

## ZUR CHEMISCHEN KLASSIFIZIERUNG VON PFLANZEN

XXIV. UNTERSUCHUNG VON HASCHISCH-INHALTSSTOFFEN DURCH  
DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE\*

FRIEDHELM KORTE UND HELMUT SIEPER

*Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn  
(Deutschland)*

(Eingegangen den 24. Mai 1963)

Kürzlich gelang uns die Trennung der Haschisch-Inhaltsstoffe Cannabidiol (CBD), Cannabinol (CBN) und Tetrahydrocannabinol (THC) durch Verteilungschromatographie an Silikon-imprägniertem Papier<sup>1</sup>. Wir konnten jedoch durch eine Craig-Analyse säulenchromatographisch gereinigter Cannabisextrakte nachweisen, dass papierchromatographisch einheitliches Tetrahydrocannabinol aus mehreren Komponenten besteht<sup>2</sup>. Von anderen Autoren<sup>3,4</sup> wurden noch weitere unbekannte phenolische Substanzen aufgefunden, die eine Verwandtschaft mit den Cannabinolverbindungen vermuten liessen. Ein eingehendes Studium dieser Zusammenhänge ermöglichte uns die Dünnschichtchromatographie, die sich neben anderen inzwischen bekanntgewordenen Analysenverfahren auf der Grundlage der Papierchromatographie<sup>5-7</sup>, Säulenchromatographie<sup>5</sup> und Gaschromatographie<sup>8</sup> durch grosse Trennspezifität auszeichnete. Ein wesentlicher Vorteil ist der geringe Zeitbedarf, der die Methode auch für forensische Untersuchungen und Routineanalysen besonders geeignet erscheinen lässt.

Bei der Suche nach einem Chromatographiesystem konnten wir uns auf Literaturerfahrungen stützen. KOLSEK und Mitarb.<sup>4</sup> trennten Cannabisextrakte verteilungschromatographisch mit Benzol an Formamid-imprägniertem Papier, DE ROPP<sup>5</sup> mit Cyclohexan an N,N-Dimethylformamid-gesättigtem Papier. Für die Dünnschichtchromatographie bewährte sich am besten als Träger der stationären Phase Kieselgel G Merck, imprägniert mit N,N-Dimethylformamid und als mobile Phase Cyclohexan. Die Laufgeschwindigkeiten der Substanzen und der Trenneffekt hängen in starkem Masse vom Grad der Imprägnierung ab. Eine gleichmässige Imprägnierung der Adsorptionsschicht wurde durch eine spezielle Arbeitstechnik erreicht, die im experimentellen Teil ausführlich beschrieben ist. Die  $R_F$ -Werte der als Gemisch chromatographierten Verbindungen Cannabidiolsäure (CBDS), CBD, CBN und einem synthetischen Isomeren des THC vom Schmp. 62–63° sind Fig. 1 zu entnehmen.

Zur Vergrößerung der Laufstrecke in der Nähe des Startpunktes zurückbleibender Substanzen kann es sich als zweckmässig erweisen, das Fließmittel mehrmals hintereinander über die Adsorptionsschicht laufen zu lassen (siehe Fig. 1).

Zum Sichtbarmachen der Substanzen auf dem Chromatogramm bewährte sich von den "klassischen" Cannabinolreagentien (siehe Tabelle I, Nr. 1–5) nur das

\* XXIII. Mitteilung: H. SIEPER, R. LONGO UND F. KORTE, *Arch. Pharm.*, 296 (1963) 403.

Reagens nach BEAM für den spezifischen Nachweis von CBDS und CBD. Die besten Ergebnisse lieferte Echtblausalz B Merck. Mit diesem Reagens färben sich die Cannabinolverbindungen so empfindlich und differenziert an, dass sie auch ohne die Hilfe

