

besonders beim Kupfersalz, welches mit 1 Molekül Wasser auftritt, aber sehr rasch in Berührung mit Wasser noch ein weiteres Molekül Wasser aufnimmt, und dadurch in eine schön blau gefärbte körnig krystallinische Verbindung übergeht.

Andererseits ergeben sich jedoch auch ganz beachtenswerthe Unterschiede gegenüber den korksauren Salzen. Wir wollen hier nur einige der ins Auge fallendsten hervorheben.

Die korksaure Magnesia krystallisirt mit 3 Molekülen Wasser, die adipinsaure mit 4 Molekülen Wasser, das korksaure Mangan enthält 3 Moleküle Wasser, das adipinsaure höchstens 2 Moleküle, das korksaure Zink wurde bis jetzt nur wasserfrei erhalten, das adipinsaure enthält 2 Moleküle Wasser, das korksaure Cadmium krystallisirt mit 1 Molekül, das adipinsaure Cadmium dagegen mit 2 Molekülen Wasser. Die adipinsäuren Salze sind ferner durchgehends in Wasser viel löslicher als die korksauren; die geringere Löslichkeit, welche manche korksauren Salze in der Siedehitze gegenüber der bei gewöhnlicher Temperatur zeigen, tritt bei den adipinsäuren Salzen in noch viel auffallenderer Weise hervor.

Ueber die Einwirkung des Broms auf Adipinsäure, sowie die hierbei entstehenden Bromsubstitutionsprodukte der Adipinsäure werden wir in Bälde weitere Mittheilungen machen können.

Stuttgart, Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule  
(organisch synthetische Abtheil.) Juli 1884.

### 501. R. Kayser: Ueber im Safran vorhandene Substanzen.

(Eingegangen am 19. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Safran, d. h. die getrockneten Blüten des zu den Irideen gehörenden *Crocus sativus* Lé. ist schon wiederholt der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Ueber das ätherische Oel des Safran finden sich Angaben von Bouillon<sup>1)</sup>, Vogel<sup>1)</sup>, Quadrat<sup>1)</sup>, welche sich jedoch auf die Angaben der physikalischen Eigenschaften desselben beschränken. Henry<sup>1)</sup> stellte weitergehende Untersuchungen an, jedoch ist seine Darstellungsmethode des ätherischen Safranöles eine solche, dass er nicht nur dieses, sondern eine Reihe von Zerstellungsprodukten anderer Safranbestandtheile erhalten musste.

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut VII 358.

Der Farbstoff des Safran ist mehrfach untersucht worden, so von Quadrat<sup>2)</sup>, ferner von Rochleder und Mayer<sup>1)</sup> sowie von Weiss<sup>2)</sup>. Die Methode, nach welcher, mit Ausnahme von Weiss, die genannten Autoren den Farbstoff darstellten, bestand darin, dass der Safran zuerst mit Aether von Fett und ätherischem Oel befreit wurde, hierauf wurde der Rückstand mit Wasser ausgekocht und aus der Auskochung der Farbstoff mittels Bleiessig gefällt, der ausgewaschene Bleiniederschlag wurde alsdann mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das entstandene Schwefelblei mit dem von demselben zurückgehaltenen Farbstoff gewaschen und schliesslich mit Weingeist extrahirt, nach dessen Verdunsten der Farbstoff zurückbleibt, der so erhaltene Körper enthielt nach Quadrat:

C	54.54 pCt.
H	5.96 »
O	39.50 »
100.00 pCt.	

Rochleder und Mayer berechneten hieraus für die Zusammensetzung des Crocin die Formel  $C_{58}H_{84}O_{30}$ . Das Crocin wurde nun von letztgenannten Autoren durch verdünnte Säuren in einen in Wasser fast unlöslichen Körper Crocetin, und in einem eigenthümlichen Zucker, Safranzucker, zerlegt. Im Crocetin fand L. Mayer

C	64.45 pCt.
H	7.39 »
O	28.16 » ,

aus welcher Zusammensetzung er die Formel  $C_{34}H_{46}O_{11}$  berechnete. Die bei der Inversion des Crocin erhaltenen Mengen von Crocetin sowie Safranzucker waren durchschnittlich 49.6 pCt. Crocetin und 56.7 pCt. Safranzucker. Letzterer reducirte Kupferoxyd in Fehling's Lösung, jedoch betrug sein Reduktionswerth nur die Hälfte von jenem des Traubenzuckers.

