

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der  
Universität Würzburg.

## Beiträge zur Kenntnis des Crocetins<sup>1)</sup>.

Von Fritz Decker.

(Eingegangen den 9. IV. 1914.)

In den älteren Arbeiten über Blütenfarbstoffe findet man im allgemeinen das Bestreben, eine sehr große Zahl verschiedener Farbstoffe zu unterscheiden. Dadurch, daß die meisten dieser Farbstoffe von den betreffenden Autoren eigene Namen erhielten, wuchs die Nomenklatur im Laufe der Zeit derart an, daß sich nicht nur der Chemiker, sondern auch der Botaniker sehr schwer zurecht finden konnte.

In neuerer Zeit sucht man die verschiedenen Färbungen der Blüten auf die Kombination einiger weniger Grundfarben zurückzuführen. Hansen<sup>2)</sup> faßt diese Grundfarben in 4 Gruppen zusammen:

1. das in Wasser lösliche „Blumengelb“,
2. das gelbe „Lipochrom“,
3. das „Blumenrot“,
4. das „Chlorophyllgrün“.

Das in Wasser lösliche Blumengelb wird durch konzentrierte Schwefelsäure braun gefärbt, die alkalische Lösung gibt an Petroläther nichts ab.

Das gelbe Lipochrom ist in Form einer Fettverbindung in den Blüten vorhanden, löst sich nicht in Wasser und geht auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure in intensives Blau über. Beim längeren Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Natronlauge wird das Fett verseift und das Blumengelb in Freiheit gesetzt. Mit Petroläther kann der Farbstoff ausgezogen und isoliert werden. Auf diese Weise gelang es Hansen das Blumengelb in Krystallen zu erhalten. Seine Existenz ist übrigens schon 1872 von G. Kraus<sup>3)</sup> spektralanalytisch festgestellt worden.

Von den roten Farben der Blüten sagt Hansen, daß sich alle auf einen einzigen Farbstoff zurückführen lassen, der im Zell-

---

<sup>1)</sup> Inauguraldissertation, Würzburg 1908.

<sup>2)</sup> A. Hansen. Die Farbstoffe der Blüten und Früchte, 1884.

<sup>3)</sup> Kraus. Zur Kenntnis der Chlorophyllfarbstoffe und ihrer Verwandten. Spektralanalytische Untersuchungen 1872.

saft gelöst ist. Dieser rote Farbstoff, das Blumenrot, besitzt den Charakter eines Gerbstoffes, da er einen auffallend adstringierenden Geschmack aufweist und durch neutrales essigsaures Blei gefällt wird. Zum Identitätsnachweis des Blumenrots dienen Ammoniak und kohlensaure Alkalien, auf deren Zusatz die rote Farbe in Grün umschlägt.

Die blauen und violetten Farbstoffe scheinen Derivate des Blumenrots zu sein. Und zwar spielt das Blumenrot die Rolle einer Säure, die mit gewissen Basen violett resp. blau gefärbte Salze liefert.

Das Chlorophyll tritt nur ausnahmsweise als Blütenfarbstoff auf.

Der färbende Bestandteil des Safrans scheint unter den Blütenfarbstoffen eine eigenartige Stellung einzunehmen. In der von H a n s e n gegebenen Einteilung kann er nicht untergebracht werden. Das Crocin ist im Zellsaft gelöst, besitzt außerdem eine dunkelrote Farbe und hat deshalb offenbar nichts mit dem Lipochrom zu tun. Trotzdem gibt es mit konzentrierter  $H_2SO_4$  die intensive blaue Färbung und liefert überhaupt fast alle Farbreaktionen, die den gelben Farbstoffen eigentümlich sind. Durch Säuren wird das Crocin gespalten in Dextrose und Crocetin, den eigentlichen Farbstoff. Das Crocetin löst sich nicht in Wasser, unterscheidet sich aber von dem Lipochrom dadurch, daß es von Ammoniak und Aetzalkalien spielend aufgenommen wird, während Aetzalkalien auf die gelben Farbstoffe überhaupt nicht einwirken.

Nach K o h l<sup>1)</sup> wird die Färbung des Safrans durch Kombination von Carotin und  $\beta$ -Xanthophyll hervorgerufen.  $\beta$ -Xanthophyll ist im Zellsaft vieler Blüten gelöst und kann durch Auskochen mit Wasser in gelber bis gelbbrauner Lösung erhalten werden. Als charakteristische Reaktionen werden angegeben: Braunfärbung mit  $H_2SO_4$ , Dunklerwerden mit  $NH_3$ , Orangefärbung mit Kalilauge. Aus der alkalischen Lösung nimmt Petroläther so gut wie nichts auf.

Auf den ersten Anblick hat diese Annahme K o h l's manches für sich. Crocin liefert mit Ausnahme der Phenolsalzsäurereaktion sämtliche Farbreaktionen, die zum Identitätsnachweis des Carotins benutzt werden. Das aus dem Crocin abgespaltene Crocetin löst sich leicht in Alkalilaugen, gibt nichts an Petroleumäther ab und könnte deshalb in Beziehung mit dem  $\beta$ -Xanthophyll gebracht werden. Doch liefert es nicht die Braunfärbung mit konzentrierter  $H_2SO_4$ , sondern verhält sich in dieser Beziehung genau wie das Crocin. Sollte das Carotin in Verbindung mit  $\beta$ -Xanthophyll tatsächlich die Färbung

---

<sup>1)</sup> H. K o h l, Untersuchungen über das Carotin und seine physiologische Bedeutung.

des Safrans bewirken, so müßte diese Verbindung chemischer Natur sein. Im anderen Falle würde man durch Extraktion mit Wasser das  $\beta$ -Xanthophyll vom Carotin trennen können. Tatsächlich löst sich aber der Farbstoff des Safrans fast vollständig in Wasser; die kleinen Mengen Farbstoff, die der Behandlung mit Wasser unzugänglich sind, müssen auf Rechnung des Crocetins gesetzt werden, das schon im Safran selbst abgespalten ist. Kohl (l. c.) versieht übrigens seine Auffassung, die er über die chemische Natur des Safranfarbstoffes hegt, und für die ein analytischer Beweis nicht erbracht ist, selbst mit einem Fragezeichen.

Schüler<sup>1)</sup> spricht das Crocin als Phytosterinester der Palmitin- und Stearinsäure an. Er ging bei seinen Untersuchungen von dem eigentlichen Farbstoffe, dem Crocetin aus, das er aus dem Crocin durch verdünnte Säure abspaltete. Da es ihm nicht gelang, das Crocetin zu krystallisieren, so versuchte er, aus den Spaltungsprodukten einen Einblick in die chemische Natur des Farbstoffes zu gewinnen. Seine Bemühungen durch Acetylierung bezw. Benzoylierung etwa vorhandene Hydroxylgruppen nachzuweisen, führten zu keinem positiven Erfolge.

Schüler sagt ferner: „Eine Berechtigung, den Farbstoff (Crocetin) als das Spaltungsprodukt eines Glykosids aufzufassen, kann nicht aufrecht erhalten werden. Dagegen muß darauf hingewiesen werden, daß das ätherische Oel nicht so leicht durch Behandlung mit Wasserdampf aus den Narben beseitigt werden kann und erst dann vollständig erhalten wird, wenn ein Schwefelsäurezusatz zuvor stattgefunden hat, wodurch die Möglichkeit anerkannt werden dürfte, daß der Farbstoff, sowie das ätherische Oel allenfalls mit der Dextrose eine hochmolekulare leicht zersetzbare Verbindung bildet.“

Daß das Crocin Zucker in chemischer Bindung enthält, ist schon von Kayser nachgewiesen worden. Kayser schüttelte die Crocinlösung mit Tierkohle, die den Farbstoff aufnahm. Die farbstoffhaltige Kohle wurde gut ausgewaschen, so daß etwa mechanisch beigemengter Zucker entfernt werden mußte. Durch Extraktion mit Alkohol von 90% wurde das Crocin wieder gewonnen und durch Erhitzen mit verdünnten Säuren in Zucker und den eigentlichen Farbstoff, das Crocetin, gespalten. Daß bei dieser Spaltung auch ätherisches Oel entsteht, ist erst neuerdings wieder von Scheitz<sup>2)</sup> festgestellt worden. Schüler gibt übrigens selbst zu, daß das ätherische Oel erst auf Zusatz von Schwefelsäure vollständig erhalten wird. Das Crocin muß also als Glykosid aufgefaßt werden, das bei der Spaltung in Zucker, ätherisches Oel und den eigentlichen Farbstoff, das Crocetin, zerfällt. Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß das ätherische Oel erst sekundär durch Zersetzung von Crocetin entsteht.

