

### 39. Richard Kuhn und Alfred Winterstein: Über einen lichtempfindlichen Carotin-Farbstoff aus Safran.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]  
(Eingegangen am 21. Dezember 1932.)

Durch Einwirkung von verd. Natronlauge auf einen frisch bereiteten methylalkohol. Safran-Extrakt<sup>1)</sup> erhielten wir, neben dem bekannten Crocetin-dimethylester,  $C_{22}H_{28}O_4$  (Schmp. 222<sup>0</sup>), einen neuen Carotin-Farbstoff vom Schmp. 141<sup>0</sup>. Nach Elementar-Analyse und Methoxyl-Bestimmung kommt ihm ebenfalls die Formel  $C_{22}H_{28}O_4$  zu<sup>2)</sup>. Die isomeren Crocetin-ester unterscheiden sich, außer durch den Schmp. ( $\Delta = 80^0$ ), durch die Farbe der Krystalle, die Lage der Absorptionsbanden ihrer Lösungen, durch die Krystallform und Löslichkeit.

Crocetin-dimethylester vom Schmp. 141<sup>0</sup>: Rechteckige, langgestreckte Täfelchen, Farbe des Präparats ähnlich derjenigen des Azafrins, in der Farbskala der Diphenyl-polyene zwischen Hexaen und Heptaen. Krystalle unter dem Mikroskop rein gelb. 1 Tl. in 5900 Tln. Methanol von 20<sup>0</sup> löslich. Schwerpunkte der Absorptionsbanden in Benzin (70–80<sup>0</sup>): 445, 422 m $\mu$ , in Chloroform: 458, 432.5 m $\mu$ .

Crocetin-dimethylester vom Schmp. 222<sup>0</sup>: Sechseckige Blättchen, in der Farbskala der Diphenyl-polyene dem Heptaen am nächsten. Krystalle unter dem Mikroskop orangefarben. 1 Tl. in 10000 Tln. Methanol von 20<sup>0</sup>, also 17-mal schwerer löslich. Schwerpunkte der Absorptionsbanden in Benzin (70–80<sup>0</sup>): 450.5, 424.5 m $\mu$ , in Chloroform: 463, 434.5 m $\mu$ .

Der niedriger schmelzende Farbstoff ist auch in Äther bedeutend leichter löslich, wodurch die Isolierung gelang. Die auffallendste Eigenschaft des neuen Carotinoid-carbonsäure-esters ist die Leichtigkeit, mit der er sich unter den verschiedensten Bedingungen in den stabilen Crocetin-dimethylester vom Schmp. 222<sup>0</sup> umlagert:

1. Durch längeres Erhitzen auf den Schmp. (141<sup>0</sup>): Läßt man die Schmelze im Röhrchen erkalten, so krystallisieren teilweise die orangefarbenen 6-eckigen Blättchen oder Wetzsteine des hochschmelzenden Crocetin-dimethylesters aus. Bei erneutem Erhitzen schmilzt die Substanz scharf bei 220–221<sup>0</sup>. — 2. Durch Jod: Versetzt man eine konzentrierte Benzin-Lösung mit einer Spur Jod, so krystallisiert beim Erwärmen in ganz kurzer Zeit Crocetin-dimethylester vom Schmp. 222<sup>0</sup> aus. Diese Probe hat bei der präparativen Darstellung des Farbstoffes wertvolle Dienste geleistet. — 3. Über die Dihydro-Verbindung: Der neue Farbstoff wird durch Zinkstaub in Pyridin unter Zusatz von etwas Eisessig<sup>3)</sup> zu einer schwefelgelben Dihydro-Verbindung reduziert, die mit Dihydro-crocetin-dimethylester<sup>4)</sup> (Schmp. 95<sup>0</sup>) keine Schmelzpunkts-Erniedrigung gibt. Auf Zusatz von etwas Natriumhydroxyd zur Pyridin-Lösung der Dihydro-Verbindung<sup>5)</sup> trat die charakteristische, tief grün-blaue Farbe auf, die beim Schütteln mit Luft nach orange umschlag unter Bildung des hochschmelzenden Crocetin-dimethylesters. — 4. Durch Licht: Mißt man die Absorptionsbanden des

<sup>1)</sup> P. Karrer u. A. Helfenstein, *Helv. chim. Acta* **13**, 392 [1930].

