

## 160. Richard Kuhn, Hans Herloff Inhoffen, Heinz A. Staab und Walter Otting: Vergleich des *cis*-Crocecin-dimethylesters aus Safran mit 8.8'-*cis*-Crocecin-dimethylester

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie, und dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]

(Eingegangen am 23. Juni 1953)

Nach Schmelzpunkt und Mischprobe, Röntgendiagrammen, Absorptionsspektren im Sichtbaren, Ultraviolett und Ultrarot sind die in der Überschrift genannten beiden *cis*-Ester nicht identisch.

Die Synthese des 8.8'-*cis*-Crocecin-dimethylesters durch H. H. Inhoffen, O. Isler, G. v. d. Bey, G. Raspé, P. Zeller und R. Ahrens<sup>1)</sup> gab Veranlassung, den synthetischen Ester mit dem 1932 von R. Kuhn und A. Winterstein<sup>2)</sup> aus Safran isolierten *cis*-Crocecin-dimethylester zu vergleichen.

Neben *trans*-Crocecin-dimethylester wurden damals durch Einwirkung von verd. Natronlauge auf frisch bereitete methylalkoholische Extrakte aus spanischem Safran (Manzanares-Gebiet) mehrere Gramme dieser *cis*-Verbindung erhalten. Es zeigte sich später, daß nicht alle Safran-Arten in gleicher Weise zur Gewinnung des *cis*-Crocecin-dimethylesters geeignet sind. Möglicherweise spielen dabei örtliche Besonderheiten der angebauten Sorten, des Klimas und Bodens, der Aufarbeitung der Handelsware (z. B. Trocknung im Sonnenlicht) u. a. eine Rolle, welche die Umlagerung der labilen, lichtempfindlichen *cis*-Verbindung in den stabilen *trans*-Ester begünstigen.

Der *cis*-Crocecin-dimethylester aus Safran stand bei allen Untersuchungen von R. Kuhn, F. Moewus und Mitarbeitern<sup>3,4)</sup> zur Verfügung, und er diente auch jetzt zu einem Vergleich mit dem in Braunschweig erhaltenen synthetischen Produkt.

1.) Schmelzpunkte: Der *cis*-Crocecin-dimethylester aus Safran (im Hochvakuum eingeschmolzen und mit schwarzem Papier umwickelt im Schrank aufbewahrt) schmilzt heute wie vor 21 Jahren bei 140–141°, der synthetische 8.8'-*cis*-Crocecin-dimethylester bei 146°. Der Schmelzpunkt einer



*trans*-Crocecin-dimethylester

8.8'-*cis*-Crocecin-dimethylester (synthet.)

*cis*-Crocecin-dimethylester (aus Safran)

Abbild. 1. Debye-Scherrer-Diagramme

Mischprobe lag bei 117°. Die drei Schmelzen erstarrten wieder etwa 5–8° oberhalb des Schmelzpunktes zu roten kristallinen Massen, die alle erst beim Schmelzpunkt des *trans*-Crocecin-dimethylesters (221–222°) erneut schmolzen.

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 580, 7 [1953].

<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 209 [1933].

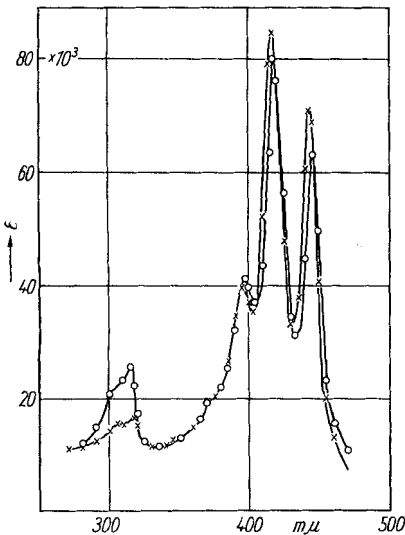
<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1541 [1938].

<sup>4)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1702 [1939].

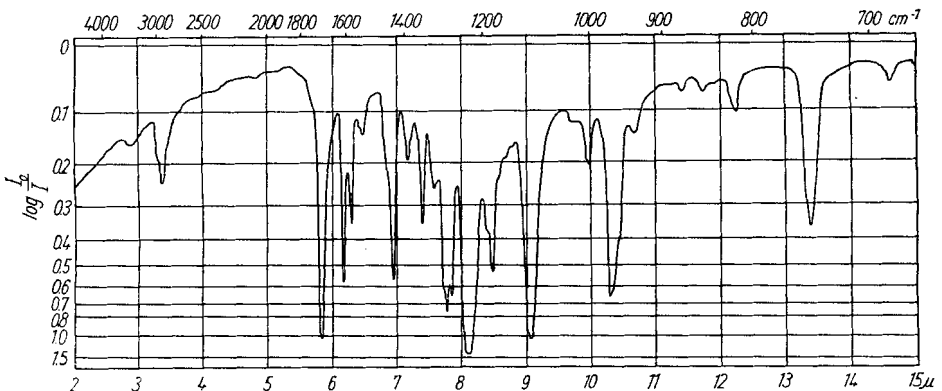
2.) Debye-Scherrer-Diagramme: Die Nichtidentität der beiden *cis*-Crocetin-dimethylester ergibt sich auch aus den Debye-Scherrer-Diagrammen, die in der Abbild. 1 (s. S. 965) für die beiden *cis*-Verbindungen und für den *trans*-Crocetin-dimethylester dargestellt sind.