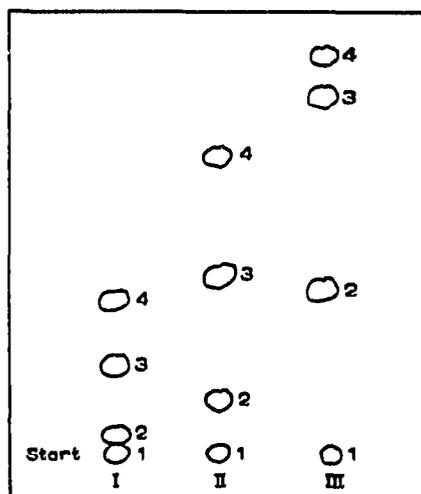


Fig. 1. Dünnschichtchromatogramme der Cannabinolverbindungen nach ein- und mehrmaligem Entwickeln mit Cyclohexan. (1) Cannabidiolsäure; (2) Cannabidiol; (3) Cannabinol; (4) synthetisches Tetrahydrocannabinol, Schmelzpunkt  $62-63^{\circ}$ . (I)  $1 \times$  Cyclohexan; (II)  $2 \times$  Cyclohexan; (III)  $3 \times$  Cyclohexan.

von Vergleichssubstanzen sicher identifiziert werden können. Die Farben sind sowohl auf dem Chromatogramm als auch nach ihrer Elution vom Adsorbens über Monate ohne sichtbare Veränderung haltbar. Über eine quantitative Bestimmungsmethode auf dieser Grundlage berichten wir an gleicher Stelle.

#### DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN VON TETRAHYDROCANNABINOLEN

CBDS, CBD und CBN sind definierte kristalline Verbindungen, dagegen fällt Tetrahydrocannabinol bei allen Isolierversuchen als viskoses Öl an. Fast alle bisher synthetisch oder halbsynthetisch dargestellten Tetrahydrocannabinole sind ebenfalls ölige Produkte; ihre Einheitlichkeit muss daher in Frage gestellt werden. Tatsächlich sind Doppelbindungs-, *cis-trans*- und bei genuinen Tetrahydrocannabinolen auch Diastereo-Isomere denkbar. Es schien uns daher von grossem Interesse, alle uns zugänglichen natürlichen und synthetischen Tetrahydrocannabinole dünnschichtchromatographisch auf ihre Einheitlichkeit zu prüfen und untereinander zu vergleichen.

Das Lösungsmittelsystem N,N-Dimethylformamid-Cyclohexan bewährte sich auch für die Trennung der Tetrahydrocannabinole. Eine Anfärbung der Chromatogramme mit Echtblausalz B gestattete die Unterscheidung  $R_F$ -identischer Verbindungen. Da geringe Unterschiede in den Farbnuancen schlecht beschrieben werden können, wurden die farbigen Umsetzungsprodukte vom Chromatogramm eluiert und in Lösung spektrophotometriert. Die Wellenlängenmaxima sind in Fig. 2 eingetragen.

Eine Analyse der Chromatogramme in Fig. 2 ergibt:

TABELLE I  
 FARBREAKTIONEN VON CANNABINOLVERBINDUNGEN NACH CHROMATOGRAPHIE  
 AN KIESELGEL DÜNNSCHICHTEN

Nr.	Reagens	Farbe und Sichtbarkeitsgrenze ( $\mu\text{g}$ )			Bemerkungen
		CBD	CBN	THC	
1	BEAM Reagens <sup>9</sup> (5% äthanol. KOH)	blau 0.5	keine Farbe	keine Farbe	Färbung erst nach 5 Min. Erhitzen auf 105°
2	GIBBS Reagens <sup>10</sup> (2,6-Dibromchi- non-4-chlorimid- Isopropylamin)	blaugrün 1	blaugrün 1	grauviolett 1	Farben werden nach 5 Min. Er- hitzen auf 105° grau
3	GHAMRAWY Rea- gens <sup>11</sup> ( <i>p</i> -Dime- thylaminobenz- aldehyd-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	braunrot 0.5	braunrot 1	braunrot 1	Färbung erst nach 15 Min. Er- hitzen auf 105°
4	DUQUENOIS Rea- gens <sup>12</sup> (Vanillin- Acetaldehyd- HCl)	violett 0.5	violett 10	violett 1	
5	BLACKIE Rea- gens <sup>13</sup> (Benzal- dehyd- <i>sek.</i> - Butanol)	keine Farbe	keine Farbe	keine Farbe	
6	PAULY Reagens (diazot. Sulfa- nils.)	ockergelb 0.5	ockergelb 0.5	ockergelb 0.5	
7	Diazot. <i>p</i> -Nitro- anilin	ockergelb 1	orange 0.5	ockergelb 1	
8	2,6-Dichlorchinon- chlorimid (1% in Äthanol)	violett 1	blau 1	violett 1	Farben werden nach 5 Min. Er- hitzen auf 105° braunrot
9	Echtblausalz B Merck	orange 0.01	violett 0.01	rot 0.01	

