

147. Richard Kuhn und Yu Wang: Synthese des Tetradecacetyl-crocins und verwandter Verbindungen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Medizin, Forschung, Heidelberg, Institut f. Chemie.]
(Eingegangen am 21. März 1939.)

Die Erkenntnis, daß Crocin eine biologisch ungeheuer wirksame Substanz ist¹⁾, hat den Wunsch geweckt, Farbstoffe dieser Art künstlich darzustellen.

Als einfachstes Modell für diglucosidartige Ester von methylierten Polyen-dicarbonensäuren kam dasjenige der Mesaconsäure in Betracht. Durch Umsetzung des Di-silbersalzes der Mesaconsäure mit α -Acetobromglucose in Pyridin erhielten wir in guter Ausbeute eine Mesaconoyl-bis-[2.3.4.6-tetracetyl-*d*-glucose] (I) in farblosen Nadeln vom Schmp. 198°, die dem Drehungsvermögen nach ($[\alpha]_{\text{D}}^{25}$: -20.5°, Chloroform) vermutlich der doppelte β -*d*-Glucose-ester ist. In dem unscharf um 166° schmelzenden Rohprodukt ist die Anwesenheit stereoisomerer Glucoside nicht ausgeschlossen.

Versuche zur Abspaltung der Acetylgruppen unter Schonung der gleichfalls esterartigen Bindung der Mesaconsäure an 2 Mol. *d*-Glucose sind im vorliegenden Falle noch nicht geglückt. Bei Anwendung von Ammoniak in absol. Alkohol bildete sich, auch unter sehr gelinden Bedingungen, glatt Mesaconsäurediamid (Schmp. 176–177°). Mit Natriummethylat nach G. Zemplén wurde reine *d*-Glucose erhalten.

Aus dem Di-silbersalz des *trans*-Crocetins ließ sich durch Einwirkung von α -Acetobromglucose in Pyridin unter Ausschluß von Licht der *trans*-Crocetin-bis-[2.3.4.6-tetracetyl- β -*d*-glucose-ester] (II) gewinnen, der schön ausgebildete orangefarbene Stäbchen vom Schmp. 180–181° darstellt. In diesem Falle führte die Abspaltung der Acetylc mit Ammoniak in absol. Alkohol, allerdings nur in schlechter Ausbeute, zum freien *trans*-Crocetin-bis- β -*d*-glucose-ester, dessen Absorptionsbanden (Tafel II) in allen geprüften Lösungsmitteln mit denjenigen des natürlichen Crocins übereinstimmten und das sich wie dieses in Methanol durch etwas Natronlauge zu *trans*-Crocetin-dimethylester umestern ließ.

