

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

76. Jahrg. Nr. 8. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 751—846 — 4. August.

---

## 115. Hans Brockmann und Hermann Junge: Die Konstitution des Dracorhodins, eines neuen Farbstoffes aus dem „Drachenblut“.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie u. Biochemie d. Reichsuniversität Posen.]  
(Eingegangen am 29. Mai 1943.)

Vor einigen Jahren wurde aus dem „Drachenblut“ der rote, optisch aktive Farbstoff Dracorubin<sup>1)</sup> isoliert, der gleichzeitig auch von G. Hesse<sup>2)</sup> dargestellt worden ist. Die Gewinnung des Farbstoffes erfolgt am einfachsten über das Pikrat, das sich aus dem Methanolextrakt des Ausgangsmaterials nach Zusatz von Pikrinsäure abscheidet. Behandelt man die Pikratfällung mit alkoholischer Lauge, so löst sie sich zunächst auf, und nach kurzer Zeit fällt das Dracorubin als roter krystalliner Niederschlag aus. Auffällig bei dieser Reaktion war die im Verhältnis zur eingesetzten Pikratmenge geringe Ausbeute an Farbstoff und die tief braunrote Farbe der vom Dracorubin abfiltrierten Lösung; denn reines Dracorubinpikrat liefert bei der gleichen Umsetzung den Farbstoff fast quantitativ, und das Filtrat des Farbstoffes ist gelbrot. Diese Beobachtungen legten die Vermutung nahe, daß in der Pikratfällung noch ein anderer unbekannter Farbstoff enthalten ist. Unsere Versuche haben ergeben, daß dies in der Tat zutrifft.

### Isolierung und Konstitution des Dracorhodins.

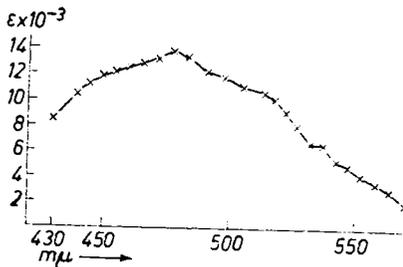
Versetzt man nach der Zerlegung der Pikratfällung das tief braunrote Filtrat des ausgefallenen Dracorubins mit überschüssiger Salzsäure, so scheidet sich in reichlicher Menge ein brauner Niederschlag ab, der mit Natriumacetat dunkelrot wird. Aus diesem Produkt ließ sich durch chromatographische Adsorption ein schön krystallisierter roter Farbstoff vom Schmelzpunkt 168° abtrennen, den wir Dracorhodin genannt haben. Die Ausbeute hängt weitgehend von der Qualität des Drachenblutes ab; bei manchen Sorten übertraf seine Menge die des Dracorubins, bei anderen war sie geringer.

Um die Trennung des Dracorhodins vom Dracorubin zu erleichtern, ist es zweckmäßig, das Ausgangsmaterial zunächst mit Benzol und dann mit Methanol zu extrahieren. Der Benzolextrakt enthält die Hauptmenge des Dracorhodins, im Methanol findet sich vorwiegend Dracorubin. Die Pikratfällungen beider Auszüge werden getrennt aufgearbeitet, wobei sich, wie im Versuchsteil näher beschrieben, die Art der Pikratzerlegung nach dem Dracorubingehalt richtet.

<sup>1)</sup> H. Brockmann u. R. Haase. B. **69**, 1950 [1936] : **70**, 1733 [1937].

<sup>2)</sup> A. **524**, 14 [1936].

Dracorhodin enthält keinen Stickstoff. Es löst sich im Gegensatz zum Dracorubin leicht in wäßrigem Alkali. Seine Lösungen in Benzol, Chloroform und Alkohol sind gelbrot und zeigen Absorptionsbanden, die kurzwelliger und verwaschener sind als die der karmoisinroten Dracorubinlösungen. Ebenso wie Dracorubin bildet der neue Farbstoff mit starken Säuren gelbe bis gelbrote Salze. So erhielten wir ein gut kristallisiertes Chlorid,  $C_{17}H_{14}O_3 \cdot HCl$ , Perchlorat,  $C_{17}H_{14}O_3 \cdot HClO_4 + 0.5$  oder  $1H_2O$ , und Pikrat,  $C_{17}H_{14}O_3 \cdot HO \cdot H_2C_6(NO_2)_3$ , die leichter löslich sind als die entsprechenden Salze des Dracorubins, und wie diese im sichtbaren Gebiet nur eine Endabsorption im blauen Spektralbereich zeigen. Nach den Formeln liegt den Salzen eine Anhydrobase  $C_{17}H_{14}O_3$  zugrunde. Die für Dracorhodin gefundenen Werte liegen aber niedriger und lassen sich mit der Formel  $C_{17}H_{14}O_3$  nur einigermaßen vereinbaren, wenn man annimmt, daß der Farbstoff 0.5 Mol. Krystallwasser enthält. Aber auch die Formel  $C_{18}H_{16}O_3 + 0.5$  Mol.  $H_2O$  läßt sich nicht ausschließen. Daß eine größere Bruttoformel nicht in Frage kommt, ergibt sich aus der Molekulargewichtsbestimmung des unten beschriebenen Benzoyl-dracorhodin-carbinoläthyläthers.



Abbild.

Lichtabsorption von Dracorhodin in Benzol,  
 $c = 4.5 \times 10^{-5}$  Mol/l.

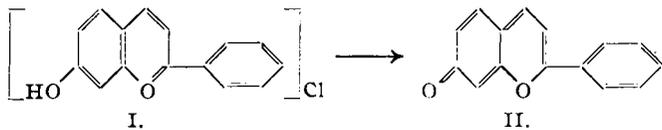
Die Analysenzahlen der Salze schwanken zwischen den für beide Formeln berechneten Werten. Diese Schwankungen sind beim Pikrat durch eingeschlossene Pikrinsäure, beim Chlorid und Perchlorat dadurch bedingt, daß sich beim Trocknen ihre Zusammensetzung durch Abgabe von  $HCl$  bzw. Krystallwasser etwas ändert.

Versuche, das sehr fest gebundene Krystallwasser des Dracorhodins aus dem Gewichtsverlust beim Trocknen zu bestimmen, führten auch dann nicht zum Ziel, als im Vakuum bis zur beginnenden Zersetzung erhitzt wurde. Dagegen wurde durch Umkrystallisieren aus trockenem Benzol ein krystallwasserfreies Präparat  $C_{17}H_{14}O_3$  erhalten. Durch die Darstellung eines Monobromdracorhodins ließ sich diese Formel bestätigen. Das gelbe Hydrobromid des Bromproduktes läßt sich durch Natriumacetat in eine rote, krystallisierte Anhydrobase  $C_{17}H_{13}O_3Br$  überführen, deren Absorptionsbanden langwelliger sind als die des Dracorhodins. Damit ist die Formel  $C_{18}H_{16}O_3$  für Dracorhodin ausgeschlossen.