Chromatogramm 1: Das synthetische Tetrahydrocannabinol nach ADAMS<sup>14</sup> besteht aus mindestens 3 Isomeren, von denen, wie berichtet<sup>2</sup>, durch Craig-Verteilung zwei kristallin erhalten wurden (Schmp. 128° und 62–63°). Ein drittes Isomere vom Schmp. 86–87° wurde in sehr geringen Mengen bei einer wiederholten Gegenstromverteilung isoliert.

Chromatogramm 2: Das Tetrahydrocannabinol nach TODD<sup>15</sup> besteht aus mindestens 2 Isomeren, die mit keinem der Syntheseprodukte nach ADAMS identisch sind.

Chromatogramme 3–5: Cannabidiol lässt sich säurekatalytisch mit verschiedenen Reagentien zu Tetrahydrocannabinolen unterschiedlicher Drehwerte cyclisieren. Die nach ADAMS mit äthanolischer HCl<sup>16</sup> und Pyridinhydrochlorid<sup>16</sup> dargestellten CBD-Isomerisierungsprodukte wurden chromatographisch je in 3 bzw. 2 Isomeren aufge-

trennt, das Umsetzungsprodukt mit *p*-Toluolsulfonsäure<sup>17</sup> war chromatographisch einheitlich, konnte jedoch auch nach Gegenstromverteilung nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Chromatogramme 6 und 7: In einer früheren Mitteilung<sup>2</sup> berichteten wir über die Isolierung sehr geringer Mengen eines Tetrahydrocannabinol-Isomeren. Der Schmelzpunkt der nicht umkristallisierten Verbindung wurde mit 120–125° angegeben. In der Zwischenzeit gelang es, das Produkt durch Umkristallisieren zu reinigen und den

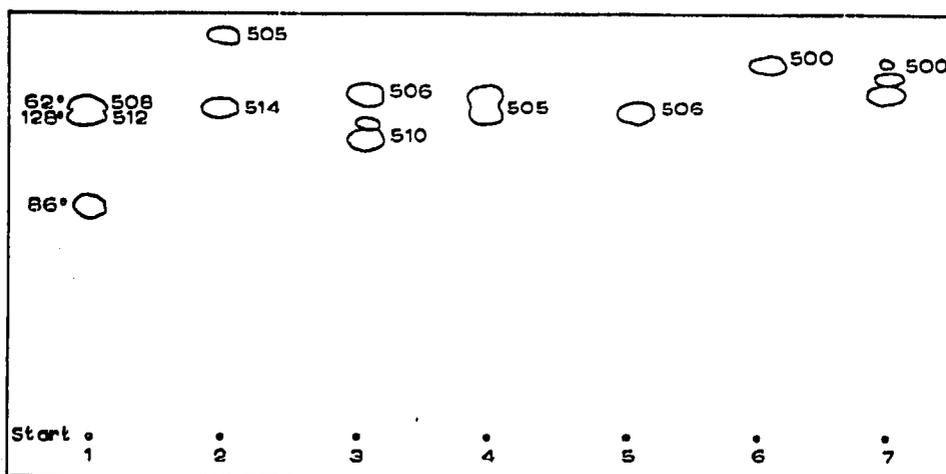


Fig. 2. Dünnschichtchromatogramme von Isomeren des Tetrahydrocannabinols. (1) synthetisch nach ADAMS; (2) synthetisch nach TODD; (3) CBD-Isomerisierungsprodukt mit äthanolischer HCl; (4) dgl. mit Pyridinhydrochlorid; (5) dgl. mit *p*-Toluolsulfonsäure; (6) genuin, Schmelzpunkt 146°; (7) genuin in Haschisch. Die Zahlen neben den Chromatogrammstellen bedeuten Wellenlängenmaxima, photometrisch bestimmt nach Besprühen der Chromatogramme mit Echtblausalz B und Elution der Farbstoffe mit Methanol.