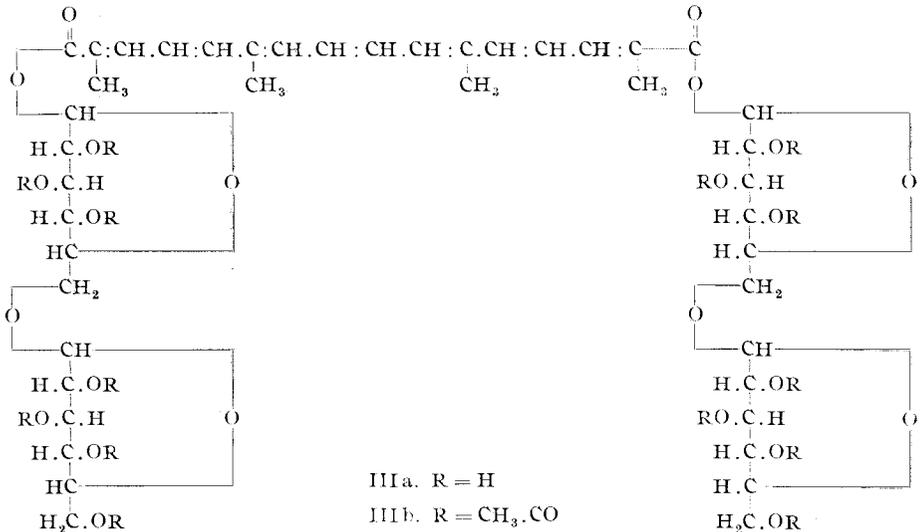
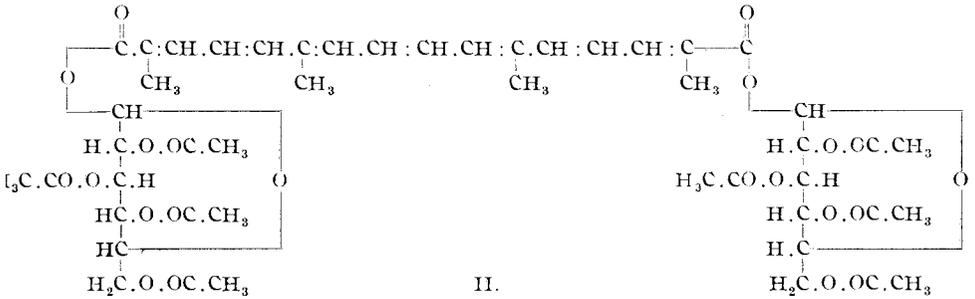
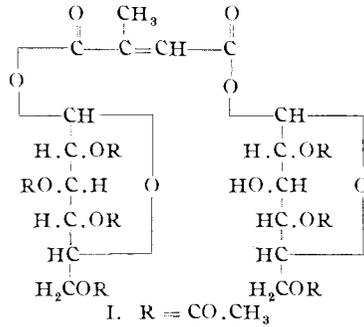
Im Crocin (IIIa) aus Safran ist nach P. Karrer und K. Miki²⁾ das Crocetin beiderseitig mit Gentiobiose verestert. Mit Hilfe von Essigsäureanhydrid in Pyridin gelang es uns, den Naturfarbstoff zu peracetylieren und die Tetradecacetyl-Verbindung in ziegelroten, stark doppelbrechenden Krystallen vom Schmp. 188–189° zu gewinnen. Aus *trans*-Crocetin-di-silbersalz und α -Acetobrom-gentiobiose in Pyridin erhielten wir einen *trans*-Crocetin-bis-[2.3.4,2'.3'.4'.6'-heptacetyl-gentiobiose-ester] (IIIb), der gleichfalls bei 188–189° schmolz und im Gemisch mit der Acetylverbindung des natürlichen Farbstoffs keine Erniedrigung des Schmp. zeigte. Das Drehungsvermögen in Chloroform, für die rote Cd-Linie bestimmt, betrug für das *synthetische* Tetra-decacetyl-crocin [α_{D}^{25} : -56°, während für das *natürliche* unter denselben Bedingungen [α_{D}^{25} : -55° abgelesen wurde.

¹⁾ R. Kuhn, F. Moewus u. D. Jerchel, B. 71, 1541 [1938]; F. Moewus, Jahrb. f. wiss. Botanik LXXXVI, 753 [1938].

²⁾ Helv. chim. Acta 12, 985 [1929].

Auch nach Krystallform, Löslichkeit und Absorptionsspektrum (Tafel I) in verschiedenen Lösungsmitteln sind beide Präparate identisch.

Für den sterischen Bau des Crocins folgt aus Drehungsvermögen (Tafel III) und Synthese mit hoher Wahrscheinlichkeit, daß beide Gentiobiosereste mit dem Crocetin als Ester β -glucosidisch verknüpft sind. Auffallend stark ist das optische Drehungsvermögen, das wir für Crocin fanden: $[\alpha]_{\text{Ca}}^{25} = -1760^{\circ}$ (Wasser).



Beschreibung der Versuche.

Mesaconoyl-bis-[2.3.4.6-tetracetyl- β -*d*-glucose]: 3.2 g Mesaconsäure werden in 50 ccm absol. Äthanol gelöst und unter Rühren langsam in eine Lösung von 2.5 g Natriumhydroxyd in 85 ccm absol. Äthanol gegossen. Das Di-natriumsalz der Mesaconsäure fällt aus. Es wird abgesaugt, mit absol. Äthanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 3.8 g (87% d. Th.).