Die Frage, welcher Klasse stickstofffreier basischer Farbstoffe das Dracorhodin zuzuordnen ist, konnte durch Alkaliabbau geklärt werden. Beim Erhitzen mit Lauge entsteht nämlich aus Dracorhodin in guter Ausbeute Acetophenon. Dieses Ergebnis und die Bruttoformel  $C_{17}H_{14}O_3$  kennzeichnen das Dracorhodin eindeutig als 2-Phenyl-benzopyrylium-Derivat. Damit ist ein Sauerstoffatom als Glied eines heterocyclischen Ringes festgelegt. Die Bindungsart des zweiten O-Atoms ergibt sich aus der Tatsache, daß Dracorhodin zu seinen Salzen im Verhältnis einer Anhydrobase steht. Eine solche kann aus 2-Phenyl-benzopyryliumsalzen nur dann entstehen, wenn im Benzo-Ring eine OH-Gruppe steht, die bei der Bildung der An-

hydrobase  $C_{17}H_{14}O_3$  zugrunde. Die für Dracorhodin gefundenen Werte liegen aber niedriger und lassen sich mit der Formel  $C_{17}H_{14}O_3$  nur einigermaßen vereinbaren, wenn man annimmt, daß der Farbstoff 0.5 Mol. Krystallwasser enthält. Aber auch die Formel  $C_{18}H_{16}O_3 + 0.5$  Mol.  $H_2O$  läßt sich nicht ausschließen. Daß eine größere Bruttoformel nicht in Frage kommt, ergibt sich aus der Molekulargewichtsbestimmung des unten beschriebenen Benzoyl-dracorhodin-carbinoläthyläthers.

hydrobase II in eine chinoide CO-Gruppe übergeht, etwa so wie es das folgende Beispiel des 7-Oxy-2-phenyl-benzopyryliumsalzes (I) zeigt.

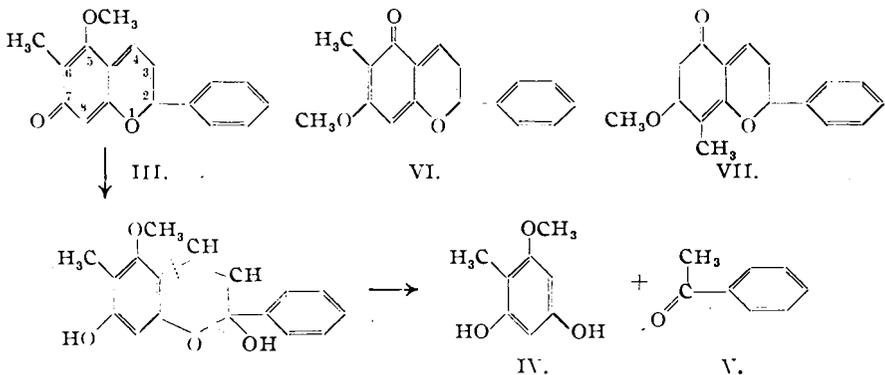


Das dritte O-Atom liegt, wie die  $\text{CH}_3\text{O}$ -Bestimmung zeigt, in Form einer Methoxygruppe vor.

Die Anhydrobase eines methoxyhaltigen 2-Phenyl-oxy-benzopyryliumsalzes hat die Bruttoformel  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , während dem Dracorhodin die Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$  zukommt. Die Differenz  $\text{CH}_2$  ist, wie die Chromsäureoxydation nach Kuhn-Roth ergeben hat, auf Anwesenheit einer Methylgruppe zurückzuführen. Bei der Oxydation entstehen 1.9 Mol. Säure, also etwa doppelt so viel, wie bei der Anwesenheit einer Methylgruppe zu erwarten ist. Nach Modellversuchen beruht das darauf, daß bei der Oxydation der 2-Phenyl-Rest als Benzoesäure abgespalten wird, die mit der Essigsäure zusammen bestimmt wird.

Daraus ergibt sich, daß Dracorhodin ein Anhydro-[oxy-methoxy-methyl-2-phenyl-benzopyranol] ist. Die Stellung der Methyl-, Methoxy- und CO-Gruppe ließ sich dadurch klären, daß beim Alkaliabbau einer größeren Farbstoffmenge das phenolische Spaltstück, das dem Benzo-Ring entstammt, isoliert, und mit dem synthetisch gewonnenen  $\beta$ -Monomethyläther (IV) des Methyl-phloroglucins identifiziert werden konnte.

Die Entstehung von Acetophenon (V) und Methylphloroglucin- $\beta$ -monomethyläther (IV) beim Alkaliabbau des Dracorhodins läßt sich mit den Formeln III, VI und VII vereinbaren.



Von diesen scheidet VI und VII aus, da sie als ortho-chinoide Anhydrobasen, wie unsere Modellversuche gezeigt haben, eine blaue oder violette Farbe besitzen. Damit ist die Konstitution des neuen Drachenblutfarbstoffes als Anhydro-[7-oxy-5-methoxy-6-methyl-2-phenyl-benzopyranol] (III) aufgeklärt.

Zu diesem Ergebnis waren wir bereits vor der Auffindung des Methylphloroglucin- $\beta$ -monomethyläthers als Spaltprodukt des Alkaliabbaus durch

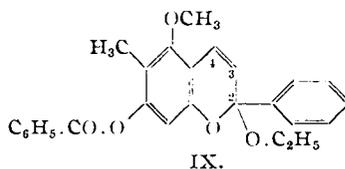
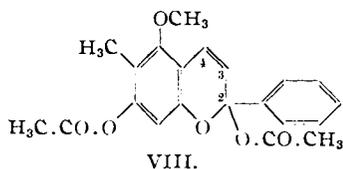
folgende Überlegungen und Versuche gekommen. Da Dracorhodin eine Anhydrobase ist, kann das C-Atom der chinoiden CO-Gruppe nur C<sub>5</sub> oder C<sub>7</sub> sein. C<sub>5</sub> scheidet aus, weil Dracorhodin dann, wie eben ausgeführt, blau oder violett sein müßte.

Das Auftreten von Acetophenon bei der Alkalisplaltung beweist, daß die Methyl- und Methoxygruppe nicht am 2-Phenylrest und nicht an C<sub>3</sub> stehen können. C<sub>4</sub> kommt als Träger der Methylgruppe nicht in Frage, weil Benzopyryliumverbindungen mit solcher Gruppierung eine charakteristische, von uns gefundene Farbreaktion zeigen<sup>3)</sup>, die beim Dracorhodin negativ ausfällt. Also muß die CH<sub>3</sub>-Gruppe im Benzo-Ring stehen.