Schmelzpunkt mit 146° genau zu bestimmen. Wie man aus dem Chromatogramm ersieht, ist diese Verbindung mit keinem der synthetischen und halbsynthetischen, dagegen mit einem der Tetrahydrocannabinole des Haschischextraktes (siehe unten)  $R_F$ - und farbidentisch.

#### DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG VON CANNABISEXTRAKTEN

Cannabis- und Haschischextrakte verschiedener Provenienz wurden dünnschichtchromatographisch in die Cannabinolverbindungen und eine grössere Anzahl weiterer phenolischer Komponenten getrennt (siehe Fig. 3).

Die in Fig. 3 zusammengestellten Chromatogramme wurden vergleichend ausgewertet und liessen folgende allgemeinen Zusammenhänge erkennen:

(1) Substanzen gleichen  $R_F$ -Wertes geben mit Echtblausalz B gleiche Anfärbung und sind daher vermutlich identisch.

(2) Die Substanzen V, VI und VII (in der linken Randspalte bezeichnet mit THC I, THC II und THC III), wurden in wechselnden Mengen auf allen Chromatogrammen wiedergefunden. Es sind, wie aus analytischen Daten eines durch Craig-Verteilung isolierten Gemisches von V, VI und VII hervorgeht\*, Isomere des Tetra-

\* Über eine Methode zur Trennung genuiner Tetrahydrocannabinole in präparativen Mengen berichten wir an anderer Stelle.

hydrocannabinols. Die Hauptmenge liegt bei THC I. Das in Haschischextrakten in nur geringen Mengen oder gar nicht nachweisbare THC III erwies sich als  $R_F$ - und farbidentisch mit dem aus deutschem Hanf isolierten Isomeren vom Schmelzpunkt 146° (siehe auch Fig. 2, Chromatogramme 6 und 7).

Sbst.	Farbe mit Echtblausalz B											
THC III	ziegelrot	VII										
THC II	braunviolett	VII										
THC I	Scharlachrot	VII										
CBN	violett	IV										
CBDS	orange	III										
	orange	II										
CBDS	orange	I	Start	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Fig. 3. Dünnschichtchromatogramme von Haschischextrakten und einem CBD-Pyrolyseprodukt. (1)–(4) Haschisch orientalischer Provenienz; (5) *Cannabis non indica*, Anbau Karlsruhe 1956; (6) dgl. 1957; (7) *Cannabis indica*, Karlsruhe 1957; (8) *Cannabis non indica*, Karlsruhe 1962; (9) CBD-Pyrolyseprodukt. Die gestrichelt eingezeichneten Flecke sind nur schwach sichtbar.

(3) In Haschischextrakten orientalischer Provenienz (Chromatogramme 1–4) ist kein CBDS, dagegen sind CBD, CBN und THC I, THC II und THC III in wechselnden Mengen nachweisbar. *Cannabis non indica* deutschen Anbaus (Chromatogramm 5) enthält viel CBD, wenig CBDS und THC, aber kein CBN. Diese Beobachtungen bestätigen die Literaturergebnisse<sup>18</sup>, nach denen die Ausbildung cannabinolartiger Verbindungen nach Art und Menge überwiegend vom Reifezustand der Pflanze abhängt, wobei allmählich CBDS in CBD, THC und schliesslich CBN übergeht. Die Chromatogramme 6 und 7 demonstrieren dagegen eine Varietätsabhängigkeit der chemischen Zusammensetzung. *Cannabis indica* enthält viel mehr THC und weniger CBD als *Cannabis non indica*, das unter gleichen Wachstumsbedingungen kultiviert wurde.