3.) Absorptionsspektren im Sichtbaren und Ultraviolett: Die Spektren der beiden *cis*-Verbindungen sind sehr ähnlich. In Ergänzung früherer Angaben<sup>2)</sup>, bei denen nur die langwelligeren Absorptionsbanden berücksichtigt wurden, hat auch der *cis*-Crocetin-dimethylester aus Safran einen „*cis*-peak“, der allerdings nicht so hoch ist wie bei dem synthetischen *cis*-Ester. Für die beiden langwelligsten Banden ist die Extinktion des natürlichen Esters höher als die des synthetischen. Die in Petroläther (Sdp. 60 bis 70°) gemessenen Spektren zeigt die Abbild. 2.

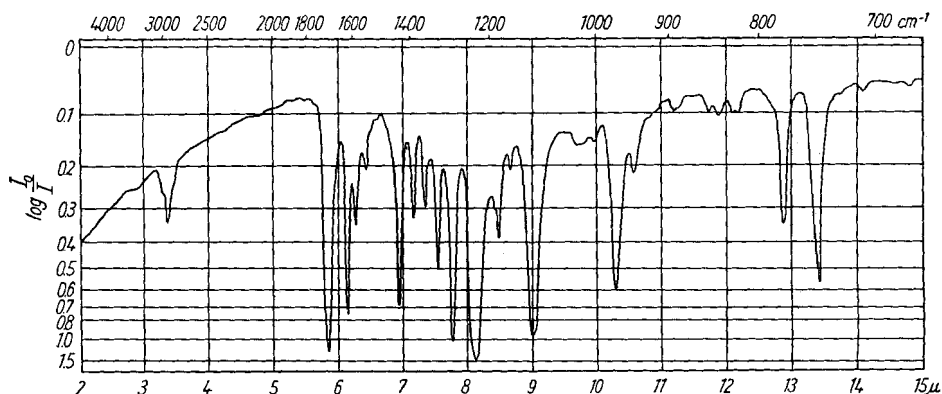
4.) Ultrarot-Spektren: Die Ultrarot-Spektren der beiden *cis*-Verbindungen zeigen – wie es bei Verschiedenheit der Molekular-Symmetrie zu erwarten ist – deutliche Unterschiede (Abbild. 3 und 4). Beim synthetischen *cis*-Crocetin-dimethylester läßt sich durch die zentrale *cis*-Doppelbindung eine Spiegelebene legen.



Abbild. 2. Lichtabsorption von synthet. *cis*-Crocetin-dimethylester o-o-o, und von *cis*-Crocetin-dimethylester aus Safran x-x-x



Abbild. 3. UR-Spektrum von *cis*-Crocetin-dimethylester (aus Safran)



