

## Analysenbeispiele.

In 1 ccm einer Lösung	wurden gefunden	Differenz in Prozenten
I. 0.040 g Fructose	0.0403 g Fructose	+0.7%
II. 0.050 g Fructose 0.030 g Glucose 0.020 g Rohrzucker	0.0507 g Fructose	+1.4%
III. 0.070 g Fructose 0.030 g Glucose	0.0710 g Fructose	+1.4%

### 263. Richard Kuhn und Fortunat L'Orsa: Zur Konstitution des Safran-Farbstoffes (Über konjugierte Doppelbindungen, XVIII.<sup>1)</sup> Mitteil.).

[Aus d. Institut f. Chemie am Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg.]

(Eingegangen am 12. Mai 1931.)

Für das zucker-freie Spaltstück des Safran-Farbstoffes, das Crocetin, ist von F. Decker<sup>2)</sup> die Formel  $C_{10}H_{14}O_2$  aufgestellt worden, die später von P. Karrer und H. Salomon<sup>3)</sup> in  $C_{24}H_{28}O_5$  abgeändert wurde. Am Farbstoff der chinesischen Gelbschoten, der mit Crocetin identisch ist, zeigten R. Kuhn, A. Winterstein und W. Wiegand<sup>4)</sup>, daß nur 4 Sauerstoffatome im Molekül enthalten sind, und schlugen die Formel  $C_{19}H_{22}O_4$  vor. P. Karrer und H. Salomon<sup>5)</sup> haben daraufhin die Formel des Crocetins nochmals überprüft und festgestellt, daß die niedriger molekulare Formel  $C_{19}H_{22}O_4$  richtig ist<sup>6)</sup>.

Von den 19 C-Atomen des Crocetins sind 2 für die beiden Carboxylgruppen, 14 für 7 Doppelbindungen vergeben, welche die katalytische Hydrierung anzeigt. Die 3 letzten Kohlenstoffatome gehören nach R. Kuhn, A. Winterstein und L. Karlovitz<sup>7)</sup> Methylgruppen an, da die Oxydation mit alkalischem Permanganat 3 Mole Essigsäure lieferte. Zur Bestimmung C-ständiger Methylgruppen ist dem Permanganat-Verfahren die Oxydation mit Chromsäure überlegen, die für diesen Zweck von uns ausgebaut wurde<sup>8)</sup>. Bei der Oxydation mit alkalischem Permanganat können manche Methylgruppen (Beispiel: Brenztraubensäure) zerstört werden, die bei Anwendung von Chromsäure in guter Ausbeute Essigsäure liefern.

Es war daher wünschenswert, die am Bixin und Crocetin erhaltenen Ergebnisse mit Hilfe des neuen Chromsäure-Verfahrens zu überprüfen. Das Ergebnis ist, daß Bixin wie nach dem Permanganat-Verfahren 4 Mole Essigsäure liefert, daß aber Crocetin nicht 3, sondern ebenfalls 4 Methylgruppen enthält. In Molen ausgedrückt, sind die Essigsäure-Mengen, die

<sup>1)</sup> XVII. Mitteil.: B. 64, 333 [1931].    <sup>2)</sup> Arch. Pharmaz. 252, 139 [1915].

<sup>3)</sup> Helv. chim. Acta 10, 397 [1927], 11, 313 [1928].

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta 11, 716 [1928].    <sup>5)</sup> Helv. chim. Acta 11, 711 [1928].

<sup>6)</sup> vergl. auch P. Karrer u. A. Helfenstein, Helv. chim. Acta 18, 392 [1930].

<sup>7)</sup> Helv. chim. Acta 12, 64 [1929].

