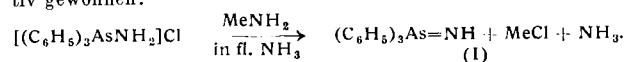


ähnlich verhalten. Das Triphenylarsin-imin wurde durch Deprotonierung des aus Triphenylarsin und Chloramin zugänglichen Triphenylarsin-iminium-chlorids³⁾ mit Alkaliimid fast quantitativ gewonnen:



Triphenylarsin-imin (Fp 130–132 °C) ist eine feste, farblose Substanz, die sich in Benzol, Cyclohexan, Tetrahydrofuran und Alkoholen löst. Analog dem Triphenylphosphin-imin ist I eine starke Base, die mit gasförmigem Chlorwasserstoff unter Umkehrung der Bildungsreaktion zum Triphenylarsin-iminium-chlorid zurückreagiert. I lässt sich acylieren, mit p-Toluolsulfochlorid entsteht z. B. Triphenylarsin-tosylimin, das mit der aus Triphenylarsin und N-Chlor-p-toluolsulfamid hergestellten Verbindung identisch ist⁴⁾.

Erwartungsgemäß ist I weniger stabil als das vergleichbare Triphenylphosphin-imin. Besonders seine Hydrolyseempfindlichkeit ist noch erheblich größer als die der Phosphorverbindung.

Eingegangen am 19. Februar 1960 [Z 884]

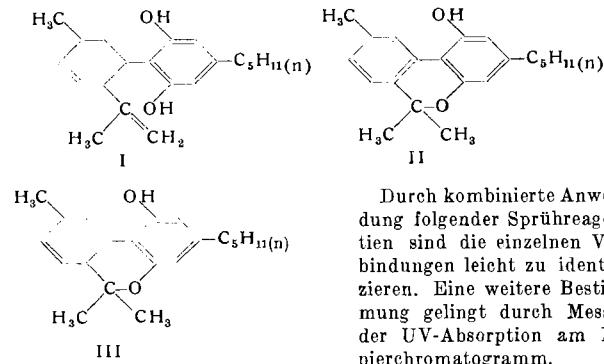
¹⁾ VI. Mitteil. dieser Reihe, V. Mitteil. R. Appel u. E. Guth, Z. Naturforsch. 15b, 57 [1960]. — ²⁾ R. Appel u. A. Haupf, Angew. Chem. 71, 626 [1959]. — ³⁾ Vgl. auch H. H. Sisler, XVI. Internat. Kongress für Reine und Angew. Chemie in München, Sept. 1959. — ⁴⁾ F. G. Mann u. E. J. Chaplin, J. chem. Soc. [London] 1937, 535.

Papierchromatographische Identifizierung von Haschisch-Inhaltsstoffen

Von Prof. Dr. F. KORTE und Dipl.-Chem. H. SIEPER

Chemisches Institut der Universität Bonn

Cannabidiol (I), Cannabinol (II) und Tetrahydro-cannabinol (III)¹⁾ lassen sich durch absteigende Chromatographie an hydrophobiertem Papier (Schleicher u. Schüll 2043a hy) mit der wässrigen Phase des Lösungsmittelsystems Ligroin/Benzol/Chloroform/Methanol/Wasser = 2:2:1:4:1 voneinander trennen.



Durch kombinierte Anwendung folgender Sprühreagenzien sind die einzelnen Verbindungen leicht zu identifizieren. Eine weitere Bestimmung gelingt durch Messen der UV-Absorption am Papierchromatogramm.

Testsubst. Sprühreag.-Komb.	III, R _F = 0,53	II, R _F = 0,67	I, R _F = 0,74
1. Beam ²⁾ /Pauly ³⁾	zitronengelb	ockerbraun	schmutzig dunkelgelb
2. Beam/2,6-Dichlor-chinonchlorimid ⁴⁾ ...	kobaltblau	blaugrün	lila
3. Beam/diaz. p-Nitranilin ⁵⁾	zitronengelb	orange	rotbraun
4. 2,6-Dichlorchinon-chlorimid/diaz. p-Nitranilin	zitronengelb	ockerbraun	orange
5. 2,6-Dichlorchinon-chlorimid/Pauly	kobaltblau	blaugrün	lila
6. UV-Absorption am Chromatogramm ⁶⁾ ..	$\lambda_{\text{max}} = 274 - 280 \text{ m}\mu$	$\lambda_{\text{max}} = 284 \text{ m}\mu$	$\lambda_{\text{max}} = 274 - 280 \text{ m}\mu$

Besonders bewährt haben sich die Kombinationen 1 bis 3. Beispiel: Nach Besprühen mit dem Reagens nach Beam färbt sich I blau an. II wird unter der Analysenquarzlampe mit Filter für 255 m μ als hellblau fluoreszierender Fleck sichtbar, während I und III eine schwache Fluoreszenzlösung geben.

Durch anschließendes Besprühen mit Pauly's Reagens, 2,6-Dichlorchinonchlorimid oder diazot. p-Nitranilin wird auch Tetrahydrocannabinol als farbiger Fleck erkennbar.