<sup>2)</sup> R. Kuhn u. F. L'Orsa, *B.* **64**, 1732 [1931].

<sup>3)</sup> R. Kuhn u. A. Winterstein, *B.* **65**, 646 [1932].

<sup>4)</sup> P. Karrer u. A. Helfenstein, *Helv. chim. Acta* **13**, 397 [1930].

<sup>5)</sup> R. Kuhn, J. P. Drumm, M. Hoffer u. E. F. Möller, *B.* **65**, 1785 [1932].

neuen Farbstoffes am Gittermeßspektroskop, so beobachtet man, daß die Banden in kurzer Zeit nach längeren Wellenlängen rücken, bis sie die Lage der Absorptionsbanden des bekannten Crocetin-dimethylesters erreicht haben.

Die photochemische Umlagerung erfolgt in verschiedenen Lösungsmitteln (Benzin, Chloroform, Pyridin, Schwefelkohlenstoff). Wirksam ist vor allem blaues und violettes Licht, also die Spektralgegend, in der die beiden langwelligsten Absorptionsbanden des Farbstoffes liegen (400—500 m $\mu$ ). Rotes Licht ist unwirksam, wie vergleichende Messungen mit und ohne Kupferoxyd-Ammoniak-Filter zeigen. Der Anteil an ultraviolettem Licht der verwendeten Lichtquelle ist für den Effekt nicht maßgebend, da er nach Zwischenschaltung eines Diphenyl-hexatrien-Filters, das von 415 m $\mu$  an kein Licht mehr durchläßt, bestehen bleibt. Unter diesen Bedingungen ist in Hexan-Lösung die zweite Absorptionsbande nicht mehr zu sehen. Es genügt offenbar, mit der Frequenz der langwelligsten Bande anzuregen.

Für die folgenden Beobachtungen diente eine kleine Kino-Lampe (Nitra-Osram), die mit 9 Volt und 3.9 Ampère brannte. Sie befand sich in 35 cm Entfernung von der Farbstoff-Lösung, die in einer 2-mm-Cuvette vor dem Spalt des Spektroskops (Löwe-Schumm, C. Zeiss) stand. Zwischen Lichtquelle und Farbstoff-Lösung war eine 8-mm-Cuvette mit Kupferoxyd-Ammoniak (0.25% Cu) und eine 8-mm-Cuvette mit einer gesättigten Lösung von Diphenyl-hexatrien in Xylol eingeschaltet. Eine zweite gleichartige Anordnung gestattete, das Absorptionsspektrum des stabilen Crocetin-dimethylesters unmittelbar unter dasjenige des labilen zu projizieren. In allen untersuchten Lösungsmitteln stimmten die Absorptionsbanden nach erfolgter Umlagerung überein. Die folgenden Zahlen geben die Schwerpunkte der Absorptionsbanden in m $\mu$  in ihrer Abhängigkeit von der Zeit an. Die für  $\infty$  angegebenen Werte bedeuten die Kontrollablesungen für den stabilen Ester.

Zeit Min.	Benzin (70—80°)	Chloro- form	Py- ridin	Schwefel- kohlenstoff			
0.5—1.0	445.8	458.6	432.4	462.0 434.5	471.0 —		
2	446.7	459.4	433.0	464.7	— 473.0	444	
4	447.5	461.0	433.5	465.0	—	473.8	444.5
7	448.2	461.5	434	465.5	—	475.1	445
10	449.0	462.0	434.8	466.0	437	475.5	446.5
15	450.0	462.8	—	466.6	—	476.2	447
20	450.5	—	434.8	467.0	—	477.0	448
30	450.8	463.7	435	468.0	439	477.8	448.5
40	450.7	464.1	435.8	468.6	—	478.2	448.8
60	450.8	464.2	436.0	469.0	440.5	478.5	449.1
$\infty$	450.8	464.2	436.2	469.2	441.0	478.7	449.2