Für die Methoxygruppe ergibt sich die Stellung an C<sub>5</sub> aus der Entmethylierung des Dracorhodins, bei der ein Spaltprodukt entsteht, das spektroskopisch und in seinen sonstigen Eigenschaften dem Anhydro-[5.7-dioxy-2-phenyl-benzopyranol] sehr ähnlich ist. Damit kommt für die Methylgruppe nur noch die 6- oder 8-Stellung in Frage. Da das von uns dargestellte Anhydro-[7-oxy-5-methoxy-8-methyl-2-phenyl-benzopyranol]<sup>3)</sup> nicht mit Dracorhodin identisch ist, muß die Methylgruppe an C<sub>6</sub> stehen.

Neben Carajurin<sup>4)</sup> und Gesneridin<sup>5)</sup> ist im Dracorhodin ein dritter natürlich vorkommender 2-Phenyl-benzopyryliumfarbstoff aufgefunden, der sich in seinen Eigenschaften deutlich von den Anthocyanidinen abgrenzen läßt.

Mit der Dracorhodinformel III stimmen sehr gut auch die Ergebnisse der Acetylierung und Benzoylierung überein. Beim Acetylieren des Dracorhodins mit Essigsäureanhydrid-Pyridin entsteht das Dracorhodin-carbinoldiacetat C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (VIII)<sup>6)</sup>, beim Benzoylieren mit Benzoylchlorid in Pyridin das Benzoyl-dracorhodin-carbinol, das mit Alkohol in den kristallisierten Benzoyl-dracorhodin-carbinoläthyläther, C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> (IX)<sup>6)</sup>, übergeht. Ein völlig analoges Verhalten zeigt eine Reihe von uns untersuchter 2-Phenyl-benzopyryliumfarbstoffe, über die wir demnächst berichten werden.



### Synthese des Dracorhodins.

Die durch Abbau erschlossene Konstitution des Dracorhodins haben wir auch synthetisch zu bestätigen versucht. Die einzige Möglichkeit, diese Aufgabe eindeutig zu lösen, bestand darin, im Sinne der folgenden Gleichung Acetophenon (XI) mit 2.4-Dioxy-6-methoxy-5-methyl-benzaldehyd (X) nach

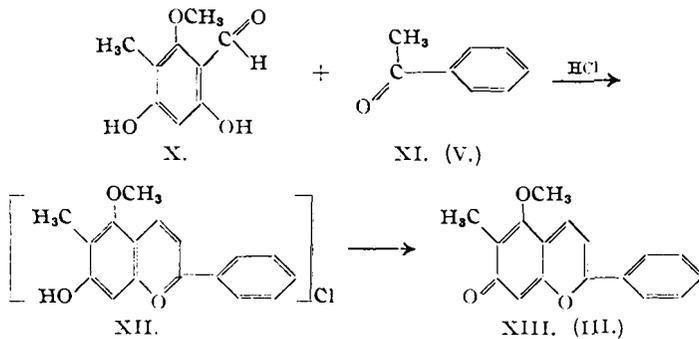
<sup>3)</sup> Noch unveröffentlicht.

<sup>4)</sup> A. G. Perkin u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1927, 3015.

<sup>5)</sup> D. Pratt, R. Robinson u. A. Robertson, Journ. chem. Soc. London 1927, 1975.

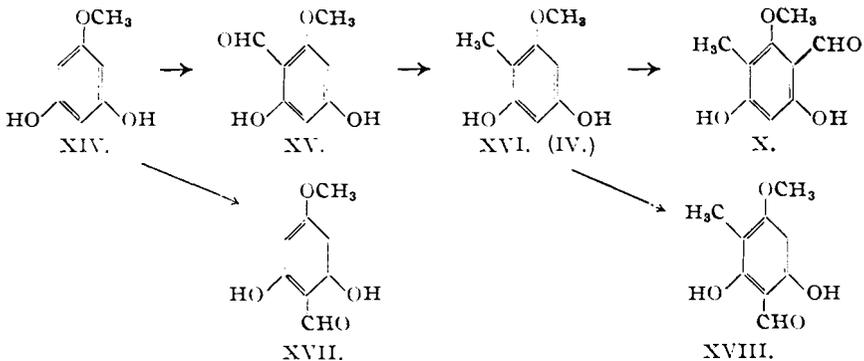
<sup>6)</sup> In den Verbindungen VIII und IX ist die Stellung der Acetoxy-Gruppe bzw. der Äthoxy-Gruppe an C<sub>2</sub> nicht bewiesen; sie können auch an C<sub>4</sub> stehen, wobei die Doppelbindung statt zwischen C<sub>3</sub> und C<sub>4</sub> zwischen C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> liegen würde.

der Methode von Decker<sup>7)</sup> zu kondensieren und das entstandene Salz (XII) in die Anhydrobase III überzuführen.



Der Aldehyd X ist noch nicht beschrieben. Bei seiner Synthese aus Methyl-phloroglucin- $\beta$ -monomethyläther (XVI) und Blausäure nach Gattermann war zu erwarten, daß gleichzeitig auch der isomere Aldehyd XVIII entsteht, und zwar in geringerer Menge, da bei Methoxyphenolen die Aldehyd-Gruppe bei der Gattermann-Synthese vorzugsweise in *p*-Stellung zu einer freien OH-Gruppe eintritt.

Der Methylphloroglucin- $\beta$ -monomethyläther (XVI) war bisher nur durch Decarboxylierung der 2,6-Dioxy-3-methyl-4-methoxy-benzoesäure erhalten worden<sup>8)</sup>. Wir haben den Äther in guter Ausbeute auf folgendem Wege gewonnen.



Man geht aus von wasserfreiem Phloroglucin, das mit absol. Methylalkohol und HCl veräthert wird. Dabei entsteht neben dem Monomethyläther XIV in beträchtlicher Menge auch der Phloroglucindimethyläther. Die Ausbeute an Monomethyläther hängt weitgehend von den Versuchsbedingungen ab. Die besten Ausbeuten erhielten wir erst nach Abänderung der von Robertson<sup>9)</sup> beschriebenen Darstellungsmethode. Auf diesem verbesserten Wege

<sup>7)</sup> H. Decker u. Th. v. Fellenberg, A. **364**, 17 [1909].

<sup>8)</sup> J. Herzig u. F. Wenzel, Monatsh. Chem. **23**, 112 [1901]; Fr. H. Curd u. A. Robertson, Journ. chem. Soc. London **1933**, 1173.