3.8 g Di-natriumsalz werden in 150 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird unter Rühren langsam in eine Lösung von 9 g Silbernitrat in 150 ccm Wasser gegossen. Das ausfallende Disilbersalz der Mesaconsäure³⁾ wird abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausb. 7.5 g (theor.).

7.018 mg Sbst. (getr. bei 61° im Vak.): 4.372 mg Ag.

$C_5H_4O_4Ag_2$ (343.8). Ber. Ag 62.76. Gef. Ag 62.30.

a) 1 g getrocknetes Di-silbersalz der Mesaconsäure wird mit 10 ccm über Bariumoxyd getrocknetem Pyridin im Dunkeln einige Min. unter Rückfluß gekocht und mit 5 ccm einer Pyridin-Lösung von 2.4 g trockner α -Acetobromglucose versetzt. Die Mischung wird 1 Stde. weiter im Dunkeln unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf dem Dampfbade erwärmt. Beim Erkalten wird die schwarze Reaktionsmischung mit 300 ccm Äther versetzt. Die ausfallenden Silber- und Pyridin-salze werden abfiltriert, und das braune Filtrat im Vak. auf dem Wasserbade bis zu einem Harz eingengt. Die letzte Spur von Pyridin kann man mit Zusatz von Methanol im Vak. verjagen. Beim Aufkochen mit Methanol krystallisiert das Produkt in schönen Nadeln. Schmp. 166° (unscharf). Ausb. 0.8 g (50% d. Th.). Man reinigt das Produkt durch Umkrystallisieren aus Methanol oder Äthanol oder durch Umfällen aus Essigester-Lösung mit Äthanol. Das reine Mesaconsäure-bis-acetylglucosid schmilzt bei 197.8° (korr.).

3.755 mg Sbst. (getr. bei 61° im Hochvak.): 6.91 mg CO_2 , 1.78 mg H_2O . — 3.537 mg Sbst. (getr. bei 61° im Hochvak.) verbr. 3.55 ccm n_{100} -NaOH (alkal. Verseifung).

$C_{33}H_{40}O_{22}$ (788.3). Ber. C 50.23, H 5.11, CH_3CO 43.66. Gef. C 50.19, H 5.30, CH_3CO 43.18.

c = 17.2 mg in 2 ccm Chloroform (1 % Alkohol enthaltend), $l = 1$ dm, α_D^{25} : -0.18° ($\pm 0.03^\circ$). $[\alpha]_D^{25}$: -20.5° ($\pm 3^\circ$).

b) 1 g Di-silbersalz der Mesaconsäure und 2.4 g α -Acetobromglucose werden in einer braunen Flasche mit 25 ccm über Bariumoxyd getrocknetem Pyridin bei Raumtemperatur 20 Stdn. geschüttelt. Die Reaktionsmischung wird mit 400 ccm Äther versetzt und das ausfallende Silber- und Pyridinium-salz abfiltriert. Das Filtrat wird im Vak. eingengt und der Rückstand aus 50 ccm Methanol krystallisiert. Schmp. 191—192°. Ausb. 550 mg. Das so erhaltene Rohprodukt ist viel reiner als das nach a) hergestellte.

Verseifen mit alkoholischem Ammoniak: 3.5 g Mesaconoyl-bis-[2.3.4.6-tetracetyl- β -*d*-glucose] werden in 150 ccm einer gesätt. Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Äthanol (dargestellt nach Lund⁴⁾) unter Ausschluß von Feuchtigkeit aufgelöst. Man leitet noch 2 Stdn. einen Strom von Ammoniakgas durch und läßt dann 2 Stdn. stehen. Die Reaktionslösung wird schließlich im Vak. bei 30—40° eingengt, und der harzige Rückstand 6-mal mit 10 ccm Essigester aufgekocht, um die noch vorhandenen Acetyl-Verbindungen zu entfernen. Der unlösliche Anteil wird beim Erkalten hart und spröde. Er wird in 1 ccm Wasser unter Erwärmen aufgelöst und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Das verseifte Produkt krystallisiert

³⁾ L. Pebal, A. 78, 139 [1851]. ⁴⁾ H. Lund, B. 64, 210 [1931]; 67, 435 [1934].

in verfilzten kleinen Prismen, die abgenutscht und mit einigen Tropfen wasserfreiem Äthanol gewaschen werden. Schneeweiße Krystalle vom Schmp. 176—177°. Ausb. 109 mg. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Isopropylalkohol schmilzt das Produkt bei 176—177° (unkorr.). Nach Strecker⁵⁾ schmilzt Mesaconsäure-diamid bei 176.5°.