Unter den eingehaltenen Bedingungen beträgt die Halbwerts-Zeit der Licht-Reaktion  $6 \pm 2$  Min., kaum abhängig vom angewandten Lösungsmittel. Die größte Unsicherheit besteht im Extrapolieren der Anfangswerte, da die ersten Ablesungen hinsichtlich der Zeit wenig genau sind. In Versuchen mit dem stabilen Ester konnte keine Änderung der Absorptionsbanden bei Belichtung festgestellt werden. Das photochemische Gleichgewicht scheint somit ganz auf Seiten der höher-schmelzenden Verbindung zu liegen. Bei der licht-elektrischen Photometrie, zu der sehr viel schwächere Intensitäten angewandt werden, scheint keine erhebliche Umlagerung stattzufinden. Aus vergleichenden Messungen der beiden Crocetin-dimethyl-

ester in Hexan, die wir Hrn. K. W. Hausser verdanken, führen wir die Lagen ( $m\mu$ ) und die molaren Extinktions-Koeffizienten ( $\epsilon_{\max}$ ) für die Maxima der vier langwelligsten Absorptionsbanden an:

	Ester vom Schmp. 141°:		Ester vom Schmp. 222°:	
	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
I	442	$216 \times 10^3$	445.5	$258 \times 10^3$
II	416	$236 \times 10^3$	420	$240 \times 10^3$
III	393	$144 \times 10^3$	400	$158 \times 10^3$
IV	(372)	$(66 \times 10^3)$	(376)	$(82 \times 10^3)$

Das Verhältnis der Absorptionskurven spricht in Übereinstimmung mit allen bereits angeführten Erfahrungen dafür, daß niedrigschmelzender und hochschmelzender Crocetin-dimethylester zueinander in demselben Verhältnis stehen wie Bixin und  $\beta$ -Bixin<sup>6)</sup>, daß also *cis-trans*-Isomere vorliegen. Der neue Farbstoff aus Safran ist danach wie der bekannte<sup>6)</sup> als Dimethyl-ester einer 1.5.10.14-Tetramethyl-tetradecaheptaen-dicarbonsäure zu formulieren, wobei die Lage und Zahl der *cis*-ständigen Doppelbindungen vorerst unbekannt bleibt.

In der Reihe des Bixins sind *cis-trans*-Umlagerungen durch Jod<sup>7)</sup> und über die Dihydro-Verbindungen<sup>8)</sup> in gleicher Weise wie in der Crocetinreihe möglich. Durch Erhitzen auf den Schmp. lagern sich aber Bixin und Methylbixin nicht um. Charakteristisch für das niedrigschmelzende Crocetin ist besonders die überaus leicht stattfindende Umlagerung durch verhältnismäßig geringe Intensitäten von sichtbarem Licht, denn Methylbixin ist unter gleichen optischen Bedingungen stabil und wird auch im direkten Sonnenlicht (3 Stdn., sehr verdünnte Lösung in Schwefelkohlenstoff) praktisch nicht verändert.

Die bisher bekannte Form des Azafrins<sup>9)</sup> dürfte eine *trans*-Verbindung sein. Wir haben nämlich Azafrin-methylester (Schmp. 192–193<sup>0</sup>) aus seinem Jod-Additionsprodukt nach Schmp. und Absorptionsspektrum unverändert zurückerhalten. Auch eine photochemische Verschiebung der Banden wurde nicht beobachtet.

Gegen ultraviolettes Licht scheinen auch andere Carotin-Farbstoffe empfindlich zu sein<sup>10)</sup>, aber keiner der bisher isolierten spricht auf so geringe Intensitäten sichtbaren Lichts an, wie der hier beschriebene.

Der von uns verarbeitete Safran (1 kg) hat 17.5 g hochschmelzenden und 0.3 g reinen niedrigschmelzenden Crocetin-dimethylester geliefert. Bei der Verarbeitung sind noch viele Umstände unberücksichtigt geblieben, die eine Erhöhung der Ausbeute erwarten lassen. Die außerordentliche Empfindlichkeit des neuen Farbstoffes fiel erst in den letzten Stadien der Reinigung auf. Es ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die Narben des

<sup>6)</sup> P. Karrer, F. Benz, R. Morf, H. Raudnitz, M. Stoll u. T. Takahashi, *Helv. chim. Acta* **15**, 1218, 1399 [1932].

<sup>7)</sup> P. Karrer, A. Helfenstein, R. Widmer u. Th. B. van Itallie, *Helv. chim. Acta* **12**, 741 [1929]; R. Kuhn u. A. Winterstein, a. a. O. 3.

<sup>8)</sup> R. Kuhn u. J. P. Drumm, *B.* **65**, 1458 [1932].