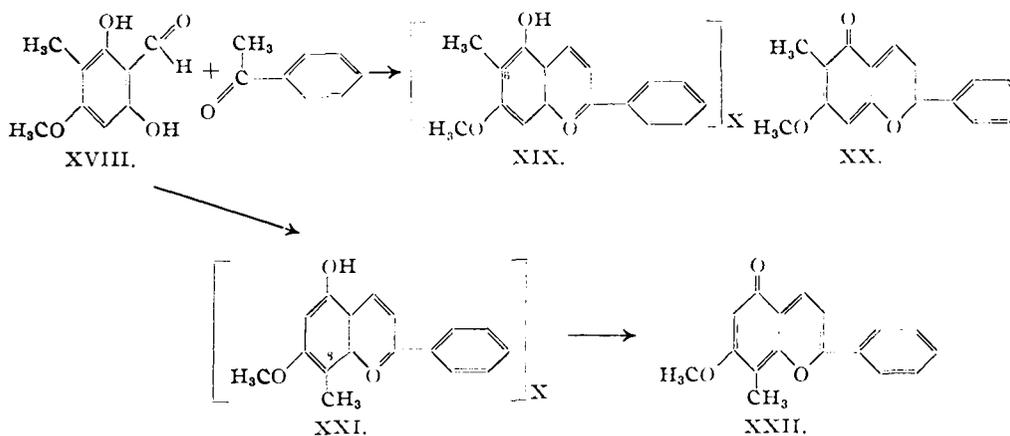
<sup>9)</sup> A. Robertson u. T. S. Subramanian, Journ. chem. Soc. London **1937**, 286.

ist die Bereitung des Monomethyläthers einfacher und ergiebiger als die Darstellung aus Trinitrobenzol über das Dinitroanisol und Diaminoanisol.

Die Einführung einer Methylgruppe in den Monomethyläther in *o*-Stellung zur  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe erfolgte durch Überführung des Äthers in den Aldehyd XV und anschließende Reduktion der Aldehydgruppe zur Methylgruppe. In Übereinstimmung mit P. Karrer<sup>10)</sup> fanden wir, daß sich bei der Darstellung des 2,4-Dioxy-6-methoxy-benzaldehyds (XV) nach Gattermann auch der isomere Aldehyd XVII bildet, bei unseren Versuchen in einer Ausbeute von etwa 7%.

Die Reduktion der Aldehydgruppe in XV zur Methylgruppe läßt sich recht gut nach Clemmensen ausführen, am vorteilhaftesten in der von Gruber<sup>11)</sup> angegebenen Modifikation und bei Anwendung von nicht mehr als 25 g Aldehyd in einem Ansatz. Wir erhielten dann Ausbeuten bis zu 70% d. Theorie.

Die Überführung des Methyl-phloroglucin- $\beta$ -monomethyläthers (XVI) in den Aldehyd X erfolgte durch Blausäure und HCl in der üblichen Weise. Nach Spaltung des entstandenen Aldimins wurden 2 Aldehyde vom Schmp. 188° bzw. 163–164° in einer Ausbeute von 65% bzw. 0.7% d. Th. erhalten. Die beiden Aldehyde, die sich in ihrer Löslichkeit sehr ähnlich sind und miteinander gemischt nur geringe Schmelzpunktniedrigung zeigten, wurden durch ihre 2,4-Dinitro-phenylhydrazone charakterisiert.



Für die Entscheidung, wie die beiden Aldehyde den für sie in Frage kommenden Formeln X und XVIII zuzuordnen sind, kam der einfachste Weg, die Oxydation zu den Säuren nicht in Frage, da nur die dem Aldehyd XVIII entsprechende Säure bekannt ist und diese infolge Decarboxylierung keinen zur Identifizierung brauchbaren Schmelzpunkt hat.

In einfacher Weise läßt sich die Zuordnung der Aldehyde dadurch vornehmen, daß man sie mit Acetophenon bei Gegenwart von HCl kondensiert. Denn dabei kann aus dem Aldehyd X nur Dracorhodiniumchlorid XII entstehen, während der Aldehyd XVIII je nach Verlauf der Kondensation XIX oder XXI, oder auch beide nebeneinander liefern kann. Die ortho-chinoiden

<sup>10)</sup> P. Karrer u. A. Bloch, *Helv. chim. Acta* **10**, 374 [1927].

<sup>11)</sup> W. Gruber, *B.* **75**, 31 [1942].

Anhydrobasen (XX, XXII) dieser Salze müssen nach unseren Modellversuchen violett oder blau sein und durch Anlagerung von Wasser in farblose Pyranolbasen übergehen.

Wir haben nun gefunden, daß bei der Kondensation mit Acetophenon aus dem als Hauptprodukt entstandenen Aldehyd vom Schmp. 188° ein rotes Chlorid  $C_{17}H_{15}O_3Cl \cdot 2H_2O$  entsteht, das eine rotviolette Anhydrobase liefert. Aus den Mutterlaugen des Chlorids ließ sich mit Perchlorsäure ein Perchlorat  $C_{17}H_{15}O_7Cl + 0.5H_2O$  abtrennen, dessen Anhydrobase rein blau ist. Beide Anhydrobasen werden in feuchten Lösungsmitteln schnell farblos. Es sind also aus dem Aldehyd vom Schmp. 188° die Salze XIX und XXI entstanden, so daß ihm die Formel XVIII zukommen muß. Der in sehr geringer Menge als Nebenprodukt entstandene Aldehyd vom Schmp. 163° ist demnach der gesuchte Aldehyd X. Wider Erwarten ist also bei der Gattermann-Synthese die Aldehydgruppe vorwiegend in *p*-Stellung zur Methoxygruppe eingetreten.

Da wir an synthetischen Benzopyryliumverbindungen gefunden haben, daß sonst gleichgebauete Verbindungen bei Stellung der Methylgruppe an  $C_8$  tiefer farbig sind als bei Stellung an  $C_6$ , glauben wir dem Perchlorat die Formel XXI und dem Chlorid die Formel XIX zuordnen zu können.