4.419, 3.914 mg Sbst. (getr. bei 80° im Hochvak.): 7.66, 6.79 mg CO₂, 2.49, 2.27 mg H₂O. — 3.847, 2.284 mg Sbst. (getr. bei 80° im Hochvak.): 0.714, 0.429 ccm N (27°, 748 mm, 22°, 749 mm).

C₅H₈O₂N₂ (128.1). Ber. C 46.81, H 6.29, N 21.86. Gef. C 47.27, H 6.30, N 21.06.
Gef. „ 47.30, „ 6.49, „ 21.42.

Die Bestimmung nach Zerewitinoff zeigte nur 1 aktives H-Atom an.

5.085 mg Sbst. (getr. bei 80° im Hochvak.): 0.97 ccm CH₄ (0°, 760 mm).

Ber. CH₄ für 1 H-Atom 0.175 ccm/mg. Gef. CH₄ für 1 H-Atom 0.191 ccm/mg.

Verseifen nach G. Zemplén⁶⁾: 2.6 g Mesaconsäure-bis-acetylglucose-ester werden in 12 ccm nach Lund⁴⁾ dargestelltem, wasserfreiem Methanol mit 0.2 ccm einer 1-proz. methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat geschüttelt, bis alles in Lösung geht. Dann wird das Reaktionsgemisch 3 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Schließlich gibt man 3 Tropfen Eisessig zu und verjagt das Lösungsmittel im Vak. bei 30—40°. Das hinterbleibende Harz wird mehrmals mit siedendem Essigester aufgeköcht. Der unlösliche Anteil wird dann in 1 ccm Wasser gelöst und mit absol. Äthanol bis zur Trübung versetzt. Beim Stehenlassen im Eisschrank krystallisiert das Verseifungsprodukt aus. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 80-proz. Äthanol schmelzen die Nadeln bei 144° (korr.) nach Sintern bei 82°. Der Mischschmp. mit Glucose liegt bei 145° ohne Depression.

1.260 mg Sbst. (getr. bei 61° im Hochvak.): 1.86 mg CO₂, 0.82 mg H₂O.

C₆H₁₂O₆ (180.1). Ber. C 39.98, H 6.72. Gef. C 40.26, H 7.28.

Tetradecacetyl-crocin: 0.3 g Crocin werden mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid und 30 ccm Pyridin 6 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wird mit viel Petroläther versetzt, worauf ein braunes Öl ausfällt. Die Mischung wird wieder über Nacht stehen gelassen und dann die überstehende, klare Lösung abgegossen. Das ölige Produkt wird durch Kochen mit Methanol in Lösung gebracht. Die beim Erkalten gallertartig ausfallenden Krystalle werden abgenutscht. Sie werden in 200 ccm Methanol aufgelöst und durch eine Aluminiumoxyd-Säule (4 × 10 cm) gesaugt. Das Chromatogramm wird mit Methanol entwickelt, wobei das Tetradecacetyl-crocin unbehindert hindurchläuft. Man sieht ganz oben an der Säule eine schmale orangefarbene Zone und darunter ein breites hellgelbes Band.

Die obere orangefarbene Zone wird weder durch Chloroform noch durch Essigester oder Pyridin eluiert, wohl aber durch Eisessig. Das Eisessig-Eluat wird in eine gesätt. Lösung von Natriumbicarbonat gegossen und mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformschicht mehrmalig mit Natriumbicarbonat-Lösung und dann mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vak. eingengt. Es fiel nur eine winzige Menge von Farbstoff an, auf dessen weitere Aufarbeitung verzichtet wurde. In Chloroform-Lösung zeigt der Farbstoff zwei Absorptionsmaxima bei 470.3 und 440.6 m μ .

⁵⁾ O. Strecker, B. **15**, 1641 [1885].

⁶⁾ G. Zemplén, A. Gerecs u. I. Hadacsy, B. **69**, 1828 [1936].

