

352. Hans Brockmann und Rudolf Haase: Über Dracorubin, den roten Farbstoff des „Drachenblutes“ (I. Mitteil.).

[Aus d. Biochem. Abteil. d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. in Göttingen.]
(Eingegangen am 7. Juli 1936.)

Als „Drachenblut“ (*Sanguis draconis*) sind pflanzliche Exkrete verschiedener Herkunft im Handel, die zu den Benzoeharzen gehören und ihren Namen der dunkelroten, an geronnenes Blut erinnernden Farbe ihrer Stücke verdanken. Von den verschiedenen Sorten Drachenblut ist das gebräuchlichste das Palmdrachenblut aus der Beerenfrucht von *Calamus draco*, einer klimmenden Palme, die auf Sumatra, Borneo und den Sundainseln heimisch ist. Das Harz quillt zwischen den dachziegelartig angeordneten Schuppen der roten Beerenfrüchte hervor und wird ohne weitere Verarbeitung in den Handel gebracht. Andere Sorten sind Socotra-Drachenblut aus *Dracaena cinnabari* (Liliaceae), amerikanisches Drachenblut aus *Pterocarpus draco* L. (Leguminosae) und das nicht mehr gebräuchliche kanarische Drachenblut aus *Dracaena draco*.

Medizinische Verwendung fand *Sanguis draconis* früher bei Diarrhöen, bei Dysenterie und zur Bereitung von Pflastern. Technisch wird es heute noch bei der Firnis- und Lackfabrikation, sowie zur Herstellung von Pigmentpapieren verwendet. In der analytischen Chemie dient es bei der Dracorubin-Probe zur Untersuchung von Benzol-Benzin-Gemischen.

Über den roten Farbstoff des Drachenblutes liegt neben einigen älteren, ungenauen Angaben¹⁾ nur eine Untersuchung von S. Fraenkel und E. David²⁾ vor, die als Ausgangsmaterial kanarisches Drachenblut verwendeten. Eine Isolierung des roten Farbstoffes, den sie als Dracorubin bezeichneten, gelang nicht; für ihre Versuche benutzten die genannten Autoren das mehrmals aus Äther mit Petroläther umgefällte Harz vom Schmp. 145°. Ihre Ergebnisse über die Bruttoformel und den oxydativen Abbau dieses Rohproduktes lassen über die Konstitution des darin enthaltenen Farbstoffes keine sicheren Schlüsse zu.

Im Verlauf von Arbeiten über pflanzliche Naphthochinon-Farbstoffe³⁾ haben wir das Drachenblut näher untersucht, da das Vorkommen von Anthrachinon-Farbstoffen in den Aloe-Harzen vermuten ließ, daß ähnliche Farbstoffe auch in *Sanguis draconis* vorliegen könnten. Diese Vermutung hat sich als unrichtig erwiesen. Die Isolierung des roten Drachenblut-Farbstoffes, die uns geglückt ist, hat ergeben, daß dieser Farbstoff, für den wir den Namen Dracorubin beibehalten haben, einen neuen Typus eines Harzfarbstoffes darstellt. Das hat uns veranlaßt, eine eingehendere Bearbeitung der Drachenblut-Farbstoffe, besonders auch mit Rücksicht auf ihre verschiedene Herkunft, in Angriff zu nehmen, über deren erste Ergebnisse im folgenden berichtet werden soll.

Als Ausgangsmaterial diente pulverisiertes, indisches Drachenblut der Firma E. Merck. Durch Extraktion mit heißem Benzol wurde zunächst das Harz von unlöslichen schwarzbraunen Bestandteilen abgetrennt. Die tief gelbrot gefärbte Benzol-Lösung zeigte 3 Absorptionsbanden, mit deren Hilfe sich die Anreicherung des Farbstoffes verfolgen ließ.

¹⁾ Literatur bei S. Fraenkel u. E. David, l. c.

²⁾ Biochem. Ztschr. 187, 146 [1927].

³⁾ H. Brockmann u. H. Roth, Naturwiss. 25, 246 [1935]; H. Brockmann, H. Roth u. H. Trischmann, A. 521, 1 [1935].

Die Isolierung des Dracorubins gelang uns durch chromatographische Adsorption nach Tswett. Beim Filtrieren des Benzol-Auszuges durch eine Säule von standardisiertem Aluminiumoxyd wurde die Hauptmenge des Farbstoffes im oberen Teil der Säule adsorbiert und konnte daraus als violett-rotes Pulver gewonnen werden. Die leuchtend rot gefärbte Lösung dieses Rohproduktes in Chloroform wurde zur weiteren Reinigung abermals durch eine Schicht von Aluminiumoxyd filtriert. Aus der unteren Zone des Chromatogramms, das mehrere, verschieden gefärbte Zonen aufwies, konnte Dracorubin in reinem Zustande in Form von granatroten, glänzenden Nadelchen isoliert werden, die nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 315° schmolzen und sich bei nochmaliger weiterer Adsorption als einheitlich erwiesen. Die Ausbeute betrug etwa 1.5% des Ausgangsmaterials.