Die Kondensation von X mit Acetophenon und HCl erfolgte ebenso wie beim isomeren Aldehyd XVIII in den üblichen Lösungsmitteln Eisessig, Ameisensäure und Essigester nur sehr unvollständig und gelang erst befriedigend in Methanol. Wir erhielten ein braungelbes Chlorid, dessen Anhydrobase die gleichen Absorptionsbanden wie Dracorhodin aufwies. Ebenso wie Dracorhodin zeigte das synthetische Produkt in konz.  $H_2SO_4$  keine Fluoreszenz. Da wegen der geringen Menge die Krystallisation Schwierigkeiten machte, haben wir zur weiteren Identifizierung die Verteilung zwischen Amylalkohol und  $n_{10}$ -HCl sowie Benzol und  $n_{10}$ -HCl bestimmt. Sie ist beim synthetischen Produkt die gleiche wie beim Dracorhodin. Da bei der Gattermann-Synthese gerade der für die Dracorhodin-Synthese erforderliche Aldehyd X in sehr geringer Ausbeute entsteht, ist die Darstellung einer Dracorhodinmenge, wie sie zur Identifizierung durch Mischschmelzpunkt und Analyse erforderlich ist, nur mit einem großen Arbeitsaufwand möglich, so daß wir uns vorläufig mit der angegebenen Identifizierung begnügen mußten.

Frl. Ingrid Eckhardt und Frl. Gertrud Göhmman danken wir für geschickte Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des Dracorhodins.

250 g fein gepulvertes „Drachenblut“ wurden mit 1.5 l Benzol 3 Std. ausgekocht. Die tiefrote Lösung wurde nach dem Erkalten abgesaugt und der Rückstand in gleicher Weise mit 1 l Methanol extrahiert. Rückstand: Braunes Pulver.

Die tiefroten Extrakte wurden mit je 40 g Pikrinsäure versetzt und über Nacht stehengelassen. Aus dem Benzolextrakt schieden sich 25–30 g gelbbraunes Pikrat ab, aus der Methanollösung etwa 4–6 g.

Diese rohen Pikratmengen schwanken je nach dem angewandten Drachenblut stark. Die Art der Aufarbeitung richtete sich nach dem Gehalt an Dracorubinipikrat.

Bei viel Dracorubin wurden je 15 g fein zerriebenes Rohpikrat, in 120 ccm Methanol suspendiert, auf dem Wasserbad mit 10 g KOH in 25 ccm Wasser erwärmt. Aus der tiefroten Lösung schied sich bald das Dracorubin als feiner roter Niederschlag aus. Nach dem Waschen mit Wasser Ausb. bestenfalls 9 g, meist geringer. Aus dem tiefroten Filtrat fiel beim Ansäuern ein brauner Niederschlag, der wiederholt mit kochender *n*-HCl ausgezogen wurde (dunkelbrauner, schmieriger Rückstand). Aus dem gelben Salzsäureauszug krystallisierte beim Erkalten Dracorhodiniumchlorid in schönen gelben Nadeln, die zur Reinigung nochmals aus *n*-HCl umkrystallisiert wurden.

Bei wenig Dracorubin neben viel Dracorhodin fällt das Dracorubin aus der alkal. Pikrat-Lösung nicht aus. In diesem Falle behandelt man das rohe Pikrat kalt mit 2-*n*. NaOH, wobei das Dracorhodin in Lösung geht und wie oben beschrieben mit Salzsäure ausgefällt und gereinigt wird. Im alkaliiunlöslichen Rückstand bleibt das Dracorubin zurück.

Statt mit 2-*n*. NaOH kann man das Rohpikrat auch mit Natriumacetat- oder Bicarbonatlösung zerlegen. Das Gemisch der rohen Basen wird abfiltriert und das Dracorhodin mit heißer *n*-HCl extrahiert, aus der es beim Erkalten auskrystallisiert. Aus dem harzigen Rückstand läßt sich nach Behandeln mit verd. methylalkohol. Kalilauge Dracorubin gewinnen.

Aus dem Dracorhodiniumchlorid wurde durch Lösen in Methanol und Zugabe von *n*-Natriumacetat die Anhydrobase erhalten. Aus Methanol oder Methanol-Wasser glänzende, rote, rechteckig abgeschnittene Prismen oder Täfelchen. Schmp. 168<sup>0</sup><sup>12)</sup>. Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Pyridin und Chloroform, weniger in Benzol, wenig löslich in Äther und unlöslich in Petroläther. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt im Tageslicht keine Fluoreszenz.

Die Schwerpunkte der Absorptionsbanden in verschiedenen Lösungsmitteln, gemessen mit dem Gitter-Meßspektroskop nach Löwe-Schumm, sind in der folgenden Tafel angegeben (unscharfe Banden in Klammern, stärkere Banden fett gedruckt).

Äther .....	(548)	<b>511</b>	<b>478</b>	(450)	m $\mu$
Benzol .....	(557)	<b>515</b>	<b>482</b>	(452)	m $\mu$
Pyridin .....	(555)	<b>514</b>	<b>481</b>	(451)	m $\mu$
Chloroform .....	(555)	<b>513</b>	<b>479</b>	(447)	m $\mu$
Methanol .....	(538)	<b>(498)</b>	<b>(469)</b>		m $\mu$

Zur Analyse wurde bei 110° im Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet, wobei praktisch kein Gewichtsverlust auftrat.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O. Ber. C 74.72, H 5.92, OCH<sub>3</sub> 10.72.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O. Ber. „ 74.17, „ 5.49, „ 11.27.

1) (aus dem Pikrat mit wäßr.-alkohol. Lauge gewonnen)

Gef. C 74.96, 75.06, H 5.38, 5.53, OCH<sub>3</sub> 11.19 (Zeisel).

2) (aus dem Pikrat mit Natriumacetat erhalten)

Gef. C 75.13, 74.91, H 5.46, 5.42.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.67, H 5.30.

3) (aus Benzol umkrystallisiertes Präparat)

Gef. C 76.09, 76.10, H 5.41, 5.33.

Reinigung durch chromatographische Adsorption: Eine Lösung von 1 g Dracorhodin in 1.2 l Benzol wurde in zwei Portionen durch zwei

<sup>12)</sup> Alle Schmelzpunkte unkorrigiert.

Adsorptionssäulen aus je 80 g Gips (bei 120° getrocknet) filtriert. Beim Nachwaschen mit Benzol, das 0.5% Methanol enthielt, lief eine rote Zone durch. Am oberen Rand der Säule blieb eine graurote Zone zurück. Beim Verdampfen des Eluates hinterblieb ein kristallisierter Rückstand (650 mg), aus dem nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Methanol 342 mg reinstes Dracorhodin vom Schmp. 169° erhalten wurde, das etwas schwerer löslich war als die nicht durch Adsorption gereinigten Präparate.

$C_{12}H_{16}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ .	Ber. C 74.72,	H 5.92,	$OCH_3$ 10.72.
$C_{17}H_{14}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ .	Ber. „ 74.17,	„ 5.49,	„ 11.27.
	Gef. „ 74.74, 74.84,	„ 5.40, 5.46,	„ 11.84, 11.98 (Zeisel).