<sup>1)</sup> O. Schüler. Ueber die Bestandteile des Safrans.

<sup>2)</sup> W. Scheitz. Ein Beitrag zur Kenntnis der im Safran vorkommenden Stoffe und eine neue Methode zur Wertbestimmung des Safrans. München 1906.

Den Zucker belegt K a y s e r mit dem Namen Crocose. Das Reduktionsvermögen der Crocose soll nach K a y s e r nur halb so groß sein als das der Dextrose.

O. N a s t v o g e l<sup>1)</sup> unterzog diese Crocose einer Nachprüfung und stellte fest, daß der Safranzucker wenigstens teilweise aus Dextrose besteht. Inzwischen ist von O. S c h ü l e r (l. c.) und W. S c h e i t z (l. c.) nachgewiesen worden, daß der bei der Spaltung des Glykosids freiwerdende Zucker identisch mit Dextrose ist.

Das ätherische Oel ist nach K a y s e r ein Terpen von der Formel  $C_{10}H_{16}$ . S c h ü l e r stellte fest, daß das Safranöl in seinen niedrig siedenden Anteilen ein Gemenge von Pinen und Cineol enthält.

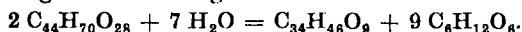
Die im Laufe der Zeit für Crocetin aufgestellten Formeln weichen sehr voneinander ab.

W e i ß<sup>2)</sup> erhielt bei der Analyse des Crocetins C 62,76%, H 5,87%, O 31,37% und berechnet daraus die Formel  $C_{32}H_{18}O_{12}$  (alte Formulierungsweise).

Nach L. M a y e r<sup>3)</sup> setzt sich das Crocetin zusammen aus C 64,45%, H 7,39%, O 28,16% und entspricht der Formel  $C_{34}H_{46}O_{11}$ .

Die von K a y s e r<sup>4)</sup> ausgeführte Analyse des von ihm dargestellten Farbstoffes ergab C 67,91%, H 7,81%, O 24,28%, entsprechend der Formel  $C_{34}H_{46}O_9$ .

K a y s e r hat Substanzen von verschiedenen Darstellungschargen analysiert und genau übereinstimmende Resultate erhalten. Trotzdem muß auch die von K a y s e r aufgestellte Formel sehr zweifelhaft erscheinen. Denn er stellte für die Spaltung des Crocins in Crocetin und Zucker folgende Gleichung auf:



S c h u n c k und M a r c h l e w s k i<sup>5)</sup> bemerken sehr richtig, daß eine solche Spaltungsgleichung ganz unmöglich sei; denn sie besage, daß ein so komplizierter Körper wie Crocetin erst im Momente der Spaltung des Crocins aus dessen Rudimenten unter dem Einflusse der Säuren aufgebaut wird. S c h u n c k und M a r c h l e w s k i finden es ferner zwecklos, dem Crocetin die komplizierte Formel  $C_{34}H_{46}O_9$  zu geben, sobald eine bedeutend einfachere den Analysenresultaten ebensogut entspricht. Die Formel  $C_{15}H_{20}O_4$  würde den von K a y s e r ausgeführten Elementaranalysen ebensogut entsprechen, als die Formel  $C_{34}H_{46}O_9$ .

Aus vorstehenden Ausführungen geht ohne weiteres hervor, daß der Farbstoff des Safrans in chemisch-reinem Zustande bisher noch nicht erhalten wurde. Die Differenzen im Kohlenstoff- und

<sup>1)</sup> Berichte d. d. chem. Ges. XXI., 988.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chemie Bd. CI.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 74, 1.

<sup>4)</sup> Berichte d. d. chem. Ges. 17, 2228.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 287, 357.

Wasserstoffgehalt, die sich bei den von L. Meyer, Weiß und K a y s e r ausgeführten Elementaranalysen ergaben, weisen darauf hin, daß das Crocetin in immer mehr oder minder verharztem Zustande vorlag. Krystallisationsversuche scheinen von diesen Chemikern nicht gemacht worden zu sein. Vielmehr wurden die auf Zusatz von verdünnter Mineralsäure erhaltenen amorphen Flocken der Elementaranalyse unterworfen. Erst Sch ü l e r wies darauf hin, daß die Aufstellung einer Formel für das Crocetin nur dann Zweck habe, wenn man von einem wirklich reinen, krystallisierten Körper ausgehen könne. Sch ü l e r bemühte sich vergebens, das Crocetin zur Krystallisation zu bringen.

Aus allen Lösungsmitteln schied sich der Farbstoff immer wieder in amorphem Zustande ab. Nur aus Aceton erhielt er nach wochenlangem Stehen im Vakuum kleine krystallinische Blättchen in warzenförmiger Anordnung, jedoch in so minimaler Menge, daß von einer Umkrystallisation abgesehen werden mußte.

### Darstellung des Farbstoffes.

Da der Safran ein sehr teures Handelsprodukt darstellt, so mußte ein Weg gefunden werden, der eine vollständige Extraktion des Farbstoffes gestattete.

Zunächst wurden die schon früher angewandten Methoden auf ihre Brauchbarkeit untersucht.

Sowohl Quadrat<sup>1)</sup> als auch Rochleder und Meyer (l. c.) stellten den Farbstoff dar, indem sie den Safran zunächst durch Extraktion mit Aether von Fett und ätherischem Oel befreiten, den Rückstand mit Wasser auskochten und aus der Auskochung das Crocin mittels Bleiessig fällten. Der ausgewaschene Bleiniederschlag wurde alsdann mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das entstandene Schwefelblei und der von demselben zurückgehaltene Farbstoff gewaschen und schließlich mit Weingeist extrahiert, nach dessen Verdunsten der Farbstoff zurückblieb. Aus dem so erhaltenen Crocin wurde durch verdünnte Säuren das Crocetin abgespalten.

Weiß (l. c.) schlug zur Gewinnung des Crocetins einen anderen Weg ein. Nach der Entfernung des Fettes und des ätherischen Oeles durch Behandlung mit Aether, digerierte er den Safran mit Wasser. Aus der wässrigen Lösung wurden durch Zusatz von absolutem Alkohol Gummi, Pflanzenschleim, Zucker und anorganische Salze ausgefällt, während das Crocin in Lösung blieb. Aus der wässrigen Lösung erhielt Weiß durch Erhitzen mit verdünnter  $H_2SO_4$  das Crocetin in amorphen Flocken.

---

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 56, 68.

Die von Kayser (l. c.) benutzte Darstellungsweise beruht auf der Eigenschaft der Tierkohle Farbstoffe zurückzuhalten. Kayser schüttelte den wässerigen Auszug des Safrans mit Tierkohle, die mit Salzsäure und Weingeist gereinigt war. Der Farbstoff wurde fast vollständig von der Kohle aufgenommen. Hierauf wurde filtriert, die farbstoffhaltige Kohle ausgewaschen, getrocknet und mit Alkohol von 90% ausgekocht. Das nach dem Abdunsten des Alkohols erhaltene Crocin wurde mit Wasser aufgenommen und durch verdünnte Salzsäure im Kohlensäurestrom in Zucker und Crocetin gespalten.

