

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

77. Jahrg. Nr. 5. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 279—369. — 19. Juli

## 53. Hans Brockmann, Rudolf Haase und Erika Freien- sehner: Über das Dracorubin, III. Mittell.: Oxydativer Abbau zu Draconol und Dracosäure.

[Aus der Biochem. Abteil. des Allgem. Chem. Universitätslaborat. Göttingen und d. Institut f. Organ. Chemie u. Biochemie d. Reichsuniversität Posen.]  
(Eingegangen am 28. Februar 1944.)

Aus dem „Drachenblut“ wurde vor einigen Jahren das rote, optisch aktive Dracorubin<sup>1)</sup> und kürzlich ein zweiter roter Farbstoff, das Dracorhodin, isoliert, dessen Konstitution als Anhydro-[7-oxy-5-methoxy-6-methyl-2-phenyl-benzopyranol] aufgeklärt wurde<sup>2)</sup>. Unsere ersten Versuche zur Konstitutionsermittlung des Dracorubins, für das wir die Bruttoformel  $C_{32}H_{24}O_5$  ermittelten<sup>3)</sup>, hatten folgendes ergeben: 1) Beim Alkaliabbau entsteht Acetophenon. 2) Bei der katalytischen Hydrierung bildet sich unter Aufnahme von 7—8 Mol.  $H_2$  ein krystallisiertes, farbloses Produkt, das  $\alpha$ -Hydrodracorubin. 3) Dieses geht beim Dehydrieren mit Chloranil in das rote, krystallisierte  $\beta$ -Hydrodracorubin über, das 2 oder 3 Mol. Wasserstoff mehr enthält als Dracorubin und sich von diesem in seinem Absorptionsspektrum nicht unterscheidet. 4) Ein Vergleich mit Benzopyryliumderivaten führt zu dem Schluß, daß im Dracorubin ein Derivat des Anhydro-[7-oxy-2-phenyl-benzopyranols] vorliegt.

Mit alkalischem Wasserstoffperoxyd entsteht aus Dracorubin, wie schon in einer früheren Mitteilung erwähnt<sup>3)</sup>, neben Benzoesäure ein gelbes, krystallisiertes Oxydationsprodukt. Wir haben dieses Produkt sowie den oxydativen Abbau des Dracorubins seitdem eingehender untersucht und berichten abschließend darüber, da es uns nicht möglich ist, die seit längerem unterbrochene Arbeit zu Ende zu führen.

Das gelbe Oxydationsprodukt, im folgenden als Draconol bezeichnet, hat nach unseren Befunden die Bruttoformel  $C_{24}H_{20}O_6$ . Es liefert mit Acetanhydrid ein schön krystallisiertes Diacetylderivat  $C_{24}H_{18}O_6(CO \cdot CH_3)_2$  und enthält demnach 2 OH-Gruppen. Ebenso wie Dracorubin ist es optisch aktiv. Bei der katalytischen Hydrierung geht es in eine krystallisierte, im Hochvakuum sublimierbare Oktahydro-Verbindung  $C_{24}H_{28}O_6$  über, die bei der Acetylierung ein Gemisch von Diacetyl- und Triacetylderivat ergibt. Bei der Hydrierung entsteht also eine neue Oxygruppe, ein Hinweis, daß Draconol

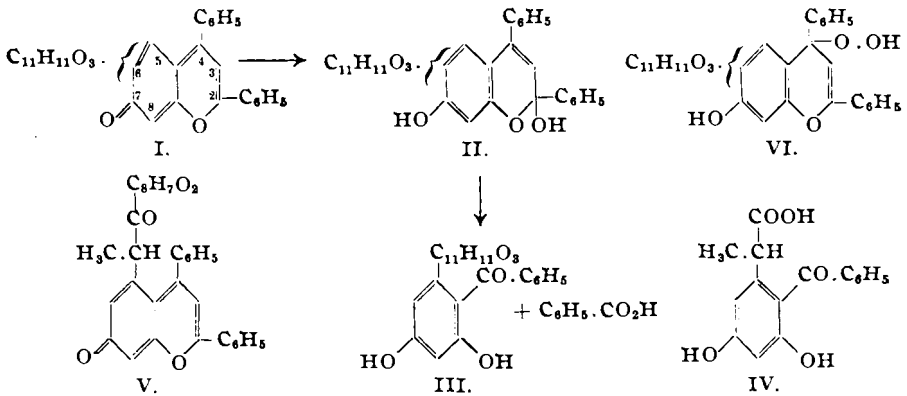
<sup>1)</sup> H. Brockmann u. R. Haase, B. **69**, 1950 [1936]; G. Hesse, A. **524**, 14 [1936].