(4) Die auf dem Chromatogramm zwischen CBDS und CBD sichtbare Substanz II zeigt die gleichen Farbreaktionen mit Echtblausalz B und dem Reagens nach BEAM wie CBD. In einem Pyrolyseprodukt des CBD (siehe unten) ist diese Substanz gleichfalls nachweisbar. Wir nehmen daher an, dass es sich um ein Isomerisierungsprodukt des Cannabidiols handelt.

(5) Sehr schonend extrahierter frischer Hanf enthält nur CBDS und CBD (Chromatogramm 8). Dies deutet darauf hin, dass nicht nur THC und CBN, sondern auch alle anderen chromatographisch nachgewiesenen Phenole Folgeprodukte der Diole sind. Diese Vermutung wird durch einen einfachen aber aufschlussreichen Versuch bestätigt. Pyrolytisch mehrere Stunden bei 250° unter der Einwirkung von wenig Luftsauerstoff und katalytischen Mengen Schwefelsäure behandeltes Cannabidiol lässt sich in 13 Flecke auftrennen (siehe Chromatogramm 9). Diese sind  $R_F$ - und farbidentisch mit den Komponenten der Haschischextrakte.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Es werden folgende Abkürzungen benutzt: CBDS = Cannabidiolsäure, CBD = Cannabidiol, THC = Tetrahydrocannabinol, CBN = Cannabinol. Alle zur Verwendung kommenden Lösungsmittel werden sorgfältig durch Destillation gereinigt.

*Herstellung der Dünnschicht*

Eine homogene Suspension von 30 g Kieselgel G, Merck, in 70 ml destilliertem Wasser wird nach der Methode von STAHL<sup>10</sup> mit dem Streichgerät der Fa. C. Desaga, Heidelberg, in einer 250  $\mu$  dicken Schicht auf 5 Glasplatten von 20  $\times$  20 cm oder 20 Glasplatten von 5  $\times$  20 cm aufgebracht, 10 Min. an der Luft liegengelassen und 1 Stunde bei 105° getrocknet. Die Platten werden in einem Exsikkator mit Blaugel aufbewahrt.

*Imprägnierung der Dünnschicht*

14.5 cm von der unteren Plattenkante entfernt wird die Adsorptionsschicht mit einem 3 mm breiten Spatel durch einen waagerechten Strich unterbrochen. Die Platte wird in einen 0.5 cm hoch mit einer Mischung von 60 Vol. % N,N-Dimethylformamid und 40 Vol. % CCl<sub>4</sub> gefüllten dampfdicht verschliessbaren Glastrog von 22 cm Länge, 22 cm Höhe und 5 cm Breite gestellt, an dessen Innenwänden zur Kammersättigung Filtrierpapierstreifen von 20  $\times$  20 cm adhäsiv fixiert sind und in die Flüssigkeit eintauchen. Das Imprägnierungsmittel steigt gleichmässig über die Dünnschicht hoch und erreicht die Markierung in ca. 1.5 Stunden. Man lässt die Platte noch mindestens 15 Min. in dem Trog. Auf den Trenneffekt und die Laufgeschwindigkeit der Substanzen hat es keinen Einfluss, wenn die Platte noch längere Zeit (Stunden oder Tage) in der Flüssigkeit stehenbleibt. Die Chromatographie lässt sich so zweckmässig auch über Nacht vorbereiten.

*Chromatographierte Substanzen*

*Cannabidiolsäure.* Aus dem Diacetylerster von SCHULTZ UND HAFNER<sup>20</sup> gewonnen durch Verseifung mit NaHCO<sub>3</sub> nach SANTAVY und Mitarb.<sup>18</sup>.

*Cannabidiol.* Schmp. 65–66°,  $[\alpha]_D^{20} = -130^\circ$  in Äthanol. Isoliert aus *Cannabis sativa non-indica* durch Chromatographie und Craig-Verteilung<sup>2</sup>.

*Cannabinol.* Schmp. 75–76°. Dargestellt aus Tetrahydrocannabinol nach ADAMS UND BAKER (siehe unten) durch Dehydrierung<sup>21</sup>.