Schüler (l. c.) verwandte zur Entfernung des Fettes und des ätherischen Oeles statt Aether Petroläther. Um den Safran aber vollständig von ätherischem Oel zu befreien, versetzte er ihn nach Abdunsten des Petroläthers mit der zehnfachen Menge Wasser und unterwarf ihn unter Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure der Destillation mit gespannten Wasserdämpfen, wobei das ätherische Oel vollständig überging. Dem Destillationsrückstande setzte er Natronlauge zu, bis der Farbstoff eben in Lösung ging; dann wurde die Flüssigkeit abgegossen, die Rückstände noch dreimal mit warmem Wasser ausgezogen und die vereinigten Farbstofflösungen in großen Schalen auf dem Wasserbade etwa auf den fünften Teil eingedampft. Aus dieser Lösung wurde durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure der Farbstoff gefällt, mit viel Wasser ausgewaschen, abgesaugt, auf Tontellern und schließlich bei 100° im Trockenschrank vom Wasser befreit.

W. Scheitz (l. c.) bediente sich im wesentlichen der Schüler'schen Methode. Er versetzte jedoch nicht die Droge direkt mit  $H_2SO_4$ , sondern behandelte erst den angesäuerten, wässerigen Auszug mit gespannten Wasserdämpfen.

Von den angeführten Methoden schien diejenige Kayser's die zweckmäßigste zu sein, da sie eine von Verunreinigungen freie Lösung des Farbstoffes herzustellen gestattet. Doch hat diese Darstellungsweise den großen Nachteil, daß die Kohle einen großen Teil des Crocins energisch zurückhält. Auch durch tagelanges Kochen mit Alkohol und Aceton konnte die Kohle nicht vollständig extrahiert werden.

Auch die von Schüler angewandte Gewinnungsweise mußte schon deswegen verworfen werden, weil sie größere Mengen von Verunreinigungen nicht ausschließt. Ferner ist zu berücksichtigen, daß durch das Eindampfen ein sehr großer Teil des Farbstoffes verharzt. Es werden auf diese Weise wohl 80 g Rohcrocetin aus 1 kg Safran gewonnen. Doch ließen sich daraus nur 30 g reines Crocetin abscheiden.

Nach vielen Versuchen wurde ein Verfahren gefunden, nach welchem der Farbstoff vollständig aus der Droge gewonnen werden konnte.

Zunächst mußte durch Behandlung mit Aether das im Safran enthaltene Fett und ätherische Oel entfernt werden. Da jedesmal große Mengen (1 kg) extrahiert werden sollten, wurde ein Apparat

benutzt, der schon öfters im Laboratorium gute Dienste leistete, z. B. bei der Extraktion von Carotin und des Kinoharzes.

Dieser Apparat schließt sich im Prinzip an den Soxhlet'schen Extraktionsapparat an. Der mit Aether gefüllte Kolben befindet sich auf dem Wasserbade und steht durch eine Röhre, die an dem einen zugeschmolzenen Ende verschiedene Durchbohrungen besitzt, mit einer mit Safran gefüllten Flasche in Verbindung. An diese Röhre ist ein selbsttätiger Heber angeschmolzen, so daß der Aether, sobald er in der Flasche ein bestimmtes Niveau erreicht hat, in den Kolben zurückgesaugt wird. Auf diese Weise kann 1 kg Safran mit 1 Liter Aether vollständig erschöpft werden.

Der von Fett und ätherischem Oel befreite Safran wurde nach Abdunsten des Aethers dreimal mit der zehnfachen Menge Wasser ausgezogen. Da die Blütennarben immer noch eine ziemlich starke Rotfärbung zeigten, so lag die Vermutung nahe, daß schon in der Droge selbst ein Teil des Crocins in Crocetin und Zucker gespalten war. Tatsächlich erfolgte auf Zusatz von verdünnter Natronlauge eine vollständige Lösung des roten Farbstoffes, während ein weißer Rückstand der Cellulose-Bestandteile verblieb.

Der wässrige Auszug wurde mit verdünnter Salzsäure unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes zirka eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Das Crocin spaltete sich in Zucker, ätherisches Oel und Crocetin, den eigentlichen Farbstoff, der sich in orangefarbenen Flocken ausschied. Das Crocetin wurde abgesaugt, durch Auswaschen von Säure befreit und in verdünnter Natronlauge gelöst. Mit dieser Lösung wurde der aus dem Safran selbst mittels verdünnter Natronlauge erhaltene Auszug vereinigt, aus der Mischung durch verdünnte HCl das Crocetin gefällt, abfiltriert, wieder aufgelöst und wieder gefällt. Nach dem Trocknen auf dem Tonteller zeigte das Crocetin die schon von Quadrat, Rochleder und Meyer u. a. beobachtete orangefarbene Farbe.

Die den Blütenfarbstoffen eigentümlichen Färbungen auf Zusatz von konzentrierten Mineralsäuren konnten auch beim Crocetin beobachtet werden. Ebenso trat auf Zusatz von Bromwasser eine vorübergehende blaue Färbung auf, eine Reaktion, die auch zur Identitätsprüfung des Carotins benutzt wird.

Die Löslichkeit des Crocetins in den verschiedenen Lösungsmitteln wurde ebenfalls einer eingehenden Prüfung unterzogen. Die verhältnismäßig leichte Löslichkeit des Crocetins in Alkohol, Aceton und Aether konnte nicht bestritten werden. Dieselbe rührt aber daher, daß das Rohcrocetin sehr beträchtliche Mengen verharzten Farbstoffes beigemischt enthält, der von den organischen Lösungs-

mitteln bedeutend leichter aufgenommen wird als das chemisch reine Crocetin. Auch Wasser wird beim Erhitzen mit dem nach obigem Verfahren dargestellten Farbstoff gelb gefärbt. Beim Besprechen des reinen Farbstoffes wird auf die Lösungsverhältnisse noch einmal Bezug genommen werden.

### Krystallisationsversuche.

Der durch einfache Extraktion aus dem Safran gewonnene Farbstoff konnte unmöglich Anspruch auf Reinheit machen. Das zeigen schon die stark voneinander abweichenden Analysenresultate, die von Quadrat, Weiß und Kayser erhalten wurden. Aber auch durch Auflösen und Ausfällung des Farbstoffes aus seinen Lösungen läßt sich das reine Crocetin nicht gewinnen. Einerseits löst sich immer der verharzte Farbstoff mit und wird infolgedessen auch wieder ausgefällt, andererseits werden von organischen Lösungsmitteln anorganische Salze, wenn auch nur in geringer Menge, aufgenommen.

So erhielt W. Sch e i t z (l. c.) aus einer aus Essigäther zweimal gereinigten Substanz immer noch einen Aschengehalt von 0,4%.

Zunächst wurde versucht, das Crocetin aus seiner Lösung in Aceton zu krystallisieren, da S c h ü l e r aus diesem Lösungsmittel kleine krystallinische Blättchen, wenn auch nur in minimaler Menge erhielt. Leider konnten meine vielfachen Versuche die Angaben S c h ü l e r's nicht bestätigen. Das Crocetin schied sich immer wieder in amorpher Form ab, sowohl beim langsamen als auch beim raschen Verdunsten des Lösungsmittels.

Auch Alkohol erwies sich nicht als die geeignete Flüssigkeit. Zudem wurde die Beobachtung gemacht, daß der Alkohol zersetzend auf den gelösten Farbstoff einwirkt. Die Farbe der Lösung verliert nach einiger Zeit merklich an Intensität. Sie verschwindet noch rascher, wenn die alkoholische Lösung der Einwirkung des Tageslichtes ausgesetzt wird. Crocetin selbst wird durch das Licht durchaus nicht verändert.

Eisessig und Essigäther lassen das Crocetin ebenfalls in amorpher Form fallen. Aus diesen Gründen mußten die Krystallisationsversuche aufgegeben werden. Es blieb nur der eine Weg offen, mit Hilfe krystallisierter Verbindungen einen Einblick in die chemische Natur des Safranfarbstoffes zu gewinnen.