<sup>2)</sup> H. Brockmann u. H. Junge, B. **76**, 751 [1943].

<sup>3)</sup> H. Brockmann u. R. Haase, B. **70**, 1733 [1937].

eine CO-Gruppe enthält. Auch langdauernde Behandlung des Draconols mit Hydroxylamin bei höherer Temperatur ergab kein Oxim. Mit Brom bildete sich ein kristallisiertes Dibromderivat  $C_{24}H_{18}O_6Br_2$ , das wir zum Unterschied von dem unten beschriebenen Isomeren als  $\alpha$ -Dibrom-draconol bezeichnet haben. Methylierung mit Dimethylsulfat unter energischen Bedingungen führte zu kristallisierten, methoxylhaltigen Produkten wechselnder Zusammensetzung, aus denen keine einheitliche Verbindung abgetrennt werden konnte. Bei der Oxydation mit Permanganat wurde Benzoesäure in einer Ausbeute gefaßt, die auf das Vorliegen eines unsubstituierten Phenylrestes schließen läßt.

In wäßrigem Alkali ist Draconol unlöslich, von 5-proz. alkohol. Lauge dagegen wird es mit gelber Farbe aufgenommen und in Pyridin mit alkohol. Lauge titriert, verhält es sich wie eine einbasische Säure. Daß Draconol keine Säure ist, folgt (von seiner Unlöslichkeit in wäßrigem Alkali abgesehen) daraus, daß es sich mit Diazomethan nicht verestern läßt und seine Diacetylverbindung in 5-proz. alkohol. Lauge unlöslich ist.



Die  $H_2O_2$ -Oxydation des Dracorubins führt also unter Verlust von 8 C- und 4 H-Atomen sowie unter Aufnahme von einem O-Atom zu einem Produkt, das zwei phenolische OH-Gruppen und einen unsubstituierten Phenylrest enthält. Die einfachste Deutung für diesen Befund scheint uns durch die Formelskizze I—III gegeben, in der Dracorubin (I) als ein im Benzolring substituiertes Anhydro-[7-oxy-2.4-diphenyl-benzopyranol] formuliert ist, das (vielleicht über das Pyranol II) unter Abspaltung des 2-Phenyl-Restes und von C-Atom 2 und 3 in Draconol (III), ein substituiertes Resorcin, übergeht. Ein ähnlicher Reaktionsverlauf ist bereits von W. Dilthey und F. Quint bei der  $H_2O_2$ -Oxydation von Benzopyryliumsalzen festgestellt worden<sup>4)</sup>. Daß Dracorubin 2 unsubstituierte Phenylreste enthält, konnte durch Permanganatabbau bewiesen werden, bei dem wir 1 Mol. kristallisierte Benzoesäure erhielten, eine Ausbeute, die bei nur einem Phenylrest wegen der unvermeid-

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **131**, 1 [1931]. Allerdings wurde die Oxydation der Benzopyryliumsalze in Eisessig durchgeführt. Dracorubin ist in Eisessig gegen  $H_2O_2$  recht beständig, während es in alkalischem Medium schnell angegriffen wird. Mit unserer Dracorubinformel nicht gut in Einklang zu bringen ist unsere Beobachtung, daß das Anhydro-[7-oxy-2.4-diphenyl-benzopyranol] im Gegensatz zum Dracorubin in Eisessig von  $H_2O_2$  verhältnismäßig rasch abgebaut wird.

lichen Verluste beim Abbau und Aufarbeiten nicht möglich ist. Die Stellung des zweiten Phenylrestes an C<sub>4</sub> ist nicht bewiesen, wir halten sie für wahrscheinlich, weil Dracorubin in seinem Absorptionsspektrum dem Anhydro-[7-oxy-2.4-diphenyl-benzopyranol] ähnlich ist.

In der Draconolformel III bleibt ein unbekannter Rest C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>, der mindestens ein asymmetrisches C-Atom enthalten muß. Nach weiter unten angeführten Befunden ist es wahrscheinlich, daß dieser Rest durch nur einen Substituenten des Resorcinringes verkörpert wird. Für seine in III angenommene *o*-Stellung zur CO-Gruppe spricht deren Widerstandsfähigkeit gegen Hydroxylamin.