<sup>8)</sup> R. Kuhn u. F. L'Orsa, Ztschr. angew. Chem. [1931] (im Druck).

wir aus beiden Farbstoffen erhalten, etwa gleich, wie die Aufstellung folgender Kohlenstoff-Bilanzen zeigt:

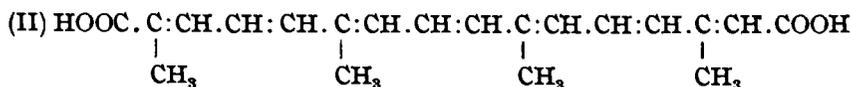
	Mole CO <sub>2</sub>	Mole CH <sub>3</sub> .COOH	C-Atome pro Mol.
Methyl-bixin, C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> .....	19.42	3.28	25.98
Crocetin-dimethylester, C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> ....	14.75	3.53	21.81

Dieser Befund ist mit der Crocetin-Formel C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> nicht zu vereinbaren. Er verlangt die um CH<sub>2</sub> reichere Formel C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> und damit etwas höhere C- und H-Werte, die Hr. H. Roth bei Elementaranalysen neu dargestellter Präparate in der Tat fand. Größere Unterschiede sind im Äquivalentgewicht des Tetradekahydro-crocetins und in der Verseifungszahl seines Dimethylesters zu erwarten. Die von uns dafür gefundenen Werte stimmen ebenfalls sehr gut auf die Crocetin-Formel C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Hr. J. Hengstenberg hatte die Liebenswürdigkeit, eine Molekulargewichts-Bestimmung des Crocetin-dimethylesters auf röntgenographischem Wege auszuführen. Die dabei erhaltliche Genauigkeit von ±2% übertrifft diejenige der osmotischen Methoden und ist im vorliegenden Fall für die Entscheidung über den Mehr- oder Mindergehalt einer Methylgruppe ausreichend. Für Methyl-bixin war von J. Hengstenberg und R. Kuhn<sup>9)</sup> eine röntgenometrische Molekulargewichts-Bestimmung bereits ausgeführt, die dem berechneten Wert 408 auf 1% nahe kam. Die Vermessung des Crocetin-dimethylesters ergab, unter der Annahme, daß wie beim Methyl-bixin 4 Moleküle im Elementarkörper liegen, das Molekulargewicht 356, was mit der neuen Crocetin-Formel ausgezeichnet übereinstimmt.

Berechnet für die Crocetin-Formel	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	Get.
Elementaranalyse des Crocetins.....	C 72.58	C 73.14	C 73.17
	H 7.06	H 7.37	H 7.54
Di-Kaliumsalz <sup>4)</sup> .....	K 20.03	K 19.34	K 19.26
Di-Natriumsalz <sup>4)</sup> .....	Na 12.84	Na 12.36	Na 12.40
Analyse des Crocetin-dimethylesters .....	C 73.64	C 74.12	C 73.98
	H 7.66	H 7.92	H 7.83
Äquivalentgewicht des Perhydro-crocetins .....	164.1	171.1	173.3
Verseifung des Perhydro-dimethylesters.....	356.3	370.3	369.8
Molekulargewicht des Crocetin-dimethylesters ...	342.2	336.2	356

Für das Crocin, den ursprünglichen Safran-Farbstoff, ergibt sich nunmehr die Formel (I) C<sub>18</sub>H<sub>22</sub> { CO.O.C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>11</sub> / CO.O.C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>11</sub>, die sich nach I auflösen läßt, wobei C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>11</sub> je einen Gentiobiose-Rest<sup>10)</sup> bedeutet.

Die Konstitutionsformel des Crocetins, die wir für die wahrscheinlichste halten, wird durch II dargestellt. Crocetin, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, und

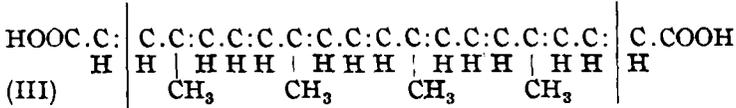


Nor-bixin, C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>, unterscheiden sich danach nicht, wie angenommen war<sup>4)</sup>, um einen dehydrierten Isopren-Rest C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, sondern um 4 Methin-

<sup>9)</sup> Ztschr. Krystallogr. 76, 174 [1930].