Bestimmung der aktiven H-Atome nach Zerewitinow-Roth: In Pyridin bei 95° gef. für  $C_{17}H_{14}O_3$  0.40 Mol.

Chromsäure-Oxydation nach Kuhn-Roth: Gef. 1.94, 1.87 Mol. Säure.

Dracorhodiniumchlorid: Dracorhodin wurde warm in wenig Methanol gelöst und tropfenweise mit konz. Salzsäure versetzt. Dabei schlug die rote Farbe nach Gelb um, und bald schied sich das Chlorid in orangefarbenen feinen Nadelchen ab, die aus 2-n. HCl umkrystallisiert wurden. Leicht löslich in Methanol, in Äther dagegen unlöslich; zersetzt sich beim Erhitzen von 180° ab.

$C_{18}H_{17}O_3Cl$ .	Ber. C 68.25,	H 5.41,	Cl 11.20.
$C_{17}H_{15}O_3Cl$ .	Ber. „ 67.44,	„ 4.99,	„ 11.71.
Gef. (im Vak. getrocknetes Präparat)	Cl 11.50, 11.65,	(aus chromatograph. gereinigtem Dracorhodin)	C 67.16, 66.90, H 5.04, 5.04, Cl 11.60, 11.49.

Dracorhodiniumperchlorat: Zu einer methanol. Dracorhodin-Lösung wurden einige Tropfen 70-proz. Perchlorsäure gefügt. Aus der gelb gewordenen Lösung schieden sich feine orangegelbe Krystalle ab, die aus Methanol unter Zusatz von wenig Perchlorsäure umkrystallisiert wurden. Schmp. 233—236°. Die Löslichkeit ist geringer als beim Chlorid.

Analysenpräparate im Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet.

$C_{18}H_{17}O_7Cl + H_2O$ .	Ber. C 54.21,	H 4.80,	Cl 8.89.
$C_{17}H_{15}O_7Cl - \frac{1}{2}H_2O$ .	Ber. „ 54.33,	„ 4.29,	„ 9.44.
$C_{17}H_{15}O_7Cl + H_2O$ .	Ber. „ 53.06	„ 4.45,	„ 9.22.

1) Gef. „ 54.76, 54.70, „ 4.22, 4.39.

2) Gef. (Präparat aus chromatograph. gereinigtem Dracorhodin)  
C 53.55, 53.57, H 4.50, 4.41, Cl 9.41, 9.44.

Dracorhodiniumpikrat: Eine methylalkohol. Pikrinsäure-Lösung wurde zu einer methylalkohol. Dracorhodin-Lösung hinzugegeben. Es fielen sofort feine, orangegelbe Nadelchen aus, die aus Methanol umkrystallisiert wurden. Schmp. unter Zers. und Bräunung 217—220°.

Analysensubstanz im Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet.

$C_{18}H_{17}O_9, C_6H_2O_7N_3$ .	Ber. C 56.58,	H 3.76,	N 8.25.
$C_{17}H_{15}O_9, C_6H_2O_7N_3$ .	Ber. „ 55.76,	„ 3.46,	„ 8.48.

1) Gef. „ 56.87, 56.98, „ 3.62, 3.72, „ 8.29, 8.25.

2) Gef. (Präparat aus chromatograph. gereinigtem Dracorhodin)  
C 55.95, 55.77, H 3.56, 3.41, N 8.78, 8.53.

Dracorhodin-carbinoldiacetat: 0.5 g Dracorhodin wurden in 2 ccm Pyridin gelöst und mit 1.5 ccm Acetanhydrid versetzt. Die Lösung wurde nur langsam heller und war auch nach Stehen über Nacht noch rot

Nach Zugabe von Alkohol engte man im Vakuum ein, gab erneut Alkohol zu und dampfte wiederum ein. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Der Verdampfungsrückstand krystallisierte beim Anreiben mit einem Methanol-Äther-Essigester-Gemisch. Ausbeute 0.2 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester-Alkohol wurden derbe, blaßgelbe Kryställchen vom Schmp. 139—140° erhalten. Löslich in Essigester, Chloroform, Benzol, wenig in Äther und schwer löslich in Methanol und Äthanol.

$C_{22}H_{22}O_6$ . Ber. C 69.09, H 5.80.

$C_{21}H_{20}O_6$ . Ber. „ 68.47, „ 5.47.

Gef. (bei 60° im Vak. über  $P_2O_5$  getrocknetes Präparat) C 68.37, 68.47, H 5.58, 5.69.

Benzoyl-dracorhodin-carbinoläthyläther: 0.29 g Dracorhodin wurden in 2 ccm trockenem Pyridin mit 1.2 ccm Benzoylchlorid vermischt. Nach 3 Stdn. versetzte man die gelb gewordene Lösung mit Alkohol und Äther, und entmischte durch Zugabe von Wasser. Die mit *n*-Bicarbonat gewaschene Ätherschicht wurde verdampft und der Rückstand bei 15 mm mit Wasserdampf destilliert, bis kein Benzoesäureäthylester mehr überging. Dann wurde ausgeäthert und die Ätherlösung eingeengt. Bei Zugabe von Alkohol schieden sich graue Krystalle ab (0.29 g). Aus Essigester-Äther farblose Krystalle vom Schmp. 125°, die in Essigester, Benzol und Chloroform leicht, in Äther wenig und in Methanol und Äthanol schwer löslich sind.

2-mal aus Essigester-Äther umkrystallisiertes Präparat, bei 60° im Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet.

$C_{27}H_{26}O_5$ . Ber. C 75.33, H 6.08, Mol.-Gew. 430.

$C_{26}H_{25}O_5$ . Ber. „ 74.98, „ 5.80, „ 416.

Gef. „ 75.13, 74.98, „ 5.62, 5.66, „ 371 (Cyclopentadecanon)

Monobromdracorhodin: 0.5 g Dracorhodin in Eisessig wurden bei Zimmertemp. mit einer für 1 Mol. ber. Menge Brom in Eisessig versetzt. Das Bromid des Monobromdracorhodins schied sich sofort in braunroten Krystallen ab. Aus Alkohol unter Zusatz von wenig Bromwasserstoffsäure unkrystallisiert (0.49 g). Aus der alkohol. Lösung des Salzes fiel nach Zugabe von wäßr. Natriumacetatlösung die Base krystallisiert aus. Rote Nadelchen aus Eisessig. Schmp. 222°. In Eisessig gut, in Alkohol weniger und in Äther schwer löslich.

Zur Analyse bei 111° im Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet, kein Gewichtsverlust.

$C_{18}H_{15}O_3Br$ . Ber. C 60.18, H 4.21, Br 22.25.

$C_{17}H_{13}O_3Br$ . Ber. „ 59.15, „ 3.80, „ 23.15.