*Tetrahydrocannabinol.* (1) Synthetisch nach ADAMS UND BAKER<sup>14</sup>: Durch Kondensation von Olivetol mit 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester und anschliessende Umsetzung mit CH<sub>3</sub>MgJ wird ein fast farbloses hochviskoses Öl gewonnen. Eine Gegenstromverteilung über 224 Stufen mit dem Lösungsmittelsystem *n*-Hexan–Methanol–Wasser (10:9:1) führt zur Isolierung eines Isomeren vom Schmp. 128° (farblose Nadeln), 62–63° (farblose Prismen) und 86–87° (farblose Nadeln). U.V.-Absorption des noch nicht beschriebenen Isomeren vom Schmp. 86–87°:  $\lambda_{\max}$  291 m $\mu$  (log  $\epsilon = 3.48$ ), 250 m $\mu$  (3.56), 258 m $\mu$  (4.25), 222 m $\mu$  (4.59) und 218 m $\mu$  (4.62); (gemessen in Methanol).

(2) Synthetisch nach TODD und Mitarb.<sup>15</sup>: Durch Kondensation von Olivetol mit Pulegon entsteht ein fast farbloses hochviskoses Öl, Drehwert  $[\alpha]_D^{20} = +81^\circ$ .

(3) CBD-Isomerisierungsprodukte: Nach ADAMS und Mitarb. wird durch Umsetzung von kristallinem Cannabidiol mit äthanol. HCl<sup>16</sup> ein fast farbloses Öl vom

Drehwert  $[\alpha]_D^{25} = -173^\circ$ , mit Pyridinhydrochlorid<sup>16</sup> ein schwach gelbes Öl vom Drehwert  $[\alpha]_D^{23} = -246^\circ$ , mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid<sup>17</sup> ein farbloses Öl vom Drehwert  $[\alpha]_D^{22} = -260^\circ$  erhalten. Die Produkte sind Beam-negativ.

(4) Genuin: Isoliert aus *Cannabis sativa non indica* deutschen Anbaus durch Chromatographie und Craig-Verteilung<sup>2</sup>. Nach Umkristallisieren aus *n*-Heptan prismatische Säulen von Schmp.  $146^\circ$ . U.V.-Absorption:  $\lambda_{\max}$  212, 273 und 280 m $\mu$  (in Methanol).

Alle unter 1–4 beschriebenen Produkte zeigten die für Tetrahydrocannabinol zu erwartenden C,H-Verbrennungswerte, waren Beam-negativ und gaben sehr ähnliche I.R.-Spektren.

### Extrakte

Für die Herstellung von Extrakten werden eingesetzt: gepresstes Haschischmaterial orientalischer Provenienz (Chromatogramme 1–4 in Fig. 3); luftgetrocknete und bei Raumtemperatur gelagerte weibliche Triebspitzen von *Cannabis sativa non indica*, Anbau Karlsruhe 1956 und 1962 (Chromatogramme 5 und 8), *Cb. non indica* und *Cb. indica*, Anbau Karlsruhe 1957 (Chromatogramme 6 und 7). Je 10 g Pflanzenmaterial werden in 50 ml Petroläther (Sdp.  $40\text{--}60^\circ$ ) suspendiert und bei Raumtemperatur unter Stickstoff mit einem Ultraturrax zerkleinert und extrahiert. Es wird filtriert und der Rückstand 5 mal mit je 30 ml Petroläther wie oben beschrieben nachextrahiert. Die vereinigten Filtrate werden unter Stickstoff bei  $20^\circ$  in einem Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft.

### CBD-Pyrolyseprodukt (Chrom. 9 in Fig. 3).

In einem offenen Schmelzpunktröhrchen werden 10 mg Cannabidiol 2 Stunden lang auf  $250^\circ$  erhitzt. Während dieser Zeit wird ein langsamer durch eine Waschflasche mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geleiteter Stickstoffstrom aufgeblasen. Das Reaktionsprodukt ist fast farblos und in Petroläther löslich.