Weiss behandelte bei seiner Methode der Crocendarstellung den Safran zuerst mit Aether, zog dann mit Wasser aus, zu welchem wässrigen Auszuge er dann Weingeist setzte, hierauf wurde filtrirt und aus dem Filtrat durch Zusatz von Aether der Farbstoff gefällt. Das von Weiss erhaltene Produkt ist, wie schon aus den Eigenschaften desselben hervorgeht, offenbar ein so stark mit anderen Substanzen verunreinigtes gewesen, dass die mit demselben erhaltenen weiteren Untersuchungsergebnisse nicht in Betracht zu ziehen sind.

Da nicht wenige der im Vorstehenden angeführten Angaben der Bestätigung zu bedürfen schienen, manche von ihnen mir auch Zweifel

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut VII, 1408, 1409.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chemie 101, 65.

erregten, so hielt ich es für interessant, die vorhandenen Angaben sowohl auf ihre Richtigkeit zu prüfen, als auch sonst nach etwa im Safran vorhandenen Substanzen nachzuforschen, was nachstehende Resultate ergeben hat.

#### Aetherisches Safranöl.

Der Safran wurde mit Wasser übergossen und dann in üblicher Weise, jedoch im Kohlensäurestrome, destillirt, das Destillat wurde mit reinem Aether ausgeschüttelt, letzterer dann wieder im Kohlensäurestrome bei gelinder Wärme entfernt. Das hierauf zurückbleibende ätherische Oel des Safran ist kaum gelblich gefärbt und dünnflüssig, es besitzt einen äusserst intensiven Safrangeruch und nimmt sehr leicht Sauerstoff aus der Luft auf, wobei es sich verdickt und eine bräunliche Farbe annimmt.

Die Untersuchung ergab:

		Für $C_{10}H_{16}$ berechnet
C	87.81	88.24 pCt.
H	12.11	11.76 » .

Das ätherische Safranöl gehört demnach seiner Zusammensetzung nach in die Gruppe der Terpene.

#### Crocin, Safranfarbstoff.

Aus Gründen, die bei Erwähnung der Eigenschaften des von mir dargestellten Crocin angeführt sind, erschien die eingangs erwähnte Methode der Darstellung mittels Bleiessig unstatthaft und wurde folgende Darstellungsmethode angewendet. Der mit Aether erschöpfte Safran wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser ausgezogen, dieser Auszug dann mit Knochenkohle, welche mit Salzsäure und Weingeist gereinigt war, geschüttelt, wobei der Farbstoff fast vollständig von der Kohle aufgenommen wird. Hierauf wurde filtrirt und die farbstoffhaltige Kohle ausgewaschen, letztere hierauf bei mässiger Wärme getrocknet und darauf mit 90 procentigem Weingeist ausgekocht und filtrirt. Nach Entfernung des Weingeistes hinterbleibt eine spröde gelblichbraune Masse, welche ein rein gelbes Pulver liefert. Das so erhaltene Crocin ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, wenig in absolutem Alkohol, nur spurweise in Aether. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine tiefblaue Lösung, welche nach kurzer Zeit violett, hierauf kirschroth und schliesslich braun wird. Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) giebt gleichfalls zuerst eine tiefblaue Lösung, die jedoch fast momentan wieder verschwindet und in braun übergeht. Salzsäure (spec. Gew. 1.120) giebt eine gelbe Lösung ohne Farbenveränderung.

Bleiessig, Kalkwasser und Barytwasser verursachen bei gewöhnlicher Temperatur in einer wässrigen Crocinlösung keine Fällung, es tritt jedoch eine solche sofort beim Erwärmen ein unter gleichzeitiger Zersetzung des Crocin in Crocetin und Zucker, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man eine Crocinlösung mit Bleiessig versetzt und im Dampfbade erwärmt; filtrirt man von der entstandenen bleihaltigen orangefarbenen Ausscheidung ab, so erhält man in dem kaum gefärbten Filtrate mit Fehling's Lösung eine starke Zuckerreaktion. Hieraus geht nun hervor, dass das von Quadrat sowohl wie von Rochleder und Mayer dargestellte und beschriebene Crocin nicht den unveränderten Farbstoff des Safrans, sondern ein Gemenge desselben mit seinem durch den von ihnen in der Wärme verwendeten Bleiessig entstandenen Spaltungsprodukte, dem Crocetin, darstellen musste. Lösungen der Alkalien bewirken die erwähnte Zersetzung fast augenblicklich, ohne dass hierbei jedoch eine Ausscheidung erfolgt.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Crocins ergab:

	I.	II.	Für $C_{44}H_{70}O_{28}$ berechnet
C	49.91	50.43	50.48 pCt.
H	6.82	6.84	6.68 »
O	—	—	42.83 »
			<hr/> 99.99 pCt.

Die Ursache des wesentlich höheren Kohlenstoffgehaltes des von Quadrat untersuchten Crocins (54.54 pCt.) ist, wie bereits nachgewiesen worden ist, darin zu suchen, dass ihm ein Gemenge von Crocin und Crocetin vorlag, von welchen letzteres Spaltungsprodukt kohlenstoffreicher ist als ersterer Körper.