Wir haben den H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Abbau auch beim Dibromdracorubin und  $\beta$ -Hydrodracorubin durchgeführt. Aus Dibromdracorubin entstand neben Benzoesäure ein schön krystallisiertes Dibromderivat C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>. Da es noch die beiden Br-Atome des Ausgangsmaterials enthält, muß in diesem der Heteroring sowie der Phenylrest an C<sub>2</sub> bromfrei sein. Das durch Abbau erhaltene Dibromprodukt ist mit dem isomeren durch Bromierung des Draconols erhaltenen  $\alpha$ -Dibrom-draconol nicht identisch und wurde daher  $\beta$ -Dibrom-draconol genannt. Mindestens 1 Br-Atom muß also in den beiden Isomeren verschiedene Stellung einnehmen.

Aus  $\beta$ -Hydrodracorubin erhielten wir mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ein krystallisiertes Oxydationsprodukt, das seiner Bruttoformel C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> nach um 6 H-Atome reicher ist als Draconol. Der Mehrgehalt von 6 H-Atomen, durch den sich  $\beta$ -Hydrodracorubin von Dracorubin unterscheidet, ist also im Oxydationsprodukt noch vorhanden. Demnach muß, wenn die oben angenommene Bildungsweise des Draconols richtig ist, das  $\beta$ -Hydrodracorubin einen unveränderten 2-Phenyl-Rest enthalten. Als Nebenprodukt entstand 1 Mol. Benzoesäure, eine Ausbeute, die als Beweis dafür anzusehen ist, daß auch der zweite Phenylrest des Dracorubins noch im  $\beta$ -Hydrodracorubin vorhanden ist<sup>5)</sup>.

Eine eingehendere Untersuchung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxydation des Dracorubins hat ergeben, daß neben dem Draconol noch zwei andere Oxydationsprodukte entstehen. Das eine ist dem Draconolrohprodukt beigemischt, geht beim Umkrystallisieren aus Methanol in die Mutterlauge und läßt sich aus deren Verdampfungsrückstand mit Bicarbonat extrahieren. Es fällt beim Ansäuern der Bicarbonatlösung aus und bildet aus Methanol umkrystallisiert farblose Nadeln vom Schmp. 163—165°. Aus der Löslichkeit in Bicarbonat folgt, daß eine Säure vorliegt. Wir haben sie Dracosäure genannt. Analysen und Mol.-Gew.-Bestimmungen passen leidlich auf die Formel C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Dracosäure ist optisch aktiv und gibt in alkohol. Lösung mit FeCl<sub>3</sub> eine violette Färbung. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt Abspaltung von CO<sub>2</sub> ein, das Spaltungsprodukt läßt sich als farbloses Öl im Hochvakuum destillieren und ist in wäßrigem Alkali löslich, in Bicarbonat dagegen unlöslich. Es zeigt noch geringe optische Aktivität.

Beim Abbau mit alkalischem Permanganat lieferte Dracosäure 0.6 Mol. krystallisierte Benzoesäure, ein Zeichen, daß ein unsubstituierter Phenylrest vorhanden ist. Methylierung mit Diazomethan ergab einen schön krystallisierten, optisch aktiven Monomethoxy-dracosäuremethylester C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, der im Hochvakuum unzersetzt destillierbar ist. Seine durch gut stimmende

<sup>5)</sup> Die auf Grund der Analysen auch mögliche Formel C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> für  $\beta$ -Hydrodracorubin (vergl. Fußn. 3) wird durch diese Befunde ausgeschlossen.

Analysen gesicherte Bruttoformel ist eine Stütze für die Dracosäureformel  $C_{16}H_{14}O_5$ . Verseifung des Methylesters mit Alkali lieferte ein öliges, in Bicarbonat unlösliches, Produkt, das aus der zunächst gebildeten Monomethoxydracosäure offenbar durch Decarboxylierung entstanden ist. Es ließ sich im Hochvakuum destillieren. Die Methoxylwerte des Destillats stimmen auf das Decarboxylierungsprodukt der Monomethoxydracosäure.

Von den 5 O-Atomen der Dracosäure gehören also zwei einer COOH-Gruppe und eines einer mit Diazomethan methylierbaren OH-Gruppe an. Da sich der Dimethyläther in alkohol. Lauge (50-proz. Methanol) löst, enthält Dracosäure offenbar noch eine zweite phenolische OH-Gruppe, die mit Diazomethan nicht erfaßt wird.