### Salzbildende Eigenschaften des Crocetins.

Die ungemein leichte Löslichkeit des Crocetins in Alkalilaugen und Ammoniak ließ mit Sicherheit vermuten, daß der Farb-



stoff mit den Alkalien salzartige Verbindungen zu bilden imstande ist. Auch die Niederschläge, die viele anorganische Basen in Crocetin-alkalilösungen bewirken, sind als Verbindungen des Crocetins mit den betreffenden Basen zu betrachten. Doch ist die chemische Zusammensetzung dieser Verbindungen eine so wechselnde, daß die Ausführung einer Elementaranalyse keinen Zweck hatte. Weiß (l. c.) unterzog die Bleiverbindung des Crocetins einer näheren Untersuchung. Er erhielt diese Verbindung durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Farbstoffes mit alkoholischer Bleiacetatlösung. Den erhaltenen orangegelben Niederschlag reinigte er durch fortgesetztes Auswaschen mit Alkohol und Wasser. Doch scheint die Verbindung des Crocetins mit dem Blei nur eine sehr lockere gewesen zu sein. Denn Weiß schreibt selbst, daß der Bleigehalt um so größer wurde, je länger das Behandeln mit Alkohol fortgesetzt wurde. Die Analyse des Bleisalzes ergab C 47,00%, H 4,15%, O 21,51%, PbO 27,34%.

Die Niederschläge, die das in verdünnter Natronlauge gelöste Crocetin mit den alkalischen Erden und Magnesia liefert, sind hellgelb, während die Lösungen der Schwermetallsalze mit Crocetin dunkelgelbe bis braune Abscheidungen verursachen. Alle diese Niederschläge besitzen keine nennenswerte Löslichkeit in Wasser und den organischen Lösungsmitteln; da sie keine einheitliche Zusammensetzung besitzen, können sie ohnehin nicht umkrystallisiert werden. Von verdünnten Alkalilaugen und Ammoniak werden sie sehr leicht aufgenommen unter Bildung des Alkali- bzw. Ammoniumsalzes.

#### Ammonium-Crocetin.

Bei der Orientierung über die Reaktionsfähigkeit des Crocetins wurde beobachtet, daß sich beim Zusatz von überschüssiger Ammoniumkarbonatlösung zu einer Lösung von Crocetin in sehr verdünnter Natronlauge ein glänzender krystallinischer Niederschlag abschied. Dieser Niederschlag entstand nur dann, wenn nicht mehr als die zum Lösen notwendige Menge Natronlauge verwandt wurde. Ein weiterer Zusatz von Natronlauge bewirkte wieder die Lösung des abgeschiedenen Körpers. Unter dem Mikroskop zeigte der Niederschlag die Form von seidenglänzenden gut ausgebildeten Nadeln. Wie schon erwähnt, lösten sich die Nadeln sehr leicht in Alkalilaugen, schwerer jedoch in Wasser und Alkohol. Aus diesen Lösungen scheidet ein starker Ueberschuß von Ammoniumkarbonat das Salz wieder quantitativ ab. Da ein zum Umkrystallisieren des Ammoniumsalzes geeignetes Lösungsmittel zunächst nicht gefunden werden konnte, wurde ein anderer Weg eingeschlagen, um

den Körper in einer zur Analyse geeigneten Form zu erhalten. Die Methode gründet sich darauf, daß Ammoniumcrocetin nicht bloß in Ammoniumkarbonatlösung, sondern auch in der Lösung anderer Ammoniumsalze vollständig unlöslich ist.

Das auf Zusatz von Ammoniumkarbonat erhaltene Ammoniumcrocetin wurde mit Ammoniumkarbonatlösung solange ausgewaschen, bis das Waschwasser vollständig farblos war, also keinen verharzten Farbstoff mehr enthielt. Dann wurde das Salz nochmals in sehr verdünnter Natronlauge (1,0 : 100,0) gelöst, abermals durch Ammoniumkarbonat ausgefällt, und solange mit Ammoniumchloridlösung gewaschen, bis in der ablaufenden Flüssigkeit kein Karbonat mehr nachzuweisen war.

Nach dem zuerst auf der Tonplatte und schließlich im Exsikkator erfolgten Trocknen zeigten die Krystalle des Ammoniumcrocetins vollständig gleichmäßige und schön ausgebildete Struktur.

Das so erhaltene Ammoniumcrocetin enthielt eine bestimmte Menge Chlorammonium beigemengt. Die Chlorbestimmung, mit deren Hilfe man den Gehalt an Chlorammonium berechnen konnte, ließ sich auf folgende Weise ausführen. Eine dem Gewicht nach bekannte Menge der Substanz wurde bei mäßiger Wärme solange mit Ammoniumkarbonatlösung digeriert, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigte. Da das Ammoniumcrocetin in Ammoniumkarbonatlösung vollständig unlöslich ist, so konnte das Filtrat außer Ammoniumchlorid nur noch Ammoniumkarbonat enthalten. Die Flüssigkeit wurde alsdann mit Salpetersäure übersättigt und mit Silbernitratlösung versetzt. Da der entstandene Niederschlag neben Chlorsilber noch Spuren von Silberkarbonat enthalten konnte, so wurde er in Ammoniak gelöst und diese Lösung bei höherer Temperatur mit Salpetersäure stark angesäuert. Das gefällte Chlorsilber wurde dann nach der bekannten Methode getrocknet und zur Wägung gebracht.

1. 0,373 g Substanz ergaben 0,0825 g AgCl, die 0,03076 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  = 8,25%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entsprachen.

2. 0,132 g Substanz, die nach Abzug von 0,01089 g für  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,12111 g Ammoniumcrocetin entsprachen, ergaben 0,287 g  $\text{CO}_2$  = 64,63% C und 0,1032 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 8,80% H (nach Abzug des im  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthaltenen H).

3. 0,1455 g Substanz, die nach Abzug von 0,012 g für  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1335 g Ammoniumcrocetin entsprechen, ergaben 0,3155 g  $\text{CO}_2$  = 64,45% C und 0,1125 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 8,69% H (nach Abzug des im  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthaltenen H).

4. 0,1348 g Substanz, die nach Abzug von 0,01112 g für  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,12368 g Ammoniumcrocetin entsprechen, ergaben 0,2935 g  $\text{CO}_2$  = 64,72% C und 0,1036 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 8,68% H (nach Abzug des im  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthaltenen H).

5. 0,2145 g Substanz ergaben bei 18° und 753 b 18 ccm = 0,0206 g N = 8,12% N (nach Abzug des in 0,01769 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthaltenen N).

6. 0,195 g Substanz ergaben bei 16° und 758 b 15,9 ccm = 0,01849 g N = 7,99% N (nach Abzug des in 0,01608 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthaltenen N).

Im Durchschnitt wurden gefunden 84,60% C, 8,70% H, 8,06% N, 18,64% O.

### Umkristallisiertes Ammoniumcrocetin.

Im Verlaufe der Arbeit gelang es, noch nachträglich eine geeignete Methode zur Umkristallisation des Ammoniumcrocetins zu finden. Das durch Ammoniumkarbonat ausgefällte Salz wurde in einem siedenden Gemisch von 30% Alkohol und 70% Wasser, das 2%  $\text{NH}_3$  enthielt, zur Lösung gebracht. Beim Erkalten schied sich das Ammoniumcrocetin in prachtvollen glänzenden, roten Nadeln ab. Die Analyse ergab folgende Werte:

1. 0,1734 g Substanz ergaben 0,4153 g  $\text{CO}_2$  = 65,34% C und 0,146 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 9,34% H.

2. 0,1218 g Substanz ergaben 0,2912 g  $\text{CO}_2$  = 65,19% C und 0,1037 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 9,44% H.

3. 0,205 g Substanz ergaben bei 19° und 753 b 14,20 ccm N = 0,0161 g = 7,88% N.

4. 0,1882 g Substanz ergaben bei 18° und 751 b 12,8 ccm N = 0,01461 g = 7,76% N.

Im Durchschnitt wurden gefunden 65,27% C, 9,39% H, 7,82% N, 17,52% O.