Die durchlaufende Flüssigkeit wird im Vak. auf dem Wasserbad eingengt. Das dunkelrote Harz wird aus Methanol oder aus Essigester durch Versetzen mit Äthanol umkrystallisiert. Tetradecacetyl-crocin krystallisiert gallertartig. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen die ziegelroten Krystalle Kreuze. Das nach 10-maliger Umkrystallisation erhaltene reinste Acetylprodukt (15 mg) schmolz bei 188—189° (korr.). Tafel I stellt die Absorptionsmaxima des Tetradecacetyl-crocins in verschiedenen Lösungsmitteln dar.

3.805 mg Sbst. (getr. bei 61° im Hochvak.): 7.68 mg CO₂, 1.38 mg H₂O.
C₇₂H₉₂O₃₈ (1565). Ber. C 55.22, H 5.93. Gef. C 55.05, H 5.82.

Acetyl-Bestimmungen nach dem alkalischen Verfahren gaben zu hohe und nach dem sauren Verfahren zu tiefe Werte.

3.565, 3.530 mg Sbst. (getr. bei 61° im Vak.) wurden mit methanolischer Lauge verseift: 3.41, 3.40 ccm n/100-NaOH wurden verbraucht.

Ber. CH₃.CO 38.49. Gef. CH₃.CO 41.15, 41.44.

3.450 mg Sbst. (getr. bei 61° im Vak.) wurden 2 Stdn. mit Toluolsulfonsäure verseift: 2.80 ccm n/100-NaOH wurden verbraucht. Gef. CH₃.CO 34.92.

c = 0.0099 g in 3 ccm Chloroform (1 % Alkohol enthaltend), l = 1 dm, α_{D²⁰}: -0.17° (± 0.03°). [α]_{D²⁰}: -54.5° (± 9.0°).

trans-Crocetin-di-natriumsalz: 3 g Crocin werden in 100 ccm Wasser mit 60 ccm 2-n. Natronlauge in Stickstoffatmosphäre 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Natriumsalz abzentrifugiert. Das Salz wird in 140 ccm Dioxan-Wasser (3 : 4) unter Kochen gelöst und von ungelösten Substanzen abfiltriert. Das kalte Filtrat wird mit 80 ccm Dioxan versetzt, worauf das Crocetin-di-natriumsalz in schimmernden, goldenen Plättchen auskrystallisiert.

3.900 mg Sbst. (getr. bei 61° i. V.; mit V₂O₅ verbrannt): 9.125 mg CO₂, 2.15 mg H₂O.
— 8.748 mg Sbst. (getr. 100° im Hochvak.): 3.320 mg Na₂SO₄.

C₂₀H₂₂O₄Na₂ (372.2). Ber. C 64.49, H 5.96, Na 12.36. Gef. C 63.81, H 6.17, Na 12.29.

trans-Crocetin-di-silbersalz: 0.7 g *trans*-Crocetin-di-natriumsalz werden in 400 ccm Wasser aufgelöst und langsam unter Rühren in 400 ccm einer wäßrigen Lösung von 1.4 g Silbernitrat eingegossen. Der ausfallende Niederschlag wird abzentrifugiert, 2-mal mit Wasser, einmal mit absol. Äthanol und einmal mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

2.734, 6.788 mg Sbst. (getr. bei 61° im Hochvak.): 1.063, 2.643 mg Ag.

C₂₀H₂₂O₄Ag₂ (541.9). Ber. Ag 39.82. Gef. Ag 38.88, 38.94.