#### Crocetin.

Behandelt man eine wässrige Crocinlösung in der von Rochleder und Mayer vorgeschriebenen Weise mit Salzsäure im Kohlen säurestrom, so entfärbt sich die Lösung fast vollständig unter Ausscheidung orangefarbener Flocken; ein flüchtiges Zersetzungsprodukt konnte hierbei nicht beobachtet werden. Das so erhaltene, gefällte Spaltungsprodukt des Crocin, Crocetin genannt, giebt nach dem Auswaschen und Trocknen ein hochrothes Pulver, welches nur spurweise in Wasser, leicht jedoch in Alkohol und Aether löslich ist, durch welches Verhalten gegen Lösungsmittel es sich dem Crocin gegenüber charakterisirt. Geringe Zusätze von Alkalien zum Wasser bewirken schnell Lösung des Crocetin in letzterem, welche Lösung eine orangegelbe Farbe besitzt und aus welcher durch Neutralisiren mit Säure das Crocetin wieder in Form orangefarbener Flocken gefällt wird. Die weingeistige Lösung des Crocetin verursacht in wässrigen Lö-

sungen von Bleiacetat, in Kalk- und Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur hochroth gefärbte Ausscheidungen, welche Verbindungen das Crocetin mit Blei, Calcium und Baryum darstellen, jedoch mit wechselnden Mengen von diesen.

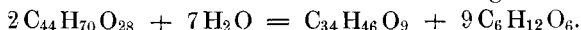
Gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sich das Crocetin wie das Crocin.

Die Untersuchung ergab für die Zusammensetzung des Crocetin:

	I.	II.	Für $C_{34}H_{46}O_9$ berechnet
C	67.91	67.86	68.22 pCt.
H	7.81	7.84	7.69 »
O	—	—	24.08 »
			<hr/> 99.99 pCt.

Zu bemerken ist, dass die Analyse I und II sich hier bei Crocetin, wie auch bei Crocin auf Substanzen von verschiedenen Darstellungschargen beziehen.

Das Crocin spaltet sich sonach bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure in Crocetin und Zucker nach folgender Gleichung:



Nach vorstehender Gleichung geben 100 g Crocin 28.6 g Crocetin. Zwei Bestimmungen des aus gewogenen Crocinmengen erhaltenen Crocetins ergaben 28.8 und 28.9 pCt.

Die weit grösseren Crocetinmengen, welche Rochleder und Mayer erhielten, erklären sich wieder leicht dadurch, dass das von ihnen dargestellte und verwendete Crocin bereits reichliche Mengen von Crocetin enthielt.

#### Crocoese, Safranzucker.

Das nach dem Verfahren von Rochleder und Mayer erhaltene zweite Spaltungsprodukt des Crocin ist ein eigenthümlicher Zucker, der beim Verdunsten über Chlorcalcium rhombische Krystalle liefert, die Lösung derselben schmeckt rein süss und dreht die Polarisations-ebene stark rechts. Als für den Safranzucker charakteristisch ist bereits der Umstand erwähnt worden, dass das Reduktionsvermögen desselben nur halb so gross, wie das der Dextrose sei. Ein von mir angestellter Versuch bestätigte diese Angabe, da 1 g Crocoese in 100 ccm Wasser gelöst 0.877 g Kupfer aus Fehling's Lösung als Oxydul ausschied, während Dextrose unter gleichen Verhältnissen 1.79 g Kupfer ausscheidet.

Die Analyse der Crocoese ergab:

		Für $C_6H_{12}O_6$ berechnet
C	39.70	40.00 pCt.
H	6.92	6.67 »
O	—	53.33 »
		<hr/> 100.00 pCt.