Die Analyse des aus verdünntem Alkohol umkristallisierten Ammoniumcrocetins ergab somit für C und H etwas höhere Werte als die Analyse des mit Ammoniumchlorid vermengten Salzes. Der Grund ist wohl darin zu suchen, daß sich durch die Chlorbestimmung der wirkliche Gehalt an Ammoniumchlorid nicht theoretisch genau feststellen ließ, und daß nur durch öfteres Umkristallisieren der Körper in völliger Reinheit erhalten werden konnte.

### Ammoniakbestimmung im Ammoniumcrocetin.

Durch die Bestimmung des Ammoniaks sollte nachgewiesen werden, daß der Stickstoff ausschließlich in Form von Ammoniak an das Crocetin gebunden war.

Das Ammoniumcrocetin wurde mit Natronlauge erhitzt und das gebildete Ammoniak in vorgelegte Normal-Salzsäure überdestilliert. Die im Ueberschuß angewandte Normal-Salzsäure wurde mit  $\frac{1}{10}$ -N.-Natronlauge unter Anwendung von Lackmus als Indikator zurücktitriert. Da das Ammoniumcrocetin verhältnismäßig wenig Stickstoff enthält, so gelangte die Ammoniakbestimmung

um möglichst jeden Verlust von  $\text{NH}_3$  zu vermeiden, in dem von H. Bremer konstruierten Apparate zur Ausführung. In diesem Apparate wird die Destillation indirekt mit Wasserdampf vorgenommen, weil dadurch Siedeverzug und Stoßen vollständig vermieden wird. Die zur Zerlegung des Ammoniumsalzes nötige Kalilauge wird erst nach vollständigem Verschuß des Apparates durch einen Scheidetrichter zugegeben, so daß eine Verflüchtigung von Ammoniak nicht stattfinden kann.

1. 0,3114 g Substanz erforderten 16,75 cem  $\frac{1}{10}$ -N.-HCl = 9,14%  $\text{NH}_3$ .

2. 0,3556 g Substanz erforderten 18,19 cem  $\frac{1}{10}$ -N.-HCl = 9,04%  $\text{NH}_3$ .

Im Durchschnitt 9,09%  $\text{NH}_3$ .

Die bei der Analyse des Ammoniumcrocetins im Durchschnitt gefundenen 7,82% N entsprechen 9,49%  $\text{NH}_3$ . Im Ammoniumcrocetin kann daher der Stickstoff nur in Form von Ammoniak vorhanden sein.

Die Eigenschaft des Crocetins, mit Ammoniak ein krystallisiertes Salz zu liefern, wurde von W. Scheitz<sup>1)</sup> bestätigt. Er erhielt das Ammoniumcrocetin durch vorsichtiges Einleiten von Ammoniak unter Kühlung in die alkoholische Lösung des Crocetins oder durch Versetzen derselben mit alkoholischem Ammoniak. Es gelang Scheitz nicht, das Salz durch Umkrystallisieren zu reinigen. Trotzdem führte er mit der auf obige Weise erhaltenen Substanz die Elementaranalyse aus und gelangte zu dem Resultate, daß das von ihm dargestellte Ammoniumcrocetin aus 60,3% C, 7,38% H, 6,26% N, 26,06% O bestand. Dieses Ergebnis muß zu der Annahme führen, daß der von Scheitz analysierte Körper nicht rein gewesen ist.

Scheitz behauptet ferner, daß von anorganischen Basen nur Ammoniak imstande sei, mit Crocetin eine krystallisierbare Verbindung einzugehen. Es war jedoch naheliegend, daß auch die bedeutend stärkeren Basen Kali und Natron mit dem Crocetin die betreffenden Salze liefern würden.

### Kaliumcrocetin.

Aus einer Lösung des Crocetins in verdünnter Kalilauge schied sich auf Zusatz von konzentrierter Lauge ein hellgelber krystallinischer Niederschlag ab; Versuche, denselben mit Wasser auszuwaschen, mißlingen, da durch die Behandlung mit Wasser eine vollständige Lösung des Niederschlages herbeigeführt wurde.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1906, S. 299.

Die Entfernung des überschüssigen Kaliumhydroxyds wurde deshalb durch Auswaschen mit kaltem verdünnten Alkohol bewerkstelligt. Da die wässrige Kalilauge stets größere oder geringere Mengen Karbonat enthält, mußte die Darstellungsweise des Kaliumcrocetins etwas modifiziert werden. Der Lösung des Crocetins in sehr verdünnter Kalilauge wurde soviel alkoholische Kalilauge zugefügt, bis sich ein bleibender Niederschlag bildete. Dieser Niederschlag wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade wieder in Lösung gebracht; beim Erkalten schied sich das Salz in rautenförmigen Krystallen aus. Die Umkrystallisation wurde aus heißem Alkohol von 30% vorgenommen. Das Kaliumcrocetin bildet hellgelbe Krystalle, die sich leicht in Wasser und sehr schwer in Alkohol von 90% lösen. In allen anderen Lösungsmitteln ist das Salz vollständig unlöslich. Bei 280° färbt es sich dunkelrot, ohne zu schmelzen, Krystallwasser enthält das Kaliumcrocetin nicht.

1. 0,1381 g Substanz ergaben 0,2932 g  $\text{CO}_2$  = 57,90% C und 0,0711 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,72% H.

2. 0,210 g Substanz ergaben 0,4448 g  $\text{CO}_2$  = 57,76% C und 0,1109 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,85% H.

Die Ermittlung des Kaliums geschah auf verschiedene Weise, einmal als Kaliumsulfat, dann als Kaliumplatinchlorid.

1. 0,3568 g Substanz ergaben 0,1555 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  = 19,54% K.

2. 0,276 g Substanz ergaben 0,3316 g  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  = 19,32% K.

Das Kaliumcrocetin enthält also im Durchschnitt 57,83% C, 5,79% H, 19,44% K, 16,94% O.

### Natriumcrocetin.

Die Darstellung des Natriumcrocetins vollzog sich analog derjenigen des Kaliumcrocetins.

Das Natriumsalz krystallisiert in Nadeln, die sich in Büscheln zusammenlegen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Kaliumsalz des Crocetins. Nur von Wasser wird das Natriumcrocetin, das ebenfalls kein Krystallwasser enthält, leichter aufgenommen.

1. 0,1525 g Substanz ergaben 0,3516 g  $\text{CO}_2$  = 62,86% C und 0,0894 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 6,49% H.

2. 0,1422 g Substanz ergaben 0,3266 g  $\text{CO}_2$  = 62,64% C und 0,0804 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 6,26% H.

Zur Bestimmung des Natriums wurde aus der wässrigen Lösung des Natriumcrocetins der Farbstoff mittels verdünnter Schwefelsäure abgespalten und im Filtrat das Natrium als Sulfat bestimmt.

1. 0,3967 g Substanz ergaben 0,1565 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  = 12,78% Na.

2. 0,3432 g Substanz ergaben 0,1313 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  = 12,38% Na.

Das Natriumcrocetin enthält also im Durchschnitt 62,76% C, 6,38% H, 12,58% Na, 18,28% O.

Bemerkenswert ist, daß das Crocetin mit Alkalikarbonaten nicht reagiert. Die Tatsache, daß mit Ammoniumkarbonat Niederschläge entstehen, muß darauf zurückgeführt werden, daß das gelöste Ammoniumkarbonat teilweise dissoziiert ist.

### Versuche der Darstellung anderer anorganischer Crocetinsalze.

Außer den Salzen des Crocetins mit Kalium, Natrium und Ammonium wurden keine krystallisierte anorganische Verbindungen des Farbstoffes erhalten. Selbst das Silbersalz konnte nur im amorphen Zustande gewonnen werden, obwohl sich gerade diese Verbindungen durch ihre Krystallisationsfähigkeit auszeichnen.

Die Versuche, das Ca-Salz krystallisiert zu erhalten, mußten ebenfalls aufgegeben werden. Der hellgelbe Niederschlag, der auf Zusatz von Calciumhydroxyd zu der wässerigen Lösung des Natriumcrocetins entstand, wurde trotzdem der Analyse unterworfen, weil sich vermuten ließ, daß eine so starke Base wie der Kalk imstande sei, mit dem Farbstoff Verbindungen von konstanter Zusammensetzung zu liefern. Zur Bestimmung des Ca wurde die Substanz verascht, die Asche mit verdünnter Salzsäure aufgenommen. Aus der mit Ammoniak übersättigten Lösung wurde das Ca als Oxalat gefällt und als Oxyd gewogen.