trans-Crocetin-bis-[2.3.4.6-tetracetyl-β-D-glucose-ester]: Man kocht im Dunkeln eine Suspension von 0.25 g trockenem Crocetin-Silbersalz in 80 ccm trockenem Pyridin 5 Min. unter Rückfluß, setzt die weinrote Lösung mit einer Lösung von 0.4 g trockner α-Acetobromglucose in 10 ccm trockenem Pyridin um und erwärmt die Mischung im Dunkeln noch 1 Stde. weiter auf dem Dampfbad. Nach dem Erkalten gibt man 400 ccm Äther zu, filtriert die ausfallenden Silber- und Pyridiniumsalze ab und engt das Filtrat im Vak. bei 30—40° ein. Man kocht das rote harzige Produkt mit Essigester auf, filtriert von ungelösten Substanzen ab und engt das Filtrat wieder im Vak. ein. Der Rückstand wird in 200 ccm Methanol aufgelöst und durch eine Aluminiumoxyd-Säule gesaugt. Die Chromatogramme werden mit viel Methanol gewaschen, wobei Crocetin und acetylierter mono-glucose-ester, die als Nebenprodukte entstanden sind, durch ihre starke Adsorbierbarkeit entfernt werden. Der *trans*-Crocetin-bis-[2.3.4.6-tetracetyl-β-D-

glucose-ester] wird aus Methanol an Aluminiumoxyd nicht adsorbiert, er läuft durch. Die durchlaufende Flüssigkeit wird eingengt. Das so gewonnene Rohprodukt (0.35 g) kann durch Umkrystallisieren aus Methanol oder durch Umfällen aus Essigester mit Äthanol gereinigt werden. Schöne orange-farbene Nadeln vom Schmp. 180.2—181°⁷⁾. Die Absorptionsmaxima des reinen Präparats (40 mg) stimmen mit denen von Tetradecacetyl-crocin gut überein (Tafel I).

5.695, 5.378 mg Subst. (getr. bei 100° im Hochvak.): 12.125, 11.460 mg CO₂, 3.090, 2.955 mg H₂O.

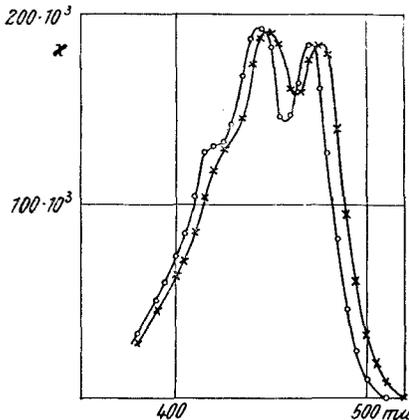
C₄₈H₆₀O₂₂ (988.5). Ber. C 58.27, H 6.12. Gef. C 58.07, 58.11, H 6.07, 6.15.

c = 10.1 mg in 3 ccm Chloroform (1 % Alkohol enthaltend), l = 1 dm, α_D²⁰: —0.20° (± 0.02°). [α]_D²⁰: —59° (± 6.0°).

Tafel I. Absorptionsmaxima der acetylierten Crocetin-Zucker-ester in verschiedenen Lösungsmitteln in mμ*).

Lösungs- mittel	Tetradecacetyl- crocin			<i>trans</i> -Crocetin-bis- [2.3.4.6-tetracetyl-β- d-glucose-ester]			<i>trans</i> -Crocetin-bis- 2.3.4, 2'.3'.4'.6'- [hept- acetyl-β-gentio- biose-ester]		
	λ _{max} I	λ _{max} II	λ _{max} III	λ _{max} I	λ _{max} II	λ _{max} III	λ _{max} I	λ _{max} II	λ _{max} III
Pyridin ..	481.1	449.1	421.6	481.8	449.8	422.3	481.4	449.7	423.0
Chloroform	477.0	446.3	419.8	477.0	446.2	419.7	477.2	446.5	420.9
Methanol .	464.5	436.7		464.1	435.3		464.3	436.0	
Eisessig ..	467.4	438.4		467.0	437.5		467.5	438.4	

*) Die Messungen sind mit Hilfe eines Kupferoxydammoniak-Filters ausgeführt worden.



○—○ Crocin in Pyridin
×—× *trans*-Crocetin-bis-[2.3.4.6-tetracetyl-β-d-glucose-ester] in Pyridin.

Ordinaten: $x = \frac{2.30}{c \times d} \log_{10} \frac{I_0}{I}$ (d in cm, c in Mol/Liter). Abscissen: Wellenlängen in mμ.