Gef. „ 59.31, 59.27, „ 3.74, 3.90, „ 23.31, 24.03.

Entmethylierung des Dracorhodins: 100 mg Dracorhodiniumchlorid wurden in 20 ccm Chlorbenzol 70 Min. mit gepulvertem wasserfreien Aluminiumchlorid gekocht. Dann wurde Salzsäure hinzugegeben und das Chlorbenzol mit Dampf abgeblasen. Beim Einengen der Reaktionslösung schied sich das Chlorid des entmethylierten Dracorhodins in braunroten Nadeln aus. Sie wurden in wenig Methanol gelöst und mit Natriumacetat in die Base übergeführt, die sich bei Wasserzusatz in braunen Flocken abschied. Sie ist in Benzol fast unlöslich und zeigt in Chloroform Banden, deren Schwerpunkte bei 558, 517 (487)  $m\mu$  liegen.

$C_{17}H_{12}O_3$ . Ber. C 76.66, H 5.30.

$C_{16}H_{12}O_3$ . Ber. „ 76.17, „ 4.79.

Gef. (bei 130° im Hochvak. getrocknetes Präparat) C 75.53, H 4.77.

## Alkalisplaltung des Dracorhodins.

4 g Dracorhodiniumchlorid wurden in Anteilen von 1 g in je 30 ccm 2-n. NaOH warm gelöst. Nach Zugabe von je 4.5 g festem Kaliumhydroxyd destillierte man im Metallbad ab, bis die Badtemp. 190° erreichte, gab nach dem Erkalten 20 ccm 2-n. NaOH zum Rückstand und destillierte bis auf 200° (Badtemp.).

Aus dem Destillat wurden durch Umsetzung mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in verd. Salzsäure 2.16 g Acetophenon-2.4-dinitro-phenylhydrazon (orangerote Nadeln aus Eisessig, Schmp. 241—242°, Mischschmp.) erhalten.

Die erstarrte alkalische Schmelze löste man in 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und schüttelte die schwach saure Lösung 10-mal mit Äther aus. Der eingeeengte Ätherauszug wurde mit *n*-Natriumbicarbonat durchgeschüttelt und mit Tierkohle entfärbt. Er hinterließ einen hellbraunen Rückstand (200 mg), der bei 100—110°/2 mm zu farblosen Kryställchen vom Schmp. 90° sublimierte. Sie wurden in Äther gelöst und nochmals mit *n*-Bicarbonat ausgeschüttelt. Der im Äther verbliebene Teil wurde noch 2-mal sublimiert und schmolz dann bei 115—117.5°. Der Mischschmelzpunkt mit Methyl-phloroglucin- $\beta$ -monomethyläther (Schmp. 117—118°) lag bei 117—118°, der Mischschmelzpunkt mit Methyl-phloroglucin- $\alpha$ -monomethyläther (Schmp. 124°) bei 95°.

Die im Bicarbonatauszug enthaltenen sauren Produkte der Alkalisplaltung wurden nach Ansäuern mit Schwefelsäure in Äther aufgenommen und 2-mal bei 2 mm sublimiert. Bei 80—100° ging ein farbloser Stoff über (300 mg, Schmp. 115°), der nach Umkrystallisieren aus Wasser bei 122° schmolz und mit Benzoesäure keine Schmp.-Erniedrigung zeigte.

Phloroglucin-monomethyläther: In eine Lösung von 50 g trockenem Phloroglucin in 200 ccm absol. Methanol wurde trocknes HCl so schnell eingeleitet, daß nach 70—80 Min. die Lösung gesättigt war. Dann kochte man sofort 15 Min. unter Rückfluß und goß nach 2½-stgd. Stehenlassen bei Zimmertemp. in das gleiche Vol. Wasser. Nach dem Entfernen des Methanols im Vak. und Neutralisieren mit Natriumbicarbonat wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Rückstand der Ätherauszüge bei 2 mm fraktioniert. Man erhielt 40—54% des angewandten Phloroglucins als Monomethyläther (Schmp. 78°), 28—40% als Dimethyläther (Schmp. 38°). Der Monomethyläther läßt sich aus Benzol-Äther unkrystallisieren.

2.4-Dioxy-6-methoxy-benzaldehyd (XV) und 2.6-Dioxy-4-methoxy-benzaldehyd (XVII): Aus 50 g Phloroglucin-monomethyläther und 50 g wasserfreier Blausäure wurden 52 g roher Aldehyd und daraus durch Umkrystallisieren aus Wasser 38 g reiner Aldehyd XV vom Schmp. 199—200° gewonnen. Aus den Mutterlaugen ließ sich durch Einengen im Vak. und Umkrystallisieren des ausgefallenen Produktes aus Benzol der Aldehyd XVII vom Schmp. 134° (4 g) gewinnen.

Methyl-phloroglucin- $\beta$ -monomethyläther (XVI): Eine Mischung von 25 g 2.4-Dioxy-6-methoxy-benzaldehyd, 50 ccm Alkohol, 25 ccm Eisessig, 400 ccm 6-n. Salzsäure und 200 g amalgmiertem Zinkstaub wurde 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann erschöpfend mit Äther extrahiert. Dessen Rückstand wurde bei 2 mm destilliert, wobei die Hauptmenge zwischen 150 und 165° übergang. Ausb. 17.5 g, Schmp. 104°. Nach 2-maligem

Umkristallisieren aus Wasser erhielt man 12 g Monomethyläther vom Schmp. 118.5°.

2,4-Dioxy-6-methoxy-5-methyl-benzaldehyd (X) und 2,6-Dioxy-4-methoxy-3-methyl-benzaldehyd (XVIII): Eine Lösung von 22 g Methyl-phloroglucin- $\beta$ -monomethyläther in 220 g trockenem Äther und 22 g Blausäure wurde mit trockenem HCl gesättigt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das Aldiminhydrochlorid abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen und mit 220 ccm Wasser 20—30 Min. auf 80° erwärmt.

Der abgeschiedene Aldehyd (22.5 g) schmolz unscharf bei 174—181°. Nach Umkristallisieren aus Eisessig erhielt man eine Hauptfraktion (18.5 g) vom Schmp. 186—187°. Eine zweite Fraktion (1.3 g) vom Schmp. 178° fiel aus der Mutterlauge bei Zugabe von Wasser aus. Das Filtrat dieser zweiten Fraktion lieferte beim Einengen eine dritte Fraktion (1.2 g) vom Schmp. 138—140°. Fraktion 1 ergab beim Umkristallisieren aus 80-proz. Eisessig 17 g reinen Aldehyd XVIII vom konstanten Schmp. 188°. Farblose Nadelchen. Gut löslich in Alkohol, mäßig in Eisessig, schwer in Essigester.