1. 0,1506 g Substanz ergaben 0,3231 g  $\text{CO}_2$  = 58,49% C und 0,0915 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 6,75% H.

2. 0,1478 g Substanz ergaben 0,3320 g  $\text{CO}_2$  = 61,23% C und 0,0931 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 6,97% H.

3. 0,1365 g Substanz ergaben 0,0352 g  $\text{CaO}$  = 18,39% Ca.

4. 0,2084 g Substanz ergaben 0,0489 g  $\text{CaO}$  = 16,76% Ca.

Die beiden analysierten Salze wurden getrennt voneinander dargestellt. Die beiden differieren beträchtlich in ihrer Zusammensetzung. Das Crocetin bildet also mit Calcium keine konstanten Verbindungen.

### Reines Crocetin.

Die Analysen des Crocetins, die von verschiedenen Chemikern ausgeführt wurden, ergaben Resultate, die beträchtlich voneinander abwichen. Der Grund ist, wie schon früher erwähnt, wohl darin zu suchen, daß der Farbstoff bisher je nach der Darstellungsweise in mehr oder minder verharztem Zustande erhalten wurde. Es schien daher angezeigt, das aus den Salzen abgeschiedene Crocetin einer genaueren Untersuchung zu unterziehen.

Aus der wässerigen Lösung des Natriumcrocetins wurde der Farbstoff durch verdünnte Essigsäure abgeschieden, zunächst durch Dekantieren, dann auf dem Filter gut ausgewaschen und bei

mäßiger Wärme getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene reine Crocetin bildet ein rotes amorphes Pulver, das im Gegensatz zu dem unreinen Farbstoff in Wasser vollständig unlöslich ist. Auch Alkohol, Aether, Aceton und andere organische Lösungsmittel lösen den reinen Körper in weit geringeren Mengen als das direkt aus dem Safran erhaltene Crocetin.

Die Literaturangaben bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse des Crocetins widersprechen sich öfters. So behaupten z. B. K a y s e r und S c h ü l e r, daß sich der Farbstoff leicht in Aether löse, während von S c h e i t z konstatiert wurde, daß das Crocetin von Aether nur sehr schwer aufgenommen wird. Es schien daher angezeigt, festzustellen, in welchen Mengenverhältnissen das Crocetin sich in den einzelnen organischen Flüssigkeiten löst.

|                       |             |          |
|-----------------------|-------------|----------|
| Alkohol 90%           | löst 0,12%  | Crocetin |
| Alkohol 99%           | „ 0,15%     | „        |
| Aether                | „ 0,15%     | „        |
| Aceton                | „ 0,21%     | „        |
| Amylalkohol           | „ 0,135%    | „        |
| Eisessig              | „ 0,195%    | „        |
| Benzol                | „ 0,015%    | „        |
| Chloroform            | „ 0,014%    | „        |
| Tetrachlorkohlenstoff | „ in Spuren | „        |
| Essigäther            | „ 0,180%    | „        |

Die Lösungen des Crocetins in den verschiedenen Lösungsmitteln sind also schon bei sehr geringem Prozentsatz gesättigt. Zwar wird der Farbstoff von Anilin, Pyridin und Chinolin leicht aufgenommen, doch findet hier eine Salzbildung mit diesen organischen Basen statt, wie später gezeigt werden soll. Die irrthümlichen Ansichten über die leichte Löslichkeit des Crocetins in einigen Flüssigkeiten sind offenbar deshalb entstanden, weil schon sehr geringe Mengen des Farbstoffes dem Lösungsmittel die intensiv gelbrote Farbe des Safrans erteilen.

Bei der Analyse des aus dem Natriumsalz abgeschiedenen Crocetins wurden folgende Resultate erhalten:

1. 0,1198 g Substanz ergaben 0,3155 g  $\text{CO}_2 = 71,87\%$  C und 0,0925 g  $\text{H}_2\text{O} = 8,60\%$  H.
2. 0,1352 g Substanz ergaben 0,3562 g  $\text{CO}_2 = 71,82\%$  C und 0,1025 g  $\text{H}_2\text{O} = 8,43\%$  H.

Im Durchschnitt 71,85% C, 8,51% H, 19,64% O.

Das Crocetin, das aus dem Rohcrocetin durch wiederholtes Auflösen in Aceton und Abdunsten des Lösungsmittels erhalten wurde, zeigte folgende Analysenresultate:

1. 0,1633 g Substanz ergaben 0,4172 g  $\text{CO}_2$  = 69,68% C und 0,1149 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 7,82% H.

2. 0,137 g Substanz ergaben 0,3513 g  $\text{CO}_2$  = 69,93% C und 0,0948 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 7,69% H.

Im Durchschnitt 69,80% C, 7,76% H, 22,44% O.

Das durch Reinigung des Rohcrocetins gewonnene Produkt weist einen erheblich größeren Gehalt an Sauerstoff auf als das aus den Salzen abgeschiedene Crocetin. Die Absicht, mit dem Crocetin selbst eine Molekulargewichtsbestimmung auszuführen, mußte aufgegeben werden. Der Farbstoff zersetzt sich beim Erhitzen, so daß eine Bestimmung der Dampfdichte nicht vorgenommen werden konnte. Außerdem ist, wie schon erwähnt, die Löslichkeit des Crocetins in den indifferenten organischen Lösungsmitteln so gering, daß die Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung bzw. Siedepunktserhöhung keine genauen Werte lieferte. Es mußte deshalb versucht werden, mit Hilfe eines geeigneten Derivats des Farbstoffes zum Ziele zu gelangen.

**Anilincrocetin.** Bei den Versuchen, das Crocetin zu krystallisieren, wurde die Beobachtung gemacht, daß auch verschiedene organische Basen den Farbstoff in reichlicher Menge lösen. Nach den bei anorganischen Basen gemachten Erfahrungen mußte angenommen werden, daß es sich auch hier um Salzbildungen handelte. Aus der Lösung des Crocetins in Anilin scheiden sich nach längerem Stehen dunkelrote Krystalle aus, die sich schwer in Alkohol lösen, aber in allen anderen organischen Flüssigkeiten so gut wie unlöslich sind. Da ein zum Umkrystallisieren geeignetes Lösungsmittel nicht gefunden werden konnte, mußte von einer Analyse abgesehen werden.

### Pyridincrocetin.

Crocetin wurde in einer Mischung von gleichen Teilen Pyridin und Wasser auf dem Wasserbade gelöst. Beim Erkalten schieden sich prachtvoll dunkelrote, tafelförmige Krystalle aus, die aus einer heißen Lösung von 30 Teilen Pyridin in 70 Teilen Wasser umkrystallisiert wurden. Das Pyridincrocetin löst sich ziemlich leicht in pyridinhaltigem Wasser, schwer in Alkohol; in allen anderen Lösungsmitteln ist es vollständig unlöslich. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Salz beständig, entwickelt aber schon bei 40° C. lebhaft Pyridin.

1. 0,1775 g Substanz ergaben 0,4757 g  $\text{CO}_2$  = 73,07% C und 0,1207 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 7,55% H.

2. 0,1398 g Substanz ergaben 0,3752 g  $\text{CO}_2$  = 73,18% C und 0,0943 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 7,51% H.



3. 0,1738 g Substanz ergaben bei 19° und 749 b 8,6 ccm = 0,009739 g N = 5,60% N.

4. 0,1815 g Substanz ergaben bei 16° und 756 b 8,9 ccm = 0,01032 g N = 5,69% N.

Im Durchschnitt 73,13% C, 7,53% H, 5,65% N, 13,69% O.