10 mg *trans*-Crocetin-bis-[2.3.4.6-tetracetyl-β-d-glucose-ester] wurden in 50 ccm einer gesätt. Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Äthanol (dargestellt nach Lund)⁴⁾ suspendiert und unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch Einleiten eines Stromes von Ammoniakgas 2 Stdn. bei Raumtemperatur verseift. Der harzige rote Rückstand wurde 3-mal mit 10 ccm Essigester aufgekocht und die Lösung abgossen. Der unlösliche Anteil reichte nicht für Krystallisationsversuche. Er war zum großen Teil in Wasser löslich und zeigte in verschiedenen Lösungsmitteln dieselben Absorptionsmaxima wie das in der Natur vorkommende Crocin (Tafel II).

⁷⁾ Mischschmp. mit Tetradecacetyl-crocin (188—189°): 174°.

Tafel II. Absorptionsmaxima von Crocetin und Derivaten in verschiedenen Lösungsmitteln in μ .

Lösungs- mittel	Crocetin			<i>trans</i> - Crocetin- di- β - <i>d</i> - glucose-ester		<i>trans</i> - Crocetin- natriumsalz		<i>trans</i> -Crocetin		
	λ_{\max} I	λ_{\max} II	λ_{\max} III	λ_{\max} I	λ_{\max} II	λ_{\max} I	λ_{\max} II	λ_{\max} I	λ_{\max} II	λ_{\max} III
Pyridin	475.2	443.4	416.9	473.9	442.4			464**)	436	411
Methanol	460.5*)	432.9		458.7	429.4	443.0	417.3			
Eisessig	463.9	435.2		462.1	432.9					
Wasser	473.6	440.0				449.4	422.7			
Chloroform								463**)	435.5	

*) In konz. Methanol-Lösung liegen die Maxima etwas langwelliger: 462.9, 432.1 μ (vergl. R. Kuhn u. A. Winterstein, B. **67**, 351 [1934]).

) R. Kuhn u. H. Roth, B. **64, 333 [1931].

Tafel III. Spezifische Drehung der Glucose- und Gentiobiose-ester.

Substanz	Lösungs- mittel	Konzentrat. % (Vol.)	Lichtwellen- länge in μ	t ° C	$[\alpha]$
Mesaconoyl-bis-[2.3.4.6-tetracetyl- β - <i>d</i> -glucose]	Chloroform	0.860	D	22	$-20.5^{\circ} \pm 3.1^{\circ}$
<i>trans</i> -Crocetin-bis-[2.3.4.6-tetracetyl- β - <i>d</i> -glucose-ester]		0.337	643.8	21	$-59.4^{\circ} \pm 5.9^{\circ}$
<i>trans</i> -Crocetin-bis-[2.3.4, 2'.3'.4'.6'-heptacetyl- β -gentiobiose-ester]	„	0.540	643.8	22.5	$-55.6^{\circ} \pm 12.9^{\circ}$
Tetradecacetylrocetin	„	0.330	643.8	22.5	$-54.5^{\circ} \pm 9.0^{\circ}$
Crocetin	Wasser	0.106	643.8	21	$-1760^{\circ} \pm 40^{\circ}$

trans-Crocetin-bis-[2.3.4, 2'.3'.4'.6'-heptacetyl- β -gentiobiose-ester]: 0.4 g *trans*-Crocetin-disilbersalz werden im Dunkeln mit 100 cm über Bariumoxyd getrocknetem Pyridin 5 Min. unter Rückfluß aufgeköcht, mit einer Lösung von 1.2 g α -Acetobromgentiobiose⁸⁾ in 50 cm trockenem Pyridin umgesetzt und noch 1 Stde. weiter unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf dem Dampfbade erwärmt. Die Mischung wird nach dem Erkalten mit 1.5 l Äther versetzt und das ausfallende Produkt abfiltriert. Das Filtrat wird im Vak. bei 30–40° eingengt, der harzige Rückstand mit Essigester aufgeköcht und von dem unlöslichen Anteil abfiltriert. Nach dem Einengen des Filtrats im Vak. bei niedriger Temperatur wird das Produkt in 250 cm aufgelöst und abfiltriert. Die Methanol-Lösung wird an einer Aluminiumoxyd-Säule (4 × 8 cm) chromatographiert und mit Methanol entwickelt. Eine orange-farbene Zone (7 mm) bildet sich ganz oben und direkt darunter eine breite, hellgelbe Zone. Der *trans*-Crocetin-bis-[2.3.4, 2'.3'.4'.6'-heptacetyl- β -gentiobiose-ester] läuft hindurch. Beim Einengen der durchlaufenden

⁸⁾ D. H. Brauns, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 3170 [1927].