Wir haben gefunden, daß Dracosäure durch alkalisches  $H_2O_2$  auch aus Draconol entsteht. Dieser Übergang des Draconols in eine optisch aktive Säure  $C_{16}H_{14}O_5$  mit einem unsubstituierten Phenylrest, zwei phenolischen OH-Gruppen und der Eigenschaft, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt  $CO_2$  abzuspalten, läßt sich an Hand der Draconolformel III verstehen, wenn man annimmt, daß die Oxydation in der Seitenkette  $C_{11}H_{11}O_3$  einsetzt, und zwar unter Abspaltung von 8 C-Atomen und Ausbildung einer COOH-Gruppe. Dracosäure enthielt demnach noch den Resorcinring und die Benzoyl-Gruppe des Draconols<sup>6)</sup>, außerdem eine COOH-Gruppe und den Rest  $C_2H_4$ , in dem sich das asymmetrische C-Atom befinden muß. Formel IV, in der die Stellung der COOH-Seitenkette noch nicht festliegt, erlaubt eine befriedigende Deutung dieser Ergebnisse. Da die Methylierung von OH-Gruppen mit Diazomethan durch *o*-ständige CO-Gruppen gehindert wird, ist verständlich, daß nur die eine OH-Gruppe methyliert wird.

Wir halten es für wahrscheinlich, daß die COOH-Gruppe aus einer CO-Gruppe des Dracorubins entsteht, auf deren Vorhandensein wir schon früher aus der Tatsache geschlossen hatten, daß  $\beta$ -Hydrodracorubin im Gegensatz zum Dracorubin eine OH-Gruppe enthält. In der Seitenkette des Draconols und Dracorubins bleibt dann noch ein Rest  $C_8H_7O_2$ , in dem zweifellos ein substituierter Phenylrest vorhanden ist. Um die Funktion der beiden O-Atome zu klären, haben wir das Draconol mit Hilfe der Gaebelschen Reaktion<sup>7)</sup> auf das Vorliegen einer Methylenoxydgruppe geprüft. Das Ergebnis war negativ. Die Reaktion auf Methylenoxydgruppen mit konz. Schwefelsäure und Gallussäure<sup>8)</sup> ergab eine blaßgrüne Färbung. Mit dem gleichen Reagens trat bei der Dracosäure und ihrem Methoxymethylester eine schwache Grünfärbung auf<sup>9)</sup>, nicht dagegen beim Methylester, der durch Vakuumdestillation gereinigt war. Vielleicht läßt sich dieser Befund dadurch erklären, daß die Dracosäure durch geringe Mengen eines Abbauprodukts verunreinigt ist, das eine Methylenoxydgruppe enthält und aus dem Rest  $C_8H_7O_2$  stammt. Sollte sich dieser Befund durch weitere Untersuchungen bestätigen lassen, wären die beiden in ihrer Funktion bisher noch unbekanntes O-Atome des Dracorubins als Bestandteile einer Methylenoxydgruppe festgelegt.

<sup>6)</sup> Womit das fünfte O-Atom der Dracosäure einer CO-Gruppe zugeordnet ist.

<sup>7)</sup> Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. **248**, 225 [1910].

<sup>8)</sup> M. A. Labat, Bull. Soc. chim. France [4] **5**, 745 [1909].

<sup>9)</sup> Die grüne Farbe ist mit gleichen Mengen Narcotin, Berberin, Hydrastin oder Pipronylsäure ungleich intensiver und geht beim Stehenlassen in Blau über, während sie beim Draconol grün bleibt. Die Draconollösung zeigt dieselbe scharfe Absorptionsbande im Rot (658  $m\mu$ ) wie die grüne bzw. blaue Lösung der genannten Stoffe.

Die bisher gewonnenen Ergebnisse lassen sich mit der Dracorubinformel V vereinbaren, in der die Stellung der Seitenkette noch nicht festliegt<sup>10)</sup>. Weitere Abbauversuche am Draconol und an der Dracosäure, für die uns das Material fehlt, sind nötig, um zu entscheiden, wieweit diese mit allem Vorbehalt gegebene Formel richtig ist.