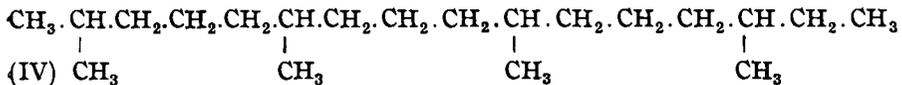
<sup>10)</sup> P. Karrer u. K. Miki, Helv. chim. Acta 12, 985 [1929].

gruppen,  $C_4H_4$ . Die von uns zur Diskussion gestellte Formel des Crocetins läßt sich aus derjenigen des Nor-bixins<sup>11)</sup> (III) ableiten, wenn man sich an beiden Enden der Polyen-Kette je 2 Kohlenstoffatome oxydativ abgebaut denkt.



Das Kohlenstoff-Skelett des Crocetins ist aus 4 Isopren-Resten aufgebaut. Die in II unmittelbar neben einem Carboxyl stehende Methylgruppe ist, wie wir vermuten, beim oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat nicht erfaßt worden, da sie zur Bildung von Brenztraubensäure Anlaß gab, die unter den angewandten Bedingungen fast keine Essigsäure liefert. Ein unmittelbarer Beweis für die Stellung der 4 Methylgruppen im Crocetin bleibt zu erbringen.

Nach dem Vorbilde der Überführung des Bixins in seinen Grund-Kohlenwasserstoff Bixan durch R. Kuhn und L. Ehmman<sup>12)</sup> haben P. Karrer und Th. Golde<sup>13)</sup> aus Crocetin einen gesättigten Kohlenwasserstoff erhalten, dem sie den Namen Crocetan gegeben haben. Das Crocetan besitzt nach dem Ergebnis der vorliegenden Untersuchung die Formel  $C_{20}H_{42}$ <sup>14)</sup>, und es ist, wenn die in II angenommene Verteilung der Methylgruppen richtig ist, mit dem von R. Willstätter und E. W. Mayer<sup>15)</sup> aus Phytol erhaltenen Phytan,  $C_{20}H_{42}$ , dessen Aufbau nach F. G. Fischer<sup>16)</sup> der Formel IV entspricht, konstitutiv identisch.



In sterischer Hinsicht könnten jedoch der aus Phytol und aus Crocetin erhaltene Kohlenwasserstoff differieren, da bei der katalytischen Hydrierung des Farbstoffes 4 Asymmetrie-Zentren auftreten, von denen im Laufe des Abbaues nur 1 verschwindet.

Die vorgenommene Abänderung] der Crocetin-Formel ist nicht groß, aber beachtenswert wegen der neuen Beziehungen, die sich zu anderen Naturprodukten ergeben.

### Beschreibung der Versuche.

Das für die folgenden Versuche verwendete Crocetin war teils aus chinesischen Gelbschoten, teils aus Safran gewonnen. Zur Analyse wurde über den Dimethylester und über das Pyridin-Salz gereinigt und bei 110° (15 mm) getrocknet.

4.208 mg Sbst.: 11.30 mg  $CO_2$ , 2.815 mg  $H_2O$ . — 4.222 mg Sbst.: 11.315 mg  $CO_2$ , 2.87 mg  $H_2O$ .

$C_{20}H_{42}O_4$ . Ber. C 73.14, H 7.37. Gef. C 73.24, 73.10, H 7.48, 7.60.

<sup>11)</sup> R. Kuhn u. A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **11**, 427 [1928].

<sup>12)</sup> *Helv. chim. Acta* **12**, 904 [1929]. <sup>13)</sup> *Helv. chim. Acta* **13**, 707 [1930].

<sup>14)</sup> Auf diese Formel stimmen auch die Analysen von P. Karrer und Th. Golde besser als auf  $C_{18}H_{40}$ . <sup>15)</sup> *B.* **41**, 1475 [1908]. <sup>16)</sup> *A.* **464**, 69 [1928].

Der Crocetin-dimethylester wurde 4-mal aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert und bei Zimmer-Temperatur über Chlorcalcium und Paraffin (15 mm) getrocknet. Schmp. 222.5° (korr.).