## Picrocrocin, Safranbitter.

Der Bitterstoff des Safran, welcher bisher noch keine Berücksichtigung gefunden hat, wurde in folgender Weise erhalten. Bei längere Zeit fortgesetzter Extraktion des getrockneten Safrans mit reinem Aether im Extraktionsapparate treten allmählich in dem Aetherkölbchen reichliche krystallinische Ausscheidungen auf, dieselben werden durch Filtration von dem Fett und ätherisches Oel enthaltenden Aether befreit, dann nach dem Auswaschen mit reinem Aether mit dem Filter zerrieben, nochmals in den Aetherextraktionsapparat gebracht und wieder längere Zeit in demselben mit Aether behandelt. Es scheiden sich alsdann in dem Aetherkölbchen allmählich schöne farblose Krystalle aus, welche durch Abgiessen von Aether befreit und über Schwefelsäure getrocknet werden. Die so erhaltenen prismatischen Krystalle besitzen einen bitteren, charakteristischen Geschmack, der lange auf der Zunge haften bleibt. Das Safranbitter löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, weniger leicht in Chloroform, wenig in Aether. Die Krystalle schmelzen bei 75° C. unzersetzt zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Die wässrige Lösung bewirkt mit Fehling's Lösung erst in der Wärme eine Abscheidung von Kupferoxydul, unter gleichzeitiger Ausscheidung eines grünflockigen Körpers.

Eine Prüfung auf Stickstoffgehalt des Körpers ergab ein negatives Resultat.

Bleiessig, Kalk- und Barytwasser verursachen auch in der Wärme keine Ausscheidung, es tritt jedoch in letzterem Falle ebenso wie beim Erwärmen der wässrigen Lösung mit Säuren ein intensiver Safrangeruch sowie gleichzeitige Trübung der Flüssigkeit auf, welche Trübung durch fein zertheilte Tröpfchen eines ätherischen Oeles verursacht wird. Nach ruhigem Stehenlassen und Entfernung des ätherischen Oeles gab die Flüssigkeit mit Fehling's Lösung reichlich Oxydul ohne sonstige Ausscheidung.

Das Picrocrocin gehört sonach gleichwie das Crocin in die Klasse der Glucoside.

Die Untersuchung ergab:

	I.	II.	Für $C_{38}H_{66}O_{17}$ berechnet
C	57.12	57.22	57.43 pCt.
H	8.54	8.47	8.31 »
O	—	—	34.25. »
			<hr/> 99.99 pCt.

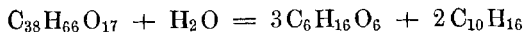
Das bei der Zersetzung des Picrocrocin auftretende ätherische Oel wurde, wie bei dem ätherischen Safranöl angegeben, gesammelt und untersucht. Es ergab:

C	87.72 pCt.
H	12.14 »

Es gehört sonach ebenfalls in die Gruppe der Terpene und ist dasselbe bei seinem charakteristischen Safrangeruche wohl als identisch mit dem im Safran bereits gebildeten ätherischen Oele zu betrachten.

Das zweite Spaltungsprodukt des Picrocrocin besass dieselben Eigenschaften wie die Crocose, besonders das gleiche Reduktionsvermögen, wie diese gegen Fehling's Lösung.

Die Spaltung des Picrocrocin findet sonach nach folgender Gleichung statt:



und bietet einen interessanten Fall der Spaltung eines stoffstofffreien Glucosides in einen Zucker und ein Terpen.

Vorstehende Untersuchungen wurden mit von der Firma Gehe und Co. in . . . . . bezogenen *Crocus electus* Gatin. ausgeführt.

Nürnberg, Laboratorium des Bayerischen Gewerbemuseums.

### 502. B. Tollens: Ueber die Circular-Polarisation des Traubenzuckers (Dextrose) III.

(Eingegangen am 30. Sept.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie mit dem Rohrzucker<sup>1)</sup> und aus denselben Gründen habe ich auch mit der Dextrose meine früheren Untersuchungen<sup>2)</sup> mit Anwendung der seitdem verbesserten Apparate wieder aufgenommen, um zu prüfen, ob auch bei dieser Zuckerart die von mir für concentrirtere Lösungen gefundene Formel der specifischen Drehungen bei sehr verdünnten Lösungen ihre Richtigkeit behält, oder ob, wie von anderer Seite behauptet war, die verdünnten Lösungen eine bedeutend stärkere Zahl für  $(\alpha)D$  besitzen als die 10 procentigen, und es ist mir — was mit den früheren Apparaten nicht möglich gewesen war — mit Hilfe des in meiner letzten Mittheilung beschriebenen grossen Landolt-Laurent'schen Apparates gelungen, die Frage zu entscheiden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, S. 1751.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, S. 487, 1531.