Die merkwürdigen Befunde bei der Hydrierung und Dehydrierung des Dracorubins<sup>3)</sup> (Aufnahme von 7 oder 8 Mol. H<sub>2</sub> und Abgabe von mindestens 4 Mol. H<sub>2</sub> bei der Dehydrierung mit Chloranil) lassen sich mit Formel V so deuten, daß im Anhydro-benzopyranol-Ring 4 H<sub>2</sub> und im Rest C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub> 3 Mol. H<sub>2</sub> aufgenommen werden. Dabei entstehen 2 OH-Gruppen (aus der CO-Gruppe des Anhydrorings und der des C<sub>11</sub>-Restes) entsprechend den 2 OH-Gruppen des  $\alpha$ -Hydro-dracorubins. Bei der Dehydrierung wird das Anhydro-pyranolsystem wieder regeneriert, während 3 H<sub>2</sub> im C<sub>11</sub>-Rest verbleiben (Bildung von Hexahydrodraconol aus  $\beta$ -Hydro-dracorubin). In Analogie zur Hydrierung der Anthocyanidine<sup>11)</sup> sollte man die Aufnahme von nur 2 Mol. H<sub>2</sub> durch das Benzopyranolsystem erwarten. Die reversible Aufnahme von 2 weiteren Mol. H<sub>2</sub> muß im Benzolring erfolgen und zu dessen partieller Hydrierung führen. Daß ein derartiges Hydrierungsprodukt gefaßt wird, hängt offenbar mit seiner Schwerlöslichkeit zusammen, derzufolge es aus der Reaktionslösung ausfällt.

Bei der Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gelang es, wie schon erwähnt, noch ein drittes Oxydationsprodukt zu erhalten, das in farblosen Nadeln kristallisiert. Es hat die Bruttoformel C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>, und entsteht in guter Ausbeute, wenn bei Gegenwart von wenig Alkali oxydiert wird. Durch Reduktion mit Zinkstaub in Pyridin-Eisessig geht es in Dracorubin über. Wir halten die Verbindung für ein Peroxyd, dem wahrscheinlich Formel VI zukommt<sup>12)</sup>. Versuche, es mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> um Draconol abzubauen, waren erfolglos.

Zum Schluß mag noch erwähnt werden, daß wir bei der Umsetzung des Dracorubins mit Hydroxylamin ein farbloses, kristallisiertes Produkt erhielten, das beim Erhitzen auf 180° rot wird und dann die Banden des Dracorubins zeigt. Den Analysen nach liegt ein Additionsprodukt von NH<sub>2</sub>.OH an Dracorubin vor, das mit 1 Mol. Pyridin kristallisiert. Die Addition erfolgt wahrscheinlich an dem chinoiden System der Anhydrobase.

### Beschreibung der Versuche.

Draconol: 400 mg Dracorubin wurden in 40 ccm Methanol suspendiert und mit 4 ccm 3-n KOH und 1 ccm Perhydrol (Merck) versetzt. Nach 2 Tagen wurde die filtrierte hellgelbe Reaktionslösung mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt und mit 2-n Schwefelsäure angesäuert. Ausgefallenes hellgelbes Rohprodukt 3-mal aus Methanol: Hellgelbe Nadeln (100 mg), Schmp. 256°. Löslich in Pyridin, Aceton, Alkohol. Alkali (5% KOH in 70-proz. Methanol), schwer löslich in Methanol, Benzol und Eisessig. FeCl<sub>3</sub>-Reaktion in Methanol: Schmutzig-grün. Draconol kristallisiert mit Methanol und Benzol und hält diese Lösungsmittel hartnäckig fest.

<sup>10)</sup> Sie könnte auch an C<sub>6</sub> oder C<sub>8</sub> des Benzolringes stehen oder gegen den Phenylrest an C<sub>4</sub> vertauscht sein.

<sup>11)</sup> K. Freudenberg u. Mitarb., A. 444, 135 [1925].

<sup>12)</sup> Vergl. a. W. Dilthey u. W. Höschel, Journ. prakt. Chem. [2] 138, 44 [1933].

$C_{24}H_{20}O_6$ . Ber. C 71.27, H 4.99, Mol.-Gew. 404, Äquival.-Gew. 404 (einbasisch).  
Gef. (bei 180° i. Hochvak. getr. Präp.) C 71.20, H 5.23, Mol.-Gew. 399 (Phenol),  
Äquival.-Gew. 399 (in Pyridin mit alkohol. Lauge).

$[\alpha]_D^{20}$ : +64.8° (0.55% in Pyridin).