4.073 mg Sbst.: 11.05 mg CO<sub>2</sub>, 2.845 mg H<sub>2</sub>O. — 4.157 mg Sbst.: 11.275 mg CO<sub>2</sub>, 2.92 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.12, H 7.92. Gef. C 73.99, 73.97, H 7.81, 7.86.

Die Oxydation mit Chromsäure erfolgte nach „Verfahren B“, das wir in einer gleichzeitig erscheinenden Abhandlung<sup>1)</sup> beschreiben.

0.1506 g Crocetin-dimethylester gaben 0.2744 g CO<sub>2</sub>, 14.92 ccm n/10-Essigsäure und verbrauchten 32.80 ccm n/1-Chromsäure.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.12, H 7.92. Gef. C 73.46, H 7.72.

Die trockene Verbrennung desselben Präparates, das nicht ganz rein war, ergab C 73.72, H 7.80.

0.1320 g Methyl-bixin gaben 0.2762 g CO<sub>2</sub>, 10.62 ccm n/10-Essigsäure und verbrauchten 33.0 ccm n/1-Chromsäure.

C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 76.43, H 7.91. Gef. C 76.35, H 7.94.

0.3346 g Brenztraubensäure wurden mit 300 ccm 0.4-n. Kaliumpermanganat, das n/1-Natriumcarbonat enthielt, oxydiert und gaben 3.60 ccm n/10-Essigsäure (0.09 Mole). — 0.3052 g Brenztraubensäure mit 40 ccm 5-n. Chromsäure + 20 ccm Schwefelsäure oxydiert, gaben 24.9 ccm n/10-Essigsäure (0.72 Mole).

0.405 g Crocetin-dimethylester wurden in 50 ccm Eisessig mit 0.194 g frisch reduzierten Platinoyd hydriert. Es wurden 181.9 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) aufgenommen. 3.036 g Crocetin-dimethylester, in Eisessig aufgeschlämmt und mit 0.461 g Platinoyd hydriert, verbrauchten 1331 ccm H<sub>2</sub> (korr., 0°, 760 mm; pro Stde. 270 ccm; bis gegen Ende linear; erst ganz zuletzt verblässend).

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>. Ber.  $\bar{F}$  7.00. Gef.  $\bar{F}$  7.14, 6.97.

In mehreren Versuchen erstarrte ein Teil des Hydrierungsproduktes krystallinisch und schmolz dann recht scharf bei 27°. Zur Analyse wurde der Perhydro-crocetin-dimethylester unter 0.05 mm (180—185° Luftbad) destilliert.

3.179 mg Sbst.: 8.285 mg CO<sub>2</sub>, 3.22 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.30, H 11.44. Gef. C 71.19, H 11.34.

1.546 g Sbst. verbrauchten nach A. Grün<sup>1)</sup> (9 Stdn. auf dem Dampfbade erhitzt) 83.6 ccm n/10-NaOH.

C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>. Ber. Mol.-Gew. 370.3. Gef. Mol.-Gew. 369.9.

0.217 g Weinsäure-dimethylester, in genau gleicher Weise verseift, verbrauchten 24.4 ccm n/10-NaOH.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. Mol.-Gew. 178.1. Gef. Mol.-Gew. 177.9.

Durch Verseifen des Tetradekahydro-crocetin-dimethylesters und durch katalytische Hydrierung von Crocetin wurde Perhydro-crocetin dargestellt. Es ist nicht ganz leicht gewesen, auf ersterem Wege völlig methoxyl-freie Präparate zu erhalten.

Auf methoxyl-freie Substanz bezogen, fanden wir: 0.2024 g Sbst.: 11.69 ccm n/10-NaOH (Phenol-phthalein, in Äther: Alkohol = 1 : 2). — 0.4484 g Sbst.: 25.82 ccm n/10-NaOH.

C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>. Ber. Äquiv. 171.1. Gef. Äquiv. 173.0, 173.6.

<sup>1)</sup> Analyse der Fette und Wachse, Berlin 1925, Julius Springer.