### Auftragen der Substanzen und Chromatographie

Die für die Chromatographie vorbereitete Platte wird an der Luft bei Zimmertemperatur zum gleichmässigen Abdunsten von  $\text{CCl}_4$  und überschüssigem N,N-Dimethylformamid so lange liegengelassen, bis sich die zunächst leicht transparente, graue Adsorptionsschicht nur noch schwach, aber noch deutlich sichtbar, von der nicht imprägnierten Schicht abhebt. Dazu werden je nach Raumtemperatur und Luftfeuchtigkeit  $\frac{3}{4}$  bis  $1\frac{1}{4}$  Stunden benötigt. Während dieser Zeit werden 2.5 cm oberhalb der unteren Schichtkante im Abstand von 1.5–2 cm je 2  $\mu\text{l}$  0.1 %ige Lösungen von CBDS, CBD, CBN und THC (Schmelzpunkt  $62\text{--}63^\circ$ ) bzw. 1–5 %ige Lösungen der Cannabis- und Haschischextrakte in *n*-Hexan aufgetragen und mit Cyclohexan bis zur Markierung chromatographiert. Die Chromatographiedauer beträgt 20–30 Min. Um zu prüfen, ob die zu trennenden Komponenten weit genug gelaufen sind, wird die Adsorptionsschicht mit einer Glasplatte so abgedeckt, dass nur eine schmale Randzone mit einem Vergleichschromatogramm offenbleibt. Diese wird, wie unten beschrieben, mit einer Reagenslösung besprüht und gegebenenfalls von der Glasplatte abgestreift. Vor jeder erneuten Chromatographie lässt man die Platte zum Abdunsten des Fliessmittels 3 Min. an der Luft liegen. Die Chromatogramme der Cannabinolverbindungen nach ein- und mehrmaliger Chromatographie sind in Fig. 1, der Tetrahydrocannabinole in Fig. 2, der Haschisch- und Cannabisextrakte in Fig. 3 dargestellt.

### *Sichtbarmachen der Flecke und Dokumentation*

Die Chromatogramme werden kurze Zeit an der Luft getrocknet und in horizontaler Lage mit einem der nachfolgenden Reagenslösungen so besprüht, dass die gesamte Adsorptionsschicht gleichmässig durchfeuchtet wird. Farbreaktionen und untere Nachweisgrenzen sind Tabelle I und Fig. 2 zu entnehmen.

1. *Reagens nach Beam.* 5 % KOH in 99 % Äthanol. CBDS und CBD, in Haschischextrakten und dem CBD-Pyrolyseprodukt, auch die Komponente II in Fig. 3 färben sich nach 5 Min. Erhitzen auf 105° blauviolett an, alle anderen phenolischen Komponenten bleiben farblos. Die Intensität der Anfärbung kann durch wiederholtes Besprühen und Erhitzen gesteigert werden.

2. *Echtblausalz B.* 15 mg Echtblausalz B Merck, Di-*o*-anisidintetrazoliumchlorid, werden in 20 ml N/10 NaOH kalt gelöst und wie oben aufgesprüht. CBDS, CBD und die Komponente II in Fig. 3 färben sich orange, Tetrahydrocannabinole und alle Cannabinol-fremden phenolischen Komponenten färben sich rot bis violett, CBN färbt sich dunkelviolett an.

Die Chromatogramme lassen sich nach Besprühen mit einer Kunststoffdispersion (z.B. Neatan Merck) von der Glasplatte abziehen und unter Klarsichtfolie im Dunkeln mindestens ein Jahr lang ohne sichtbare Veränderung der Farbnuance und -intensität aufbewahren.

### DANK

Für die Überlassung von Cannabidiolsäurediacetat sind wir Herrn Prof. Dr. O. E. SCHULTZ vom Pharmazeutischen Institut der Universität Kiel zu Dank verpflichtet. Unser besonderer Dank gilt der Fa. Dr. W. Schwabe, Karlsruhe für den wiederholten Anbau von Cannabis und dem Bundeskriminalamt Wiesbaden, das uns grosszügig grössere Mengen Haschisch zur Verfügung stellte. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Haschisch-Inhaltsstoffe Cannabidiolsäure, Cannabidiol, Cannabinol und mehrere Isomere des Tetrahydrocannabinols werden an Dimethylformamid-imprägnierten Kieselgel-Dünnschichten getrennt und mit Phenolreagentien spezifisch angefärbt. Die Chromatogramme von synthetischen und natürlichen Tetrahydrocannabinolen, Haschischextrakten und Pyrolyseprodukten des Cannabidiols werden vergleichend gegenübergestellt und diskutiert.