Das Filtrat des Rohprodukts wurde nach Zerstörung des  $H_2O_2$  mit  $MnO_2$  bei alkal. Reaktion auf ein kleines Vol. eingengt und nach Ansäuern erschöpfend mit Äther extrahiert. Der ölige Rückstand der Ätherauszüge lieferte bei der Wasserdampf-Dest. ein saures Destillat, das nach Neutralisation auf wenige ccm eingengt und dann angesäuert wurde. Der ausgefallene Niederschlag bestand aus Benzoesäure (50 mg), die nach Sublimation durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde.

Diacetyl-draconol: 200 mg Draconol wurden in 3 ccm Acetanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat 1 Stde. gekocht. Beim Erkalten ausgeschiedenes Rohprodukt 2-mal aus Benzol oder Aceton: Farblose Nadeln (115 mg), Schmp. 195—196°. Unlöslich in kaltem, alkohol. Alkali.

$C_{24}H_{18}O_6(CO.CH_3)_2$ . Ber. C 68.84, H 4.95,  $CH_3CO$  17.6, Mol.-Gew. 488.  
Gef. (bei 100° i. Hochvak. getrockn. Präp.) C 68.24, H 5.13,  $CH_3CO$  17.11, Mol.-Gew. 476 (Campher).

$[\alpha]_D^{20}$ : -190° (0.62% in Pyridin).

$\alpha$ -Dibrom-draconol: 100 mg Draconol in 120 ccm Chloroform mit 1 g Brom 10 Min. zum Sieden erhitzt. Aus der eingengten Chloroformlösung farblose Krystalle. 2-mal aus Methanol; Schmp. 182—184°.

$C_{24}H_{18}O_6Br_2$ . Ber. Br 28.43. Gef. Br 28.01.

Oktahydro-draconol: 390 mg Draconol wurden in 35 ccm Eisessig mit 100 mg Pt hydriert. Nach etwa 2 Stdn. war das Draconol vollständig in Lösung gegangen. Im weiteren Verlauf der Hydrierung fielen nach Aufnahme von etwa 4 Mol.  $H_2$  farblose, feine Nadeln aus. 1-mal aus Benzol: Schmp. 200°. Zur Reinigung im Hochvak. bei 200° sublimiert.

$C_{24}H_{20}O_6$ . Ber. C 69.86, H 6.85. Gef. C 69.75, H 6.85.

Acetylierung: 100 mg Oktahydro-draconol wurden 3 Stdn. in Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat gekocht. Beim Erkalten ausgefallenes Produkt 1-mal aus Methanol: Schmp. 200—201°.

$C_{24}H_{22}O_6(CO.CH_3)_2$ . Ber.  $CO.CH_3$  23.9. Gef.  $CO.CH_3$  21.45.

Oxydation des Draconols: 550 mg Draconol in 200 ccm Aceton wurden solange mit einer gesätt. Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton versetzt, bis beim Erwärmen keine Entfärbung mehr eintrat. Der ausgefallene Mangandioxyd-Niederschlag wurde in verd. Schwefelsäure mit 3-proz.  $H_2O_2$  in Lösung gebracht und die Reaktionslösung mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat schüttelte man mit Äther durch und entzog dem Äther durch Ausschütteln mit wäbr. Bicarbonat die sauren Anteile. Aus der Bicarbonatlösung wurden nach Ansäuern und Ausäthern weiße, glänzende Blättchen von Benzoesäure erhalten. Schmp. und Mischschmp. 121°.

Oxydation des Dibrom-draconol,  $\beta$ -Dibrom-draconol: 500 mg Dibrom-draconol wurden, wie bei der Darstellung des Draconols beschrieben, mit  $H_2O_2$  oxydiert und aufgearbeitet. Oxydationsprodukt 3-mal aus Aceton: Farblose Nadeln, Schmp. 270° (Rotfärbung).

$C_{24}H_{18}O_6Br_2$ . Ber. C 51.27, H 3.23, Br 28.43. Gef. C 51.34, H 4.03, Br 27.73.

Oxydation des  $\beta$ -Hydro-draconol, Hexahydro-draconol: 190 mg  $\beta$ -Hydro-draconol wurden, wie beim Draconol beschrieben, mit  $H_2O_2$  oxydiert und aufgearbeitet. Rohprodukt (76 mg) 2-mal aus Methanol:

Schmp. 234—235°. Aus der Mutterlauge des Rohprodukts 46 mg Benzoesäure (1 Mol.).

$C_{24}H_{26}O_6$ . Ber. C 70.22, H 6.39. Gef. C 70.26, H 6.10.