<sup>9)</sup> R. Kuhn, A. Winterstein u. H. Roth, *B.* **64**, 333 [1931].

<sup>10)</sup> F. P. Bowden u. C. P. Snow, *Nature* **129**, 720 [1932]. Über Umlagerungen durch Licht in der Reihe der Diphenyl-polyene vergl. die Diplomarbeit von W. Ernst, *Eidgen. Techn. Hochschule Zürich*, 1927.

Safrans, wenn sie in ganz frischem Zustand unter Vermeidung von Licht, Hitze und Katalysatoren aufgearbeitet werden, wesentlich mehr *cis*-Farbstoff liefern. Vielleicht findet schon an der lebenden Pflanze eine photochemische Umlagerung des Farbstoff-glucosides statt, wenn sich die Blüten öffnen.

Besonders wichtig wird es sein, zu prüfen, ob auch andere Carotin-Farbstoffe, insbesondere die Vorstufen des A-Vitamins, ursprünglich von den Pflanzen als labile, geometrisch Isomere der bekannten Verbindungen gebildet werden.

#### Nomenklatur der Carotinoid-carbonsäuren.

Im Einvernehmen mit Hrn. P. Karrer schlagen wir vor, die bisher üblichen Bezeichnungen  $\alpha$ - und  $\beta$ - sowohl in der Bixin-Reihe<sup>11)</sup> wie in der Crocetin-Reihe<sup>12)</sup> fallen zu lassen. Diese Präfixe sind in beiden Reihen für verschiedene Zwecke herangezogen worden, als noch nichts über die wechselseitigen Beziehungen bekannt war. Wollte man heute die Crocetine nach dem Vorbild der Bixine benennen, so würde z. B. das bisherige  $\alpha$ -Crocetin den Namen  $\beta$ -Crocetin erhalten.

Die folgende Nomenklatur vermeidet solche Schwierigkeiten und benutzt Bezeichnungen, die auch sonst zur Unterscheidung geometrisch isomerer Verbindungen verwendet werden. Die Bezeichnung I und II entspricht dem Vorschlag des neuen Handbuchs der Stereochemie von K. Freudenberg<sup>13)</sup>. Die Präfixe stabil und labil, beziehungsweise höherschmelzend und niedrigerschmelzend entsprechen dem Gebrauch im Handbuch der organischen Chemie von Beilstein.

Bisheriger Name	Schmp. (korr.)	geometr. Form <sup>14)</sup>	Freudenberg, Stereochemie	Beilstein, Hb. d. organ. Chem.
$\beta$ -Bixin <sup>15)</sup> . . . . .	220 <sup>0</sup>	<i>trans</i>	Bixin I	stabil, höherschm. Bixin
Bixin . . . . .	196 <sup>0</sup>	<i>cis</i>	Bixin II	labil, niedrigerschm. Bixin
$\alpha$ -Crocetin . . . . .	285 <sup>0</sup>	<i>trans</i>	Crocetin I	stabil, höherschm. Crocetin
Neuer Farbstoff. . . . .	141 <sup>0</sup>	<i>cis</i>	Crocetin-II-dimethylester	labil, niedrigerschm. Crocetin-dimethylester
$\beta$ -Crocetin . . . . .	218 <sup>0</sup>	<i>trans</i>	Crocetin-I-monomethylester	stabil, höherschm. Crocetin-monomethylester
$\gamma$ -Crocetin . . . . .	221 <sup>0</sup>	<i>trans</i>	Crocetin-I-dimethylester	stabil, höherschm. Crocetin-dimethylester

Bei den Dihydro-Verbindungen ist eine nähere Bezeichnung unnötig, da *cis*- und *trans*-Farbstoffe identische Produkte liefern.

#### Beschreibung der Versuche.

1 kg Safran (Ernte 1932) wurde in der Kugelmühle fein pulverisiert und in einem Extraktionsapparat mit Petroläther und hierauf mit Äther von Lipoiden und Pikro-crocin weitgehend befreit. Zur Gewinnung des

<sup>11)</sup> J. Herzig u. F. Faltis, A. **431**, 40 [1923].

<sup>12)</sup> P. Karrer u. H. Salomon, Helv. chim. Acta **10**, 397 [1927].