**Chinolincrocetin.** Aus der Lösung des Crocetins in heißem Chinolin scheidet sich beim Erkalten das Chinolincrocetin in gelbroten Nadeln ab. In seinen Eigenschaften gleicht es vollkommen dem Pyridincrocetin. Auch vom Chinolincrocetin wurde keine Analyse ausgeführt, da eine Reinigung durch Umkrystallisation nicht bewerkstelligt werden konnte.

### Bromadditionsprodukt des Crocetins.

Crocetin reagiert schon in der Kälte mit Kaliumpermanganat und Soda, dem Reagens auf doppelte Bindungen. Die Anzahl dieser doppelten Bindungen im Molekül ließ sich durch Addition von Brom feststellen. Zur Darstellung des Bromadditionsproduktes wurde das aus dem Natriumsalz abgeschiedene Crocetin in Chloroform verteilt. Zu dieser Mischung wurde aus einer Bürette unter beständigem Umschütteln solange eine Lösung von Brom in Chloroform zugesetzt, bis die charakteristische Farbe des Crocetins verschwunden und eine hellgelbe Lösung entstanden war. Eine Entwicklung von Bromwasserstoff fand nicht statt. Nach dem Abdunsten des Chloroforms wurde der Rückstand in Aether-Alkohol aufgenommen und aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert. Das Bromcrocetin bildet gelbliche Oktaeder, die sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aether und Eisessig lösen. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 103° und 104°. Das Schmelzen erfolgt unter Zersetzung.

1. 0,1465 g Substanz ergaben 0,1968 g CO<sub>2</sub> = 36,66% C und 0,0547 g H<sub>2</sub>O = 4,15% H.

2. 0,1834 g Substanz ergaben 0,2445 g CO<sub>2</sub> = 36,37% C und 0,0652 g H<sub>2</sub>O = 3,95% H.

3. 0,1553 g Substanz ergaben 0,1777 g AgBr = 48,68% Br.

4. 0,1317 g Substanz ergaben 0,1501 g AgBr = 48,52% Br.

Im Durchschnitt 36,52% C, 4,05% H, 48,60% Br, 10,83% O.

Das Bromcrocetin zeigt nicht mehr die charakteristische gelbrote Farbe des Safrans, die alle Salze und auch der Essigsäureester des Farbstoffes besitzen. Die Atomgruppe C=C scheint also beim Crocetin das Chromophor zu sein.

### Oxydation des Crocetins mit Salpetersäure.

Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,153 gibt mit Crocetin dieselbe Farbenreaktion wie mit Carotin. Es entsteht zunächst

eine tiefblaue Lösung, die aber nach kurzer Zeit farblos wird. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein amorpher gelber Körper ab, der von Alkohol und Äceton leicht aufgenommen wird. Aus der Lösung des Oxydationsproduktes in Äceton wurden gelbe Nadeln erhalten, die mit geringen Mengen einer amorphen Substanz verunreinigt waren. Leider gelang es nicht, die Krystalle von dieser Verunreinigung zu befreien. Durch Umkrystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln konnte der Körper in der für die Analyse erforderlichen Reinheit nicht erhalten werden. Die qualitative Prüfung aus Stickstoff verlief ergebnislos. Mithin führt die Einwirkung der Salpetersäure auf Crocetin nicht zu einer Nitroverbindung.

Alkalilaugen und Ammoniak lösen das Oxydationsprodukt sehr leicht, bilden aber keine krystallisierbaren Salze mit demselben. Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper, ohne zu schmelzen.

Wird Crocetin mit konzentrierter Salpetersäure längere Zeit erhitzt, so lassen sich aus dem Reaktionsprodukt farblose Nadeln isolieren, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Durch die Analyse wurde festgestellt, daß diese Nadeln identisch mit Oxalsäure sind.

#### Acetyl-Crocetin.

Versuche, durch Methylierung die Gegenwart einer Carboxylgruppe im Molekül des Crocetins nachzuweisen, führten zu keinem positiven Ergebnis. Es war also sehr wahrscheinlich, daß die salzbildende Eigenschaft auf der Anwesenheit einer negativen Hydroxylgruppe beruht.

Die Einführung eines Säurerestes in das Molekül des Farbstoffes wurde schon von O. Schüler versucht. Er erhitzte das Crocetin mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid unter Zusatz von wenig entwässertem Natriumacetat am Rückflußkühler; auch nach fünfstündiger Behandlung war nur ein geringer Teil in Lösung gegangen und beim Eingießen in Wasser wurde keine Abscheidung beobachtet. Ebenso wenig konnte Schüler eine Acetylierung im geschlossenen Rohre oder eine Benzoylierung mit Benzoylchlorid am Rückflußkühler herbeiführen. Die Veresterung ist Schüler wohl deshalb nicht gelungen, weil er nur mit dem Farbstoff selbst arbeiten konnte. Mit Hilfe der Alkalisalze des Crocetins läßt sich die Einführung einer Acetylgruppe leicht und glatt bewerkstelligen.

Scharf getrocknetes Kaliumcrocetin wurde mit etwas mehr als der entsprechenden Menge Acetylchlorid am Rückflußkühler etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das überschüssige Acetylchlorid

abgedunstet und der Rückstand mit Chloroform ausgezogen. Aus der tiefrot gefärbten Lösung krystallisierte das Acetylcrocetin in roten Nadeln aus, die sich auch in Alkohol und Benzol leicht lösen. Die Umkrystallisation wurde aus Chloroform vorgenommen. Der Schmelzpunkt liegt bei  $174^{\circ}$ , unscharf.

1. 0,105 g Substanz ergaben 0,2674 g  $\text{CO}_2$  = 69,46% C und 0,0727 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 7,71% H.

2. 0,1221 g Substanz ergaben 0,3104 g  $\text{CO}_2$  = 69,33% C und 0,0868 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 7,89% H.

Im Durchschnitt 69,39% C, 7,80% H, 22,81% O.

Das reaktionsfähige Wasserstoffatom im Crocetin ist also nicht als Carboxyl-, sondern als Hydroxylwasserstoff vorhanden.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Acetylcrocetins wurde in Benzollösung auf kryoskopischem Wege vorgenommen.

1. Angewandte Substanz 0,0558, Benzol 13,99, Depression im Erstarrungspunkt 0,09.

$$\frac{51 \times 0,0558}{0,09 \times 13,99} \times 100 = 226.$$

2. Angewandte Substanz 0,0438, Benzol 13,532, Depression im Erstarrungspunkt 0,07.

$$\frac{51 \times 0,0438}{0,07 \times 13,532} \times 100 = 236.$$

Auf Grund der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung läßt sich für das Acetylcrocetin die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2 \cdot \text{OC}-\text{CH}_3$  aufstellen.

|                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| Berechnet: C = 69,23% | Gefunden: C = 69,39% |
| H = 7,69%             | H = 7,80%            |
| O = 23,08%            | O = 22,81%           |

Berechnetes Molekulargewicht 208.

Gefunden: 226; 236.

Crocetin selbst besitzt also die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$  oder  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}(\text{OH})$ .

|                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| Berechnet: C = 72,29% | Gefunden: C = 71,85% |
| H = 8,43%             | H = 8,51%            |
| O = 19,28%            | O = 19,64%           |

Ammoniumcrocetin  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}(\text{ONH}_4)$ .

|                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| Berechnet: C = 65,57% | Gefunden: C = 65,27% |
| H = 9,29%             | H = 9,39%            |
| N = 7,65%             | N = 7,82%            |
| O = 17,49%            | O = 17,52%           |

Kaliumcrocetin  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}(\text{OK})$ .

|                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| Berechnet: C = 58,82% | Gefunden: C = 57,83% |
| H = 6,37%             | H = 5,79%            |
| K = 19,12%            | K = 19,44%           |
| O = 15,69%            | O = 16,94%           |

Natriumcrocetin  $C_{10}H_{13}O(ONa)$ .

|                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| Berechnet: C = 63,83% | Gefunden: C = 62,76% |
| H = 6,92%             | H = 6,38%            |
| Na = 12,33%           | Na = 12,58%          |
| O = 17,02%            | O = 18,28%           |

Pyridincrocetin  $C_{10}H_{13}O(OH \cdot C_5H_5N)$ .