Die verschiedenen Zonen der Chromatogramme deuten darauf hin, daß Dracorubin nicht der einzige Farbstoff des Drachenblutes ist; unsere Untersuchung darüber ist noch nicht abgeschlossen. Sicher aber ist, daß Dracorubin, das sich schon in der Lösung des Ausgangsmaterials durch seine Absorptionsbanden zu erkennen gibt, als der typische Farbstoff von *Sanguis draconis* anzusehen ist, dem es seinen Namen und zum Teil auch seine technische Verwendung verdankt.

Der neue Farbstoff ist in Chloroform und Pyridin gut, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln wenig oder garnicht löslich. Seine gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt grüne Fluoreszenz. In der folgenden Tabelle ist die Lage der Absorptionsbanden in verschiedenen Lösungsmitteln angegeben.

Lage der Absorptionsbanden (Schwerpunkte) in $m\mu^4$.

Schwefelkohlenstoff	604	557	513	(477)
Chloroform	571	527	490	
Benzol	581	539	496	(462)
Methanol	578	536	495	

Bemerkenswert ist die Fähigkeit des Dracorubins, mit Säuren gut krystallisierende, gelbe salzartige Additionsverbindungen zu bilden. Wir konnten ein in gelben, glänzenden Nadeln krystallisierendes Hydrochlorid, Perchlorat und Pikrat darstellen, aus denen sich durch Behandeln mit Laugen der Farbstoff zurückgewinnen läßt. Das Hydrochlorid wird durch Wasser zerlegt und gibt an der Luft langsam Chlorwasserstoff ab. Die Analyse der Farbstoffsalze ergab unter der Voraussetzung, daß sie ein Mol. Säure enthalten, ein Molekulargewicht von etwa 300. Die Eigenschaft des Dracorubins, sich mit Säuren zu salzartigen Verbindungen umzusetzen, gibt sich beim Ansäuern seiner Lösungen durch Farbumschlag von rot nach gelb zu erkennen und kann mit Vorteil zur Darstellung des Farbstoffes verwendet werden. Zu dem Zweck versetzt man den Benzol-Auszug des Ausgangsmaterials mit überschüssiger Pikrinsäure, zerlegt das ausgefallene Pikrat mit Lauge und reinigt den so erhaltenen Rohfarbstoff durch Adsorption an Aluminiumoxyd. Diese Darstellungsweise ist einfacher und ergiebiger als die oben beschriebene, die zur ersten Isolierung benutzt wurde.

Dracorubin enthält keinen Stickstoff, besitzt keine Methoxylgruppen und zeigt bei der Zerewitinoff-Roth-Bestimmung⁵⁾ keine aktiven Wasser-

⁴⁾ Gemessen mit dem Gittermeßspektroskop von Zeiß. Eingeklammerte Zahlen bedeuten schwache Banden. ⁵⁾ H. Roth, Mikrochemie 11, 141 [1932].

stoffatome. Die Aceton-Bestimmung nach R. Kuhn und H. Roth⁶⁾ fällt negativ aus, was für die Abwesenheit von Isopropyliden-Gruppen spricht; dagegen liefert der oxydative Abbau mit Chromsäure nach R. Kuhn und H. Roth⁷⁾ 1.7 Mol. Säure. Die Elementaranalysen von Präparaten verschiedener Darstellung ergeben mit befriedigender Übereinstimmung die Bruttoformel $C_{12}H_{14}O_3$. In Übereinstimmung damit steht das durch Analyse der Salze ermittelte Molekulargewicht.

Gegen verd. alkoholische Lauge ist der Farbstoff ziemlich beständig, bei längerem Kochen mit konz. alkohol. Lauge wird er unter Entfärbung abgebaut. Dabei entsteht ebenso wie bei der Alkalischemelze Benzoessäure und es tritt Geruch nach Acetophenon auf.

Bei der katalytischen Hydrierung in Methanol oder Essigester mit Platin als Katalysator tritt nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff Entfärbung ein, worauf die Hydrierung zum Stillstand kommt. An der Luft wird die farblose Reaktionslösung wieder rot, aus dem Eindampfrückstand läßt sich der Farbstoff zurückgewinnen. Die Entfärbung nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff muß als Bestätigung für das aus der Analyse der Farbstoffsalze ermittelte Molekulargewicht angesehen werden. Bei der Hydrierung in Eisessig tritt erst nach Verbrauch von 2 Mol. Wasserstoff Entfärbung der gelben Lösung ein, die weitere Aufnahme von Wasserstoff verläuft nur träge und kommt nach Addition von 5 Mol. Wasserstoff fast ganz zum Stillstand. Aus der Reaktionslösung scheidet sich in feinen, weißen Nadelchen ein farbloses Hydrierungsprodukt vom Schmp. 242° ab.

In den gelben, gut krystallisierenden Verbindungen, die Dracorubin mit Säuren bildet, liegen zweifellos Oxoniumsalze vor. Ihr Verhalten erinnert stark an das der Oxoniumsalze von 2-Phenyl-benzopyran-Derivaten. Ebenso wie Dracorubin zeigen diese Verbindungen in konz. Schwefelsäure grüne Fluoreszenz, geben bei der Alkalispaltung Benzoessäure und Acetophenon⁸⁾ und gleichen, wie wir feststellen konnten, spektroskopisch einigen Umwandlungsprodukten des Dracorubins. Der eingehende Vergleich mit Derivaten des 2-Phenyl-benzopyrans, der stufenweise oxydative Abbau des Dracorubins und die Aufklärung der Hydrierungsprodukte, worüber demnächst berichtet werden soll, werden entscheiden, ob unsere Arbeitshypothese, nach der im Dracorubin ein Derivat des 2-Phenyl-benzopyrans vorliegt, zu Recht besteht.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Dracorubin: 1 kg fein gepulvertes Drachenblut (Merck) wurde in Portionen von 250 g mit 1.5 l Benzol ausgekocht und die tiefrote Lösung nach dem Erkalten vom Rückstand (90 g) abfiltriert. Das Filtrat blieb nach Zusatz von 10 g Pikrinsäure über Nacht stehen. Der braune Niederschlag wurde abgesaugt, gründlich mit Benzol ausgekocht, noch 2-mal mit Benzol 1 Stde. auf der Maschine geschüttelt und nach dem Absaugen an der Luft getrocknet. Die vereinigten Niederschläge aus 1 kg Ausgangsmaterial wurden alsdann in 500 ccm Methanol suspendiert, auf dem Wasserbade erwärmt und mit einer Lösung von 40 g KOH in 100 ccm Wasser versetzt, um aus dem Pikrat den Farbstoff in Freiheit zu setzen. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen,

⁶⁾ B. 65, 1285 [1932].

⁷⁾ B. 66, 1274 [1933].

⁸⁾ Bülow u. Sicherer, B. 34, 3892 [1901].

nochmals in Wasser suspendiert und nach dem Absaugen im Vak. über Chlorcalcium getrocknet. Rote Nadeln, Schmp. 287° ; Ausbeute 36 g.

Das Rohprodukt wurde durch Adsorption an Aluminiumoxyd weiter gereinigt. Man löste in Chloroform und adsorbierte in einer Säule von standardisiertem Aluminiumoxyd. Die unterste schmale, braune Zone des Chromatogrammes wurde mit Chloroform herausgewaschen und darauf der Farbstoff aus der leuchtend rot gefärbten Hauptzone mit methanolhaltigem Chloroform eluiert. Man dampfte das Lösungsmittel ab, löste den Rückstand in einem Gemisch von 90% Benzol und 10% Methanol und engte die Lösung auf dem Wasserbade ein, bis sich Krystalle abschieden. Nach dem Erkalten wurden diese abgenutscht und im Vakuum getrocknet. Dracorubin krystallisiert aus Benzol in granatroten, glänzenden rechtwinkligen Prismen und schmilzt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 315° (Berl-Block). Der so gereinigte Farbstoff erwies sich bei nochmaliger Adsorption aus Chloroform an Aluminiumoxyd als einheitlich.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100 bzw. 140° getrocknet. Die Zahlen vor den Substanzmengen bezeichnen Präparate verschiedener Darstellungen.

1) 3.544, 3.848 mg Sbst.: 10.22, 11.085 mg CO_2 , 1.62, 1.805 mg H_2O . — 2) 2.860, 2.802 mg Sbst.: 8.26, 8.09 mg CO_2 , 1.27, 1.26 mg H_2O . — 3) 2.820, 2.825 mg Sbst.: 8.11, 8.11 mg CO_2 , 1.24, 1.25 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 78.59, H 4.86.

Gef. 1) „ 78.67, 78.56, „ 5.12, 5.25.

2) „ 78.77, 78.74, „ 4.97, 5.03.

3) „ 78.43, 78.29, „ 4.92, 4.95.

Aceton-Bestimmung: 10.585 mg Sbst.: 0.20 ccm $n_{D^{20}}$ -Jod. Entspricht ungefähr dem Blindwert.

Chromsäure-Oxydation: 8.292 mg Sbst.: 4.79 ccm $n_{D^{100}}$ -NaOH. 1.67 Mol. Säure.

Bestimmung der aktiven H-Atome nach Zerewitinoff-Roth: 6.669 mg Sbst.: $v_g = 0.04$ ccm bei 18° in Pyridin.

Dracorubin ist unlöslich in Wasser, Benzin und Petroläther, wenig löslich in Äther, Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton und Essigester. Von Chloroform und heißem Benzol wird der Farbstoff gut aufgenommen, die Löslichkeit wird durch Zugabe von etwas Methanol erhöht. Aus Chloroform krystallisiert Dracorubin mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystall-Chloroform, aus heißem Methanol in langen roten Nadeln, die ein Mol. Krystall-Methanol enthalten. Dieselben Krystalle scheiden sich aus Benzol-Methanol-Gemischen ab, die mehr als 15% Methanol enthalten. Die methanol- und chloroform-haltigen Krystalle sind hellfarbiger als das reine Dracorubin. Durch Erhitzen im Vakuum auf 180° wurde der Gehalt an Krystall-Methanol bzw. Krystall-Chloroform bestimmt.

0.2932 g Sbst.: 0.0302 g