<sup>13)</sup> 5. Lfg., S. 721ff., Wien 1932, A. Wassermann, Physikal. Eigenschaften u. Konfigurat. geometrisch-isomer. Äthylenkörper; vergl. auch R. Kuhn u. M. Hoffer, B. **65**, 651 [1932], u. zw. S. 654f., sowie F. G. Fischer u. K. Löwenberg, A. **494**, 263 [1932] betreffend die Nomenklatur der *cis-trans*-isomeren Dehydro-geraniumsäuren.

<sup>14)</sup> Nach Analogie-Betrachtungen, nicht sicher erwiesen.

<sup>15)</sup> Auch Iso-bixin benannt, Helv. chim. Acta **12**, 741 [1929].

Crocins wurde auf 2 großen Nutschen mit warmem 80-proz. Methanol extrahiert. Der etwa 2,5 l betragende Extrakt wurde mit 200 ccm *n*-Natronlauge versetzt und über Nacht stehen gelassen. Nun wurde mit 3 l Äther versetzt, kurz durchgeschüttelt und etwa 3 l Wasser zugefügt. Die untere Schicht wurde nochmals mit 3 l Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Äther-Lösungen gut mit Wasser ausgewaschen. Der dabei ausfallende stabile Crocetin-dimethylester wurde zur Methanol-Fraktion gegeben, welcher nach Ansäuern mit Salzsäure durch Chloroform der Farbstoff entzogen wurde.

Die orangegelb gefärbte ätherische Lösung wurde auf 2 l eingengt und über Nacht über Natriumsulfat stehen gelassen, wobei eine kleine Menge Farbstoff ausfiel. Nach nahezu vollständigem Abdampfen des Äthers wurde mit etwa 300 ccm Petroläther (30–50<sup>0</sup>) versetzt und von einer kleinen Menge eines Niederschlages abfiltriert. Nach einigem Stehen krystallisierten, neben etwas stabilem Crocetin-dimethylester, 150 mg labiler Ester aus. Zur weiteren Reinigung des labilen Crocetin-dimethylesters krystallisierten wir mehrmals aus Benzin (70–80<sup>0</sup>), sowie aus Methanol um. Bei diesem Produkte stieg der Schmp. durch den Reinigungsprozeß nur um wenige Grade, nämlich von 137<sup>0</sup> (unscharf) auf 141–142<sup>0</sup>. Bei Anwesenheit größerer Mengen *trans*-Crocetin-dimethylester erfolgt Sintern bei etwa 135<sup>0</sup>, das Produkt schmilzt aber erst bei 220<sup>0</sup> vollständig.

3.766 mg Sbst. (1 Stde. bei 80<sup>0</sup> im Hochvakuum getrockn.): 10.2 mg CO<sub>2</sub>, 2.68 mg H<sub>2</sub>O. — 3.885 mg Sbst.: 10.57 mg CO<sub>2</sub>, 2.77 mg H<sub>2</sub>O. — 4.290 mg Sbst.: 5.45 mg AgJ.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.12, H 7.92, OCH<sub>3</sub> 17.41.  
Gef. „ 74.23, 74.20, „ 7.96, 7.98, „ 16.79.

Die petrolätherische Mutterlauge dieser ersten Fraktion wurde auf dem Dampfbade in einer großen Krystallisierschale abgedampft, die zähflüssige rote Masse blieb einige Tage im diffusen Licht stehen. Dabei krystallisierten 250 mg stabiler *trans*-Crocetin-dimethylester aus. Die Tatsache, daß sich nach Abtrennen von labilem Farbstoff aus den Mutterlauge immer wieder stabiler ausschied, erschwerte die Reinigung außerordentlich. Zweckmäßig wird man keine höhersiedende Lösungsmittel als Äther und Petroläther (30–50<sup>0</sup>) für die Anreicherung des Farbstoffs verwenden und nur für die letzte Reinigungs-Operation Methanol anwenden. Als 10 mg Farbstoff in 10 ccm Benzin 2 Stdn. unter Rückfluß vor einem nordseitigen Fenster zum Sieden erhitzt wurden, hatte sich etwa die Hälfte in den höherschmelzenden umgelagert<sup>16)</sup>.