### Röntgenographische Molekulargewichts-Bestimmung von J. Hengstenberg (Ludwigshafen a. Rh.).

Vom Crocetin-dimethylester wurden Schichtlinien-Aufnahmen um drei aufeinander senkrechte Achsen gemacht. Sie ergaben  $a = 7.51$ ,  $b = 12.64$  und  $c = 21.81$  Å (C senkrecht zur Blättchen-Ebene). Die Dichte wurde in Calciumchlorid-Lösung zu  $d = 1.135$  [g/ccm] bestimmt. Daraus berechnet sich nach der Formel  $M = (a \cdot b \cdot c \cdot d) \cdot 1.65 \cdot Z$ , unter der Annahme  $Z = 4$ , das Molekulargewicht  $M$  zu  $356 \pm 7$ .

### 264. D. Vorländer: Über quartäre Arylsulfonyl-alkylammoniumsalze.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 5. Mai 1931.)

Gemeinsam mit M. Kauffmann<sup>1)</sup> und O. Nolte<sup>2)</sup> hatte ich vor mehr als 20 Jahren nachgewiesen, daß sich Trimethylamin in Gegenwart von Wasser bei  $+5^{\circ}$  bis  $15^{\circ}$  mit Benzol-sulfochlorid, *p*-Toluol-sulfochlorid u. a. verbindet zu einer vordem unbekanntem Art von Salzen quartärer Basen, in denen der Arylsulfonylrest  $Ar \cdot SO_2$  — trotz seiner sogenannten stark „negativen Natur“ die Funktion eines Alkyls in den gewöhnlichen quartären Tetraalkyl-ammoniumverbindungen ausübt: z. B.  $(CH_3)_3(C_6H_5 \cdot SO_2)N \cdot Cl$ . Die starke Base dieses neutral reagierenden Chlorids aus Benzol-sulfonylchlorid und Trimethylamin ist ausgezeichnet durch ein in Wasser sehr schwer lösliches, doppelbrechendes Hexachloroplatinat und durch mehrere andere, eingehend beschriebene, gut kristallisierende und genau analysierte Salze.

Ogleich wir damals feststellten, daß in absol.-alkohol., ätherischer und benzolischer Lösung aus Trimethylamin und Benzol-sulfochlorid — also in Abwesenheit von Wasser — jene neuen quartären Salze nicht entstehen, haben Lauder W. Jones und Herbert F. Whalen<sup>3)</sup> die Reaktion dadurch zu verbessern versucht (wie sie selber sagen), daß wasser-freier Äther an Stelle des Wassers angewendet wurde. Jones und Whalen finden, wie wir, ebenfalls keines der von uns beschriebenen Salze — sie isolieren Tetramethyl-ammoniumsalze — und glauben auf Grund dieser und einiger, nur flüchtig skizzierter Versuche mit wäßrigen Trimethylamin-Lösungen nachgewiesen zu haben, daß unsere neuen quartären Salze wahrscheinlich nicht existieren.

Ich habe nun gemeinsam mit Walther Zeh die früheren Versuche wiederholt und kann die Ergebnisse vollständig aufrechterhalten. Ich gebe hier nochmals eine Vorschrift zur Darstellung des Hexachloroplatinats der quartären Benzolsulfonyl-trimethyl-ammoniumbase, dessen Krystalle sich unter dem Polarisations-Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols von den etwa vorhandenen Chloroplatinaten des Ammoniums, Trimethyl-ammoniums, Tetramethyl-ammoniums und Trimethyl-äthyl-ammoniums durch ihre starke optische Anisotropie, ferner von den Chloroplatinaten des Monomethyl-, Dimethyl- und Äthyl-dimethyl-ammoniums durch ihre außerordentlich geringe Löslichkeit in kaltem Wasser scharf unterscheiden lassen. Auch die früheren Angaben über die Schmelzpunkte des Chloroplatinats, des Chloraurats und des Chlorids wurden bestätigt.

<sup>1)</sup> B. 43, 2735 [1910].

<sup>2)</sup> B. 46, 3212 [1913].

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1343 [1925]; C. 1925, II 1914.