|                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| Berechnet: C = 73,47% | Gefunden: C = 73,13% |
| H = 7,76%             | H = 7,53%            |
| N = 5,72%             | N = 5,65%            |
| O = 13,05%            | O = 13,69%           |

Crocetindibromid  $C_{10}H_{13}Br_2O(OH)$ .

|                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| Berechnet: C = 36,81% | Gefunden: C = 36,52% |
| H = 4,29%             | H = 4,05%            |
| Br = 49,08%           | Br = 48,60%          |
| O = 9,82%             | O = 10,83%           |

Die gefundenen Werte stimmen also gut mit den berechneten Formeln überein. Nur bei Kalium- und Natriumcrocetin übersteigt die Differenz der Werte des C und H die normale Grenze. Der Grund muß darin gesucht werden, daß diese Salze auch durch öfteres Umkrystallisieren nicht vollständig von Karbonat befreit werden können. Die von L. Mayer und R. Kayser aufgestellten Formeln  $C_{34}H_{46}O_{11}$  bzw.  $C_{34}H_{46}O_9$  entsprechen nicht der wirklichen Zusammensetzung des Crocetins. Diese Chemiker haben offenbar ein teilweise verharztes, also sauerstoffreicheres Produkt der Analyse unterworfen. Durch die Tatsache, daß dem Crocetin die Formel  $C_{10}H_{14}O_2$  entspricht, wird auch die Aufstellung Schüler's hin-fällig, daß der Farbstoff als Phytosterinester der Palmitin- und Stearinsäure anzusprechen sei. Wie beim Carotin hat auch beim Crocetin der eigentliche Farbstoff mit den fettsauren Cholesterinestern nichts zu schaffen. Aber auch Kohl befindet sich offenbar im Irrtum, wenn er meint, daß die Färbung der Safranarben durch Carotin in Verbindung von  $\beta$ -Xanthophyll hervorgerufen wird. Wahrscheinlich steht der Farbstoff in Zusammenhang mit dem ätherischen Oel, also mit den Terpenen. Es wurde nämlich beobachtet, daß beim längeren Stehen einer Lösung des reinen Crocetins in Natronlauge der charakteristische Geruch des Safranöles sich bemerkbar machte. Wird der Farbstoff einige Stunden mit konzentrierter Natronlauge zum Kochen erhitzt, so tritt ein scharfer, kampferartiger, zu Tränen reizender Geruch auf. Diese Tatsache wurde schon von Quadrat (l. c.) bemerkt und auch von Schüler (l. c.) bestätigt. Schüler glaubte jedoch diesen Geruch darauf zurückzuführen, daß der verwendete Farbstoff nicht frei von Verunreinigungen war. In Wirklichkeit wird diese Reaktion auch von dem vollständig reinen Crocetin geliefert.

W. Scheitz (l. c.) hat von organischen Verbindungen des Crocetins Chinin- und Brucinsalz dargestellt. Er erhielt diese Salze durch Versetzen einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Chinin bzw. Brucin mit einer Lösung des Ammoniumcrocetins. Obwohl er die Salze nicht umkrystallisieren konnte, führte er Elementaranalysen aus und erhielt folgende Werte:

## Chinincrocetin:

C = 70,22%  
H = 7,74%  
N = 8,30%  
O = 15,74%

## Brucincrocetin:

C = 66,48%  
H = 7,25%  
N = 4,14%  
O = 22,13%

Für wasserfreies Chinincrocetin,  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_{10}H_{14}O_2$ , berechnet sich die Zusammensetzung: C = 73,47%, H = 7,75%, N = 5,72%, O = 13,06%.

Für wasserfreies Brucincrocetin,  $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_{10}H_{14}O_2$ :

C = 70,71%, H = 7,14%, N = 5,00%, O = 17,15%.

Auch krystallwasserhaltiges Chinin- bzw. Brucincrocetin entsprechen in ihrer wirklichen Zusammensetzung nicht den von Scheitz gefundenen Werten.

## Einwirkung von alkalischer Bromlösung auf Crocetin.

Crocetin wird wie Carotin durch Bromwasser vorübergehend blau gefärbt. Versetzt man die Lösung des Farbstoffes in Kalilauge mit Bromwasser, so tritt diese blaue Farbe ebenfalls auf, verschwindet aber bald, besonders wenn die Mischung erwärmt wird. In der Flüssigkeit scheidet sich ein weißer voluminöser Niederschlag ab. Dieser Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol wurden verfilzte Nadeln erhalten, die sich leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform lösen.

Der Körper, der kein Kalium mehr enthält, wird von Alkalien nicht angegriffen und zeigt überhaupt nicht den Charakter einer Säure. Da die Ausbeute nur gering war, konnten weitere Versuche nicht angestellt werden.

1. 0,193 g Substanz ergaben 0,2047 g  $CO_2$  = 28,92% C und 0,0651 g  $H_2O$  = 3,75% H.

2. 0,1762 g Substanz ergaben 0,1888 g  $CO_2$  = 29,19% C und 0,0555 g  $H_2O$  = 3,50% H.

3. 0,1996 g Substanz ergaben 0,2641 g AgBr = 56,31% Br.

4. 0,2235 g Substanz ergaben 0,2942 g AgBr = 56,02% Br.

Im Durchschnitt gefunden: Berechnet für  $C_7H_{10}Br_2O_2$ :

C = 29,06%  
H = 3,63%  
Br = 56,17%  
O = 11,14%

C = 29,37%  
H = 3,50%  
Br = 55,94%  
O = 11,19%

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Das Crocetin besitzt die Formel  $C_{10}H_{14}O_2$ , wie aus der Elementaranalyse des Farbstoffes und aus der Molekulargewichtsbestimmung des Acetylderivats hervorgeht. Die von L. Mayer und R. Kayser aufgestellten Formeln  $C_{34}H_{46}O_{11}$  resp.  $C_{34}H_{46}O_6$  entsprechen daher nicht der wirklichen Zusammensetzung des Crocetins.

2. Im Molekül des Crocetins ist ein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom vorhanden. Von den Salzen des Farbstoffes sind Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Anilin-, Pyridin- und Chinolinsalz in gut ausgebildeten Krystallen erhalten und mit Ausnahme des Anilin- und Chinolincrocetins analysiert worden. Die Zusammensetzung der analysierten Salze stimmt mit derjenigen des Farbstoffes überein.

3. Im Crocetin sind 2 Kohlenstoffatome doppelt gebunden. Es werden 2 Atome Brom addiert.

4. Im Chromophor des Crocetins ist die Gruppe  $C=C$  von Wichtigkeit, da die charakteristische Farbe verschwindet, sobald die doppelte Bindung aufgehoben wird.

5. Das reaktionsfähige Wasserstoffatom ist nicht als Carboxyl-, sondern als Hydroxylwasserstoff vorhanden. Die Einführung eines Alkoholradikals läßt sich nicht bewerkstelligen, während die Acetylierung leicht von staten geht. Der negative Charakter der Hydroxylgruppe ist wahrscheinlich durch die gleichzeitige Anwesenheit einer Carbonylgruppe bedingt, wenn auch Versuche mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin nicht zu Verbindungen führten.

6. Durch die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure wird keine Nitroverbindung gebildet.

7. Das Reaktionsprodukt, das durch Versetzen des Crocetins mit alkalischer Bromlauge entsteht, besitzt die Formel  $C_7H_{10}Br_2O_2$ .

8. Die von H. Kohl vertretene Annahme, daß der Safranfarbstoff als eine Kombination von Carotin und  $\beta$ -Xanthophyll anzusehen ist, kann nicht aufrecht erhalten werden, ebensowenig auch die Behauptung Schüler's, wonach der Farbstoff als Phytosterinester der Palmitin- und Stearinsäure aufgefaßt werden muß. Vielmehr scheint das Crocetin in naher Beziehung zum ätherischen Safranöl, also zu den Terpenen zu stehen, da bei längerer Berührung des Farbstoffes mit Natronlauge der charakteristische Geruch des Safranöles auftritt

---