Die untere Nachweigrenze liegt zwischen 5 und 20 μg .

Das Verfahren lässt sich auch auf Extrakte von *Cannabis sativa* und *Cannabis indica*⁷⁾ anwenden, da mitextrahierte Farbstoffe wie Chlorophyll, Xanthophyll und Carotin auf der Startlinie des Chromatogramms zurückbleiben.

Das Verfahren gestattet den spezifischen Nachweis des von allen cannabinol-artigen Verbindungen allein euphorisch wirksamen Tetrahydro-cannabinols⁸⁾ und scheint daher geeignet, physiologische Sedativprüfungen⁹⁾ zu ersetzen.

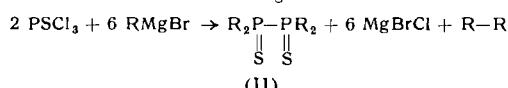
Eingegangen am 18. Februar 1960 [Z 887]

¹⁾ R. Adams, M. Harfenist u. S. Loewe, J. Amer. chem. Soc. 71, 1624 [1949] und vorhergehende Mitteilungen; F. Bergel, A. L. Morrison, H. Rinderknecht, A. R. Todd, A. D. Macdonald u. G. Wolfe, J. chem. Soc. [London] 1943, 286 und vorhergehende Mitteilungen. — ²⁾ W. Beam, Fourth Rep. of Wellcome Trop. Res. Labor. Chem. Sect. Khartoum, B 25–26 [1911] Bulletin Nr. 3 [1915] (Chem. Zbl. 1924, II, 1255). — ³⁾ F. G. Fischer u. H. Dörfel, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chemie 297, 278 [1954]. — ⁴⁾ E. Hoffmann u. G. Hoffmann, Naturwissenschaften 45, 337 [1958]. — ⁵⁾ A. Grüne, Chimia 11, 173, 213 [1957]. — ⁶⁾ F. Korte u. H. Weitkamp, Angew. Chem. 70, 434 [1958]; 71, 455 [1959]. — ⁷⁾ F. Korte u. H. Sieper, Liebigs Ann. Chem., im Druck. — ⁸⁾ H. Karbe, Arzneimittelforsch. 1951, 37. — ⁹⁾ P. B. Russell, A. R. Todd, S. Wilkinson, A. D. Macdonald u. G. Wolfe, J. chem. Soc. [London] 1947, 169.

Synthese von Tetraorgano-diphosphinen und Diorgano-phosphinen

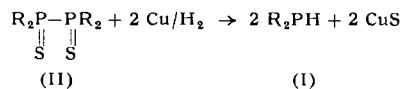
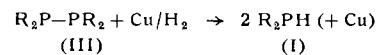
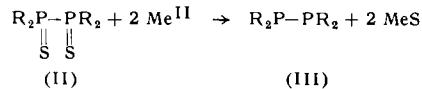
Von Dr. H. NIEBERGALL
Battelle-Institut e.V., Frankfurt/M.

Wir erhielten nach der Gleichung



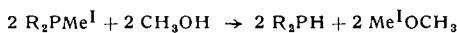
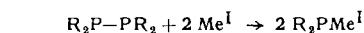
höhere aliphatische Glieder von II in Ausbeuten bis 90 %, wenn Alkylmagnesiumbromide verwendet und mit einem Molverhältnis $\text{RMgBr} : \text{PSCl}_3$ wie 3,2:1 gearbeitet wurde ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_4\text{H}_9$ und die Allylverbindung, Fp 48–49 °C; Ausbeute 30 %).

Aus II können Tetraorgano-diphosphine (III) und Diorgano-phosphine (I) in hoher Ausbeute durch Desulfurierung bzw. hydrierende Desulfurierung erhalten werden¹⁾. Die Desulfurierung mit Fe- oder Cu-Pulver führt bis zu 90 % zu reinen Tetraorgano-diphosphinen. Aktives Cu oder Raney-Cu und H_2 mit II und III liefern I in Ausbeuten bis 90 %.



Dargestellt wurden I, II und III mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$. Die Reaktionen gelingen in der Schmelze oder in Lösungsmitteln (vorzugsweise Dekalin). Pb und Cd liefern ebenfalls gute Ausbeuten an III. Weniger befriedigt die Reaktion von II mit Na, K, Ca, Mg, Zn und Al.

I kann vorteilhaft auch aus dem zunächst aus II mit Fe-Pulver gewonnenen III durch Spaltung mit Na bzw. K in Dekalin und anschließende Zersetzung mit Methanol in Ausbeuten über 90 % erhalten werden²⁾:



Kuchen und Buchwald³⁾ beschrieben diese Methoden für $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$.

Eingegangen am 19. Februar 1960 [Z 888]

¹⁾ Am 17. 4. 1958 zum Patent angemeldet. — ²⁾ Am 18. 12. 1957 zum Patent angemeldet. — ³⁾ W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 91, 2871 [1958]; 92, 227 [1959].