### SUMMARY

The hashish constituents cannabidiolic acid, cannabidiol, cannabinol and several isomers of tetrahydrocannabinol were separated by thin-layer chromatography on silica gel impregnated with dimethylformamide, and specifically detected with phenol reagents. The chromatograms of synthetic and natural tetrahydrocannabinols, hashish extracts and the pyrolytic products of cannabidiol are compared and discussed.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> F. KORTE UND H. SIEPER, *Tetrahedron*, 10 (1960) 153; *Angew. Chem.*, 72 (1960) 210.
- <sup>2</sup> F. KORTE UND H. SIEPER, *Ann. Chem.*, 630 (1960) 71.
- <sup>3</sup> C. R. KINGSTON UND P. L. KIRK, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1794.
- <sup>4</sup> J. KOLSEK, H. MATIČIČ UND R. REPIČ, *Arch. Pharm.*, 295 (1962) 151.
- <sup>5</sup> R. S. DE ROPP, *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, 49 (1960) 756.
- <sup>6</sup> A. ASAHINA, *U.N. Bull. Narcotics*, IX, No. 4 (1957) 18.
- <sup>7</sup> O. E. SCHULTZ UND H. L. MOHRMANN, *Arch. Pharm.*, 295 (1962) 66.
- <sup>8</sup> L. MARTIN, D.-M. SMITH UND C. G. FARMILLO, *Nature*, 191 (1961) 774;  
M. LERNER, *Science*, 140 (1963) 175.
- <sup>9</sup> W. BEAM, *4th Rept. Wellcome Trop. Res. Lab. Chem. Sect. Khartoum*, B 25-26 (1911) Bull. Nr. 3 (1915); zitiert bei R. WEITZ UND A. DARDANNE, *Bull. Sci. Pharmacol.*, 31 (1924) 321; *Chem. Zentr.*, (1924 II) 1255.
- <sup>10</sup> H. D. GIBBS, *J. Biol. Chem.*, 72 (1927) 649; *Chem. Zentr.*, (1927 II) 1058.
- <sup>11</sup> M. A. GHAMRAWY, *J. Egypt. Med. Assoc.*, 20 (1937) 193; *C.A.*, 32 (1938) 4724.
- <sup>12</sup> P. DUQUENOIS UND H. N. MOUSTAPHA, *J. Egypt. Med. Assoc.*, 21 (1938) 224; *C.A.*, 32 (1938) 5993.
- <sup>13</sup> W. J. BLACKIE, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13 (1941) 96.
- <sup>14</sup> R. ADAMS UND B. R. BAKER, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 2405.
- <sup>15</sup> R. GHOSH, A. R. TODD UND D. C. WRIGHT, *J. Chem. Soc.*, (1941) 137.
- <sup>16</sup> R. ADAMS, D. C. PEASE, C. K. CAIN UND J. H. CLARK, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 2402.
- <sup>17</sup> R. ADAMS, C. K. CAIN, W. D. MCPHEE UND R. B. WEARN, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2209.
- <sup>18</sup> O. E. SCHULTZ UND G. HAFNER, *Arch. Pharm.*, 293 (1960) 1;  
Z. KREJČÍ, M. HORÁK UND F. ŠANTAVÝ, *Pharmazie*, 14 (1959) 349;  
A. RADOŠEVIĆ, M. KUPINIĆ UND L.J. GRLIĆ, *Nature*, 195 (1962) 1007.
- <sup>19</sup> E. STAHL, *Chemiker-Ztg.*, 82 (1958) 323; *Z. Anal. Chem.*, 181 (1961) 303; *Arch. Pharm.*, 292 (1959) 411.
- <sup>20</sup> O. E. SCHULTZ UND G. HAFNER, *Arch. Pharm.*, 291 (1958) 391.
- <sup>21</sup> R. ADAMS UND B. R. BAKER, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 2401.

*J. Chromatog.*, 13 (1964) 90-98