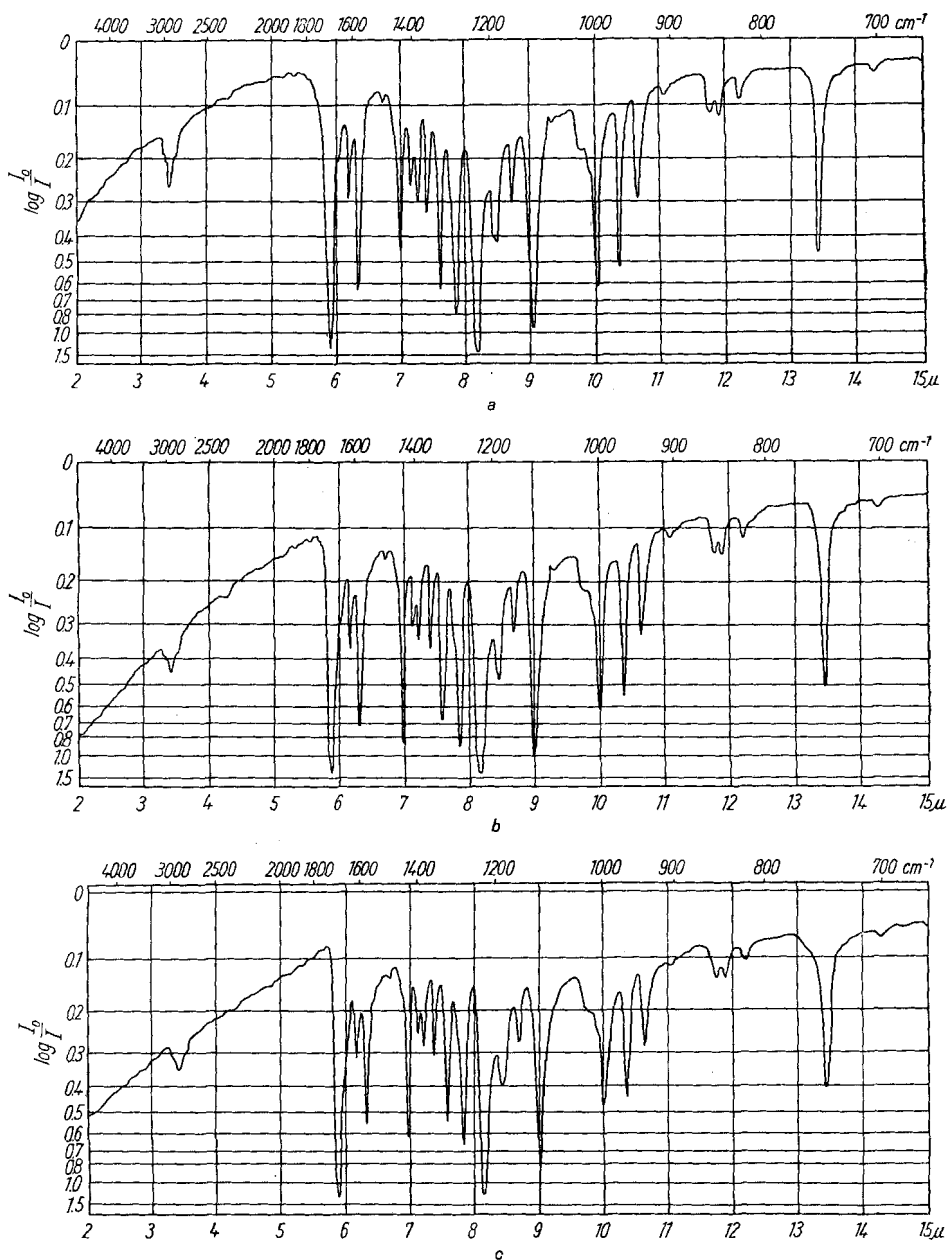
Abbild. 4. UR-Spektrum von 8.8'-*cis*-Crocetin-dimethylester (synthet.)

Diese Symmetrie fehlt beim *cis*-Crocetin-dimethylester aus Safran. Im Spektrum sind hier einige Banden verdoppelt oder verdreifacht. Dafür erscheint beim synthetischen Ester eine scharfe Bande bei 12.88  $\mu$ , die vermut-

lich die *cis*-Bande der Gruppierung  $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \end{array}$  ist. Da sie in dem Ester aus Safran fehlt, ist damit zu rechnen, daß hier Doppelbindungen mit *cis*-Konfiguration nicht nur nicht in 8.8' – sondern auch nicht in 4.5- bzw. 4'.5'-Stellungen vorkommen. Es kommen vor allem die 6.7- bzw. 6'.7'-Stellung in Betracht.

5.) Thermische Umlagerung in Kaliumbromid: Zur Messung im Perkin-Elmer-Gerät wurden jeweils rd. 1.3 mg Substanz mit 300 mg Kaliumbromid feinst verrieben und unter etwa 8000 atm zu einer Scheibe gepreßt. Nach Aufnahme der Spektren wurden die Metallrahmen mit den Preßscheiben 1 Stde. im Trockenschrank auf 160° erhitzt. Bei der erneuten Aufnahme der Spektren zeigte es sich, daß die ursprünglich verschiedenen Substanzen nun ein in allen Einzelheiten völlig gleiches Spektrum gaben, das mit dem UR-Spektrum des *trans*-Crocetin-dimethylesters identisch ist (Abbild. 5 s. S. 968).

6.) Halbwertszeit der photochemischen Umlagerung: Eine Messung der Halbwertszeit der photochemischen Umlagerung zu *trans*-Crocetin-dimethylester, die bei der Verbindung aus Safran von R. Kuhn und A. Winterstein<sup>2)</sup> mit Hilfe des Loewe-Schumm-Spektroskops zu  $6 \pm 2$  Min. bestimmt wurde, konnte bei der synthetischen Verbindung nicht durchgeführt werden, da sie um 3  $\mu$  langwelliger absorbiert und dadurch ihr Bandenschwerpunkt mit dem der *trans*-Verbindung fast zusammenfällt. In Benzin (Sdp. 70–80°) war für den natürlichen Ester  $\lambda_{\text{max}}^1 = 444.5 \mu$ , für den synthetischen  $\lambda_{\text{max}}^1 = 447.5 \mu$ . Beim *cis*-Ester aus Safran sah man wie vor 21 Jahren die langwellige Bande während der Messungen wandern. Beim synthetischen Ester war das nicht der Fall. Bei diesem erfolgt eine gleich rasche Licht-Umlagerung zu *trans*-Crocetin-dimethylester erst, wenn man noch Jod zugibt.



Abbild. 5. UR-Spektren von *trans*-Crocetin-dimethylester  
 a) umgelagert aus *cis*-Crocetin-dimethylester (aus Safran)  
 b) umgelagert aus synthet. 8,8'-*cis*-Crocetin-dimethylester  
 c) natürl. *trans*-Crocetin-dimethylester (aus Safran)