der trocknenden Öle“, Berlin 1867.

<sup>6)</sup> Monatsh. Chem. 7, 216 [1886].

<sup>7)</sup> Ebenda 8, 147 [1887]; Hazura u. Grüßner, ebenda 9, 204 [1888]; Bauer u. Hazura, ebenda 9, 459 [1888].

<sup>8)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 33, 566 [1894].

<sup>9)</sup> Handbuch d. Chem. u. Techn. d. Öle u. Fette, Leipzig 1920, 2. Band, S. 420.

<sup>10)</sup> „Die trocknenden Öle“, Stuttgart 1928.

<sup>11)</sup> „Über fette Öle“, München 1922. Eibner u. Wibelitz, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 31, 109 [1924].

Die qualitative Analyse stellte die bereits bekannte Tatsache sicher, daß als ungesättigte Bestandteile Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure vorliegen. Die quantitative Bestimmung konnte also den Weg einschlagen, den H. P. Kaufmann und M. Kellner<sup>12)</sup> beim Leinöl erprobt haben. Aus Einwaage, Jodzahl, Rhodanzahl und Menge der gesättigten Säuren lassen sich die genannten ungesättigten Säuren bestimmen.

#### Bestimmung der gesättigten Säuren nach Bertram.

- Öleinwaage: 5,006 g.  
Unverseifbares: 0,0476 g = 0,95%.  
Rest der gesättigten Fettsäuren nach dem Verjagen des Äthers und darauffolgendem Trocknen: 0,4854 g = 9,69%.
- Öleinwaage: 5,0552 g.  
Unverseifbares: 0,0496 g = 0,99%.  
Gesättigte Fettsäuren: 0,4580 g = 9,1%.  
Mittel beider Bestimmungen: 0,97% Unverseifbares, 9,5% gesättigte Säuren.

Zur Gewinnung der freien Säuren für die Jodzahl- und Rhodanzahl-Bestimmung wurden 9,5917 g Öl mit 140 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}$  alkoholischer Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre verseift. Nach dem Entfernen des Unverseifbaren und Trocknen im Wasserstoffstrom wurden 9,0066 g (= 93,9%) freie Fettsäuren erhalten.

#### Jodzahl und Rhodanzahl der freien Säuren nach Kaufmann nach Hanus

J. Z.	$\left. \begin{array}{l} 174,0 \\ 175,0 \end{array} \right\} 174,5$	$\left. \begin{array}{l} 172,5 \\ 176,2 \end{array} \right\} 174,4$
R. Z.	$\left. \begin{array}{l} 103,7 \\ 104,4 \end{array} \right\} 104$	

#### Berechnung der Zusammensetzung der Fettsäuren des Hanföls.

Die Berechnung der prozentualen Zusammensetzung der Fettsäuren erfolgt nach folgenden Näherungsgleichungen:

$$O = (100 - G) - 1,104 (J.-Z. - Rh.-Z.).$$

$$L = (100 - G) - 1,104 (2 Rh.-Z. - J.-Z.).$$

$$Le = (100 - G) + 1,104 Rh.-Z.$$

Setzt man in die Gleichungen die Werte für G, J. Z. und Rh. Z. ein, so erhält man

$$O = 12,7\%, L = 53,4\%, Le = 24,4\%, G = 9,5\%.$$

Unter Berücksichtigung des Unverseifbaren und des Glycerinrestes ergibt sich für das untersuchte Hanföl folgende Zusammensetzung:

Gesättigte Säuren	9,5%
Ölsäure . . . . .	11,8%
Linolsäure . . . . .	49,8%
Linolensäure . . . . .	22,8% (davon 7,5% $\alpha$ -Linolensäure)
Unverseifbares . . . . .	0,97%
Glycerinrest . . . . .	5,13%

Dieses Hanföl hat also einen recht beträchtlichen Gehalt an Linolensäure, der — wenn auch wenig mehr als die Hälfte des Linolensäuregehaltes der früher untersuchten Leinöle betragend — seine Verwendung zur Firnisbereitung erklärlich macht.

Über die Analyse zweier anderer linolensäurehaltiger Öle, des Perilla- und Sojabohnenöles, wird der eine von uns in Kürze an anderer Stelle berichten.

[A. 184.]

<sup>12)</sup> Ztschr. angew. Chem. 42, 20 [1929].