Oxydation von Dracorubin: 2 g Dracorubin wurden mit 30 ccm konz. methylalkohol. Kalilauge (75 g KOH in 25 ccm Wasser + 50 ccm Methanol) solange unter Stickstoff auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich alles gelöst hatte. Nach Abdampfen des Methanols wurde mit 1-proz.  $KMnO_4$ -Lösung versetzt, bis die Rosafärbung auch beim Erwärmen bestehen blieb. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure und Auflösung des  $MnO_2$ -Niederschlags durch Zusatz von Oxalsäure wurde mit Wasserdampf destilliert. Aus dem schwach alkalisch gemachten Filtrat fiel nach Einengen und Ansäuern Benzoesäure aus. (516 mg = 1.03 Mol.) 1-mal aus Wasser: Schmp. 121°.

Dracosäure: Die beim Umkrystallisieren des rohen Draconols aus Methanol erhaltenen Mutterlaugen hinterließen beim Verdampfen im Vak. einen Rückstand, der mehrmals mit heißer Bicarbonatlösung extrahiert wurde. Aus dem Bicarbonatauszug fiel beim Ansäuern ein flockiger, weißer Niederschlag aus. 3-mal aus verd. Methanol: Glänzende, farblose Nadeln, Schmp. 163—165°. Löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Bicarbonat, unlöslich in Benzin. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entwickelt sich  $CO_2$ .  $FeCl_3$ -Reaktion in Methanol: Schmutzig-violett.

$C_{16}H_{14}O_5$ . Ber. C 67.12, H 4.93, Mol.-Gew. 286.

Gef. (bei 140° im Vak. getrockn. Präp.) C 67.08, H 5.50, Mol.-Gew. 249 (Campher), 293 (Titration).

$[\alpha]_D^{20}$ : —54.1° (0.74% in Chloroform).

Oxydation von Dracosäure: Eine Lösung von 184 mg Dracosäure in 20 ccm *n*-NaOH wurde bei 70–80° solange mit 1-proz.  $KMnO_4$ -Lösung versetzt bis die Rosafärbung längere Zeit bestehen blieb. Nach Ansäuern mit 2-*n*  $H_2SO_4$  und Beseitigung des ausgeschiedenen  $MnO_2$  mit Oxalsäure wurde abdestilliert und das verdampfte Wasser wiederholt ersetzt. Das Destillat wurde nach Neutralisation mit  $n/_{10}$ -NaOH zur Trockne verdampft, der Rückstand nach Anfeuchten mit konz. Salzsäure im Exsiccator getrocknet und sublimiert. 47 mg Benzoesäure (0.6 Mol.) vom Schmp. 120°, Mischschmp. 120°.

Monomethoxy-dracosäuremethylester: 70 mg Dracosäure wurden in äther. Diazomethanlösung gelöst (Gasentwicklung). Rückstand der Reaktionslösung 2-mal aus 90-proz. Methanol: Derbe, farblose Nadeln, Schmp. 124°. Destilliert bei 200°/0.02 mm. Unlöslich in 50-proz. Methanol, löslich in 50-proz. Methanol mit 10% KOH. In kalter, wäbr. Lauge unlöslich.  $FeCl_3$ -Reaktion in Methanol: Stahlblau.

$[\alpha]_D^{20}$ : —78.5° (0.64% in Chloroform).

$C_{18}H_{18}O_5$ . Ber. C 68.78, H 5.77,  $CH_3O$  19.75, Mol.-Gew. 314.

Gef. „ 68.86, „ 5.78, „ 19.86, „ 350 (Campher).

Alkalisplaltung: 100 mg des obigen Esters in 4 ccm 2-*n* NaOH 3 Stdn. unter N auf dem Wasserbad erhitzt und 1 Stde. gekocht. Angesäuert, ausgefallenes Öl in Natronlauge gelöst und  $CO_2$  eingeleitet. Niederschlag, bei 200°/0.02 mm destilliert, ergab farbloses Öl. Filtrat des Niederschlags lieferte mit Säure sehr geringe amorphe Fällung.

$C_{16}H_{16}O_3$ . Ber.  $CH_3O$  12.11. Gef.  $CH_3O$  12.41.