Flüssigkeit im Vak. fällt er krystallin aus. Die Krystalle sind nicht besonders gut ausgebildet und sehen zwischen gekreuzten Nicols genau so aus, wie die des Tetradecacetyl-crocins. Ausb. 200 mg. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol schmilzt das Produkt bei 188—189°. Eine Mischung mit Tetradecacetyl-crocin zeigt keine Depression im Schmelzpunkt. Die Absorptionsmaxima in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tafel I wiedergegeben. Sie sind identisch mit denen des Tetradecacetyl-crocins.

4.060 mg Sbst. (getr. bei 100° i. Hochvak.): 8.185 mg CO₂, 2.210 mg H₂O.
C₇₂H₉₂O₃₈ (1565). Ber. C 55.22, H 5.93. Gef. C 54.98, H 6.09.

Die spezif. Drehung dieses synthetischen Produktes ist innerhalb der Fehlergrenze dieselbe wie die des Tetradecacetyl-crocins.

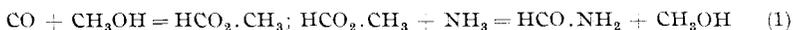
$c = 0.0162$ g in 3 ccm Chloroform (1 % Alkohol enthaltend), $l = 1$ dm, $\alpha_{D}^{22.5} = -0.30^{\circ}$ (± 0.07). $[\alpha]_{D}^{22.5} = -55.6^{\circ}$ ($\pm 12.9^{\circ}$).

Der Chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt, haben wir für die Darstellung und Überlassung von Crocin zu danken.

148. Terje Enkvist: Organische Katalysatoren für die Abspaltung von Kohlenoxyd aus Formamid*).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Helsinki (Helsingfors), Finnland.]
(Eingegangen am 20. März 1939.)

Formamid wird technisch u. a. durch Vereinigung von Ammoniak und Kohlenoxyd in Gegenwart eines Alkohols, besonders von Methanol, und geringer Mengen Alkali oder Alkoholat dargestellt¹⁾. Der Alkohol spielt hier die Rolle eines organischen Katalysators, da er nach Gleich. 1 immer neu gebildet wird:



Andere organische Katalysatoren für die betreffende Reaktion sind meines Wissens nicht geprüft worden. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, neue organische Katalysatoren für die Synthese des Formamids aus Kohlenoxyd und Ammoniak zu finden. Weil zu erwarten ist, daß dieselben Katalysatoren sowohl die Synthese als auch die Spaltung des Formamids beschleunigen, sind, da die Spaltung leichter zu beobachten ist, bis jetzt nur Beschleuniger für die Abspaltung von Kohlenoxyd aus Formamid gesucht worden, in der Hoffnung, daß diese sich später auch als geeignete Katalysatoren für die Synthese erweisen werden.

Methodik: Ein abgemessenes Volumen (0.20 ccm, 0.0046 Mol) Formamid wurde mit abgewogenen Mengen verschiedener Zusatzstoffe eine bestimmte Zeit (meistens 30 Min.) in einem langsamen Strom von trockenem, luftfreiem Kohlendioxyd bei konstanter Temperatur ($\pm 0.2^{\circ}$) gehalten, sodann das dabei entwickelte Kohlenoxyd vollständig abgetrieben und im Azoto-

*) Die vorliegende Arbeit verdankt ihren Ursprung Gedanken und Vorversuchen von W. Langenbeck und ist von mir im Universitätslaborat. in Greifswald begonnen und in Helsingfors, unter teilweiser Mitwirkung von Hrn. Stud. Paaavo Tikkanen, fortgesetzt worden.

¹⁾ Roessler u. Hasslacher, Chemical Co, Amer. Pat. 1787483 (C. 1931 I, 1825); Bad. Anilin- u. Soda-Fabr., Amer. Pat. 1567312 (C. 1926 II, 3005).