Trotz der verhältnismäßig großen Menge Äther, mit welcher anfänglich ausgeschüttelt worden war, ließen sich aus dem Chloroform-Extrakt noch weitere 350 mg roher *trans*-Crocetin-dimethylester isolieren. Die Chloroform-Lösung wurde auf 250 ccm eingengt, mit 750 ccm siedendem Methanol versetzt, nach 5 Min. konnten 11.5 g stabiler Crocetin-dimethylester abgenutzt werden. Beim Stehen über Nacht waren weitere 2 g ausgefallen. Die Chloroform-Methanol-Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingengt und im Vakuum zur Trockne gebracht. Der braunrot gefärbte Rückstand wurde in wenig heißem Pyridin aufgenommen, nach

<sup>16)</sup> Im krystallisierten Zustand ist der Farbstoff gegen Licht recht beständig. Im vollen Sonnenlicht (36 Stdn., Davos, Dezember) hatten sich maximal 15 % umgelagert. Hrn. E. Winterstein danken wir aufrichtig für die Ausführung einer Reihe von Belichtungs-Versuchen.

Stehen über Nacht waren weitere 3 g *trans*-Crocetin-dimethylester ausgefallen. Aus der Pyridin-Mutterlauge wurden durch Versetzen mit etwas Wasser noch etwa 2 g weniger reiner Farbstoff ausgefällt. Die verbleibende Pyridin-Lösung wurde mit 300 ccm Äther versetzt, das Pyridin durch Waschen mit Säure und Wasser vollständig entfernt, der Äther auf ein kleines Volumen eingengt und durch Zusatz von warmem Benzin eine große Menge roter Harze ausgefällt, in welchen kein labiler Farbstoff mehr enthalten war. Die weiteren Operationen waren sehr umständlich, im Prinzip wurde in der Weise gearbeitet, daß die *cis*-Farbstoff-Fractionen abwechselnd mit Benzin, Methanol und Äther behandelt wurden, wobei noch stabiler Farbstoff, sowie harzige Substanzen ungelöst blieben. Einen wertvollen Test bei den Reinigungs-Operationen bot die Umlagerung des *cis*-Crocetin-dimethylesters in Benzin mit Jod, der leicht erkennen läßt, wieviel labiler Farbstoff in einer Lösung enthalten ist. Wir schätzen unter Berücksichtigung nachträglich erkannter Fehlerquellen, daß aus 1 kg des verwendeten Safrans etwa 1 g niederschmelzender Crocetin-dimethylester erhältlich gewesen wäre.

Eine weitere Probe Safran wurde in einer Charge von 50 g ohne Vorbehandlung mit Petroläther und Äther in der Weise aufgearbeitet, daß die methylalkohol. Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser 3-mal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt wurde. In diesem Falle fand sich der gesamte labile Farbstoff in der ätherischen Lösung. Es wurde in ähnlicher Weise, wie oben angegeben, aufgearbeitet, wobei 20 mg *cis*-Crocetin-dimethylester erhalten wurden.

Eine Spaltung des Crocins mit Ammoniak lieferte keine besseren Ausbeuten an labilem Farbstoff als die Lauge-Spaltung; ob durch eine noch mildere Spaltungsmethode (enzymatisch) oder durch Säure-Spaltung mehr *cis*-Verbindung aus dem Glucosid entsteht, soll noch untersucht werden.

Dihydro-Verbindung: 10 mg *cis*-Crocetin-dimethylester wurden in 1 ccm Pyridin gelöst, mit etwas Zinkstaub und 2 Tropfen Eisessig versetzt. Die Lösung entfärbte sich nach wenigen Sekunden, die Dihydro-Verbindung wurde in Petroläther übergeführt, das Pyridin durch Waschen mit Säure vollständig entfernt und die petrolätherische Lösung auf 0.5 ccm eingengt. Nach kurzem Stehen in der Kälte krystallisierte die Dihydro-Verbindung aus. Schmp. 93—94°, Misch-Schmp. mit der Dihydro-Verbindung aus *trans*-Crocetin-dimethylester 95°.

Verseifung des *cis*-Crocetin-dimethylesters: 10 mg Farbstoff wurden mit 3 ccm 5-proz. alkohol. Kalilauge auf dem Wasserbade verseift. Beim Ansäuern mit Essigsäure fiel die freie Säure aus. Löslichkeit und spektroskopischer Befund ließen auf die Anwesenheit von *cis*-Crocetin schließen, der Schmp. lag jedoch bei 285°, also an derselben Stelle wie derjenige des *trans*-Crocetins.

---