Dracorubinperoxyd: Bei der oben beschriebenen Darstellung des Draconols fällt beim Stehen der Reaktionslösung ein rosafarbener Niederschlag aus. Er besteht zum Teil aus Kaliumcarbonat, das sich mit Wasser entfernen

läßt. Der Rückstand krystallisiert aus Chloroform-Methanol in blaß-rosafarbenen Nadeln, die sich beim Erhitzen unter Rotfärbung zersetzen. Die Pyridinlösung färbt sich beim Erwärmen tiefrot und zeigt unscharfe Absorptionsbanden bei 570 und 537  $\mu$ . Bei der Alkalischmelze entsteht am Geruch erkenntlich Acetophenon in sehr geringer Menge. In alkohol. Lauge ist das Oxydationsprodukt erst beim Kochen löslich. Beim Erhitzen auf 120° im Vak. tritt kein Gewichtsverlust ein.

$C_{32}H_{26}O_7$ . Ber. C 73.55, H 5.01, Mol.-Gew. 522.

Gef. „ 73.22, „ 4.76, „ 545 (Phenol).

Reduktion: 300 mg Peroxyd in 10 ccm Pyridin gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen Eisessig bei Raumtemperatur mit Zinkstaub behandelt. Nach 12 Stdn. wurde das tiefrot gewordene Reaktionsgemisch kurz erwärmt, vom Zinkstaub abgetrennt und in Wasser gegossen. Nach Durchschütteln mit Benzol wurde HCl in die Benzollösung geleitet und das ausgefallene Chlorid mit Natriumacetat in die Base übergeführt, die zur Reinigung durch eine Säule von  $Al_2O_3$  IV<sup>13)</sup> filtriert wurde. Aus dem Filtrat rote Nadeln, die mit Dracorubin keine Schmelzpunktniedrigung gaben und die gleichen Absorptionsbanden wie dieses zeigten.

Dracorubin und Hydroxylamin: 250 mg Dracorubin wurden in 8 ccm Pyridin mit überschüss. Hydroxylamin erwärmt, wobei sich der Farbstoff löste und die anfangs tiefrote Lösung hellgelb wurde. Auf Zusatz von Wasser schieden sich feine, hellrosa Nadeln ab. Nach Auskochen mit Methanol aus Pyridin-Wasser farblose Prismen, die sich gegen 180° rot färben. In heißer 2-n Lauge farblos löslich, beim Kochen Rotfärbung und Abscheidung eines roten Niederschlags, der in Benzol die Absorptionsbanden des Dracorubins zeigt.

$C_{32}H_{24}O_5 \cdot NH_2 \cdot OH + C_5H_5N$ . Ber. C 73.98, H 5.37, N 4.67,  $C_5H_5N$  13.16.

Gef. „ 73.44, „ 5.56, „ 4.75, „ 12.76

(Gew.-Verl. bei 130°/0.02 mm).

## 54. Gunther Lock und Elisabeth Walter: Über eine Synthese des symmetrischen Hexahydroxyrens\*).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]

(Eingegangen am 23. Februar 1944.)

Durch Hydrierung von Pyren (I) mit Jodwasserstoff<sup>1)</sup>, mit Natrium in Amylalkohol<sup>2) 3) 4)</sup> und mit Wasserstoff bei Gegenwart von Katalysatoren unter Druck<sup>5)</sup> wird ein Hexahydroxyren erhalten, für das Schmelzpunkte von 127° bis 134.4° angegeben werden. Bei der Umsetzung mit Natrium in Amylalkohol und bei der katalytischen Hydrierung ist neben diesem Hexahydroxyren noch ein Isomeres vom Schmp. 106° beobachtet worden.

<sup>13)</sup> H. Brockmann u. H. Schodder, B. **74**, 73 [1941].

\* II. Mittel.: „Über Synthesen polycyclischer Ringsysteme“; I. Mittel.: B. **75** 1158 [1942].

<sup>1)</sup> C. Graebe, A. **158**, 297 [1871]. <sup>2)</sup> G. Goldschmiedt, A. **351**, 226 [1907].

<sup>3)</sup> E. Langstein, Monatsh. Chem. **31**, 870 [1910].

<sup>4)</sup> J. W. Cook, C. L. Hewett u. I. Hieger, Journ. chem. Soc. London **1933**, 395 (C. **1933** II, 549).

<sup>5)</sup> J. Kagehira, C. **1932** I, 1359; E. A. Coulson, Journ. chem. Soc. London **1937**, 1298 (C. **1937** II, 3882); M. Pier u. K. Schoenemann, Dtsch. Reichs-Pat. 654 201 (C. **1938** I, 3997); L. F. Fieser u. F. C. Novello, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 1855 [1941] (C. **1941** I, 1287).