$C_9H_{10}O_4$ . Ber. C 59.33, H 5.53. Gef. (bei 100° im Vak. über  $P_2O_5$  getrocknetes Präparat) C 59.23, 59.17, H 5.55, 5.48.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Fällt aus, wenn die alkohol. Lösung des Aldehyds mit einer Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 2-n. HCl versetzt wird. Orangerote Nadeln (2-mal aus Eisessig). Schmp. 265—270° (Zers.). In Eisessig wenig, in Chloroform schwer löslich.

$C_{15}H_{14}O_7N_4$ . Ber. C 49.72, H 3.90, N 15.41. Gef. (bei 100° im Vak. über  $P_2O_5$  getrocknetes Präparat) C 49.86, 49.96, H 4.04, 3.98, N 15.23, 15.28.

Wird die niedriger schmelzende Fraktion aus Eisessig umkristallisiert, so steigt der Schmp. bis auf 148—149°. Bei weiterem Umkristallisieren aus Wasser steigt er auf 163—164°. Ausbeute 200 mg Aldehyd X. Farblose Nadeln, in Alkohol gut, in Eisessig und Wasser mäßig, in Benzol und Essigester wenig löslich. Der Mischschmp. mit dem Aldehyd XVIII vom Schmp. 188° lag bei 154—158°.

$C_9H_{10}O_4$ . Ber. C 59.33, H 5.53. Gef. (bei 100° im Vak. über  $P_2O_5$  getrocknetes Präparat) C 59.29, 59.43, H 5.44, 5.29.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Aus wäbr. Lösung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 2-n. HCl. 2-mal aus Eisessig umkristallisiert: Orangerote Nadeln, Schmp. 245—247°. Mischschmp. mit dem Dinitrophenylhydrazon des Aldehyds XVIII 245°.

$C_{15}H_{14}O_7N_4$ . Ber. C 49.72, H 3.90, N 15.46. Gef. (bei 100° im Vak. über  $P_2O_5$  getrocknetes Präparat) C 50.93, 50.64, H 3.92, 3.81, N 14.73, 14.83.

Kondensation des 2,4-Dioxy-6-methoxy-5-methyl-benzaldehyds (X) mit Acetophenon (Dracorhodin).

150 mg des Aldehyds X wurden mit der 2- bis 3-fachen ber. Menge Acetophenon in Methanol gelöst und 3 Stdn. HCl eingeleitet. Nach Stehenlassen über Nacht wurden Perchlorsäure und Äther zugegeben und das ausgefallene Rohprodukt mit Methanol behandelt. Aus diesem wurden 50 mg orangegelbes Perchlorat erhalten, das mit Natriumacetat eine rote Base

lieferte, die dieselben Absorptionsbanden zeigte, wie Dracorhodin. Sie konnte wegen der geringen Menge nicht kristallisiert erhalten werden.

Kondensation des 2,6-Dioxy-4-methoxy-3-methyl-benzaldehyds (XVIII) mit Acetophenon: 5-Oxy-7-methoxy-8-methyl-2-phenyl-benzopyryliumperchlorat (XXI) und 5-Oxy-7-methoxy-6-methyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorid (XIX).

300 mg Aldehyd XVIII wurden mit 0,6 ccm Acetophenon in 10 ccm Äthanol in der üblichen Weise kondensiert. Es schieden sich 95 mg des Chlorids XIX ab (rote Nadeln). Die Mutterlaugen wurden mit Perchlorsäure und Äther versetzt und gaben 60 mg des dunkelroten Perchlorats XXI.

Das Chlorid, aus Methanol umkristallisiert, schmilzt nicht bis 300°.

$C_{17}H_{15}O_3Cl + 2H_2O$ . Ber. C 60,27, H 5,65. Gef. C 60,41, 60,43, H 5,22, 5,24.

Versetzt man die Methanollösung des Chlorids mit Benzol und gibt wäbr. Natriumacetat hinzu, so erhält man eine tief rotviolette Benzollösung der Anhydrobase. Sie wurde durch Waschen mit Wasser vom Methanol befreit und zeigte Banden bei 580, 538, (498) m $\mu$ . Die Ätherlösung der Anhydrobase hat breite diffuse Absorptionsbanden bei etwa 597 und 522 m $\mu$ . Aus den methanolfrei gewaschenen Benzol- oder Ätherlösungen fällt ein Teil der Base in rotvioletten Flocken aus. Die rotvioletten Lösungen werden über Violett langsam farblos.

Das 2-mal aus Methanol umkristallisierte Perchlorat (XXI) zersetzt sich bei 253°.

$C_{17}H_{15}O_3Cl + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber. C 54,34, H 4,29. Gef. C 54,38, 54,49, H 4,36, 4,35.

Mit wäbr. Natriumacetat gibt das Perchlorat eine tiefblaue Anhydrobase, die sich mit indigoblauer Farbe in Benzol oder Äther löst. Die Lösungen werden beim Stehen farblos.

## 116. Gustav Wanag und Jānis Bungs: Zur Struktur des 2-Chlor- und 2-Brom-2-nitro-indandions-(1.3).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Universität Riga, Lettland.]

(Eingegangen am 7. Juni 1943.)

Beide obengenannte Halogenderivate des 2-Nitro-indandions-(1.3) sind durch Chlorierung<sup>1)</sup> und Bromierung<sup>2)</sup> des 2-Nitro-indandions-(1.3) in wäßriger Lösung darstellbar. Sowohl Chlor- als auch Brom-nitro-indandion (I) sind weiße kristallinische Verbindungen, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln. In ihren chemischen Eigenschaften verhalten sie sich aber recht verschieden. Chlor-nitro-indandion ist ein verhältnismäßig beständiger Stoff, dagegen ist Brom-nitro-indandion sehr unbeständig. Schon bald nach der Darstellung färbt es sich gelb und fängt an, ätzend zu riechen. Selbst aus trockenem Äther umkristallisiertes Brom-nitro-indandion zersetzt sich fast ebenso rasch. Dagegen kann aus trockenem Äther umkristallisiertes Chlor-nitro-indandion monatelang ohne jede Veränderung aufbewahrt werden. Auch die Schmelzpunkte beider Verbindungen zeigen eine Besonderheit: Das Chlor-Derivat schmilzt bei höherer Temperatur (123—124°) als das Brom-Derivat (114—115°), und je älter dieses ist, desto niedriger ist auch sein Schmelzpunkt (Zersetzung).

<sup>1)</sup> G. Wanag u. A. Lode, B. **71**, 1267 [1938].

<sup>2)</sup> G. Wanag, B. **69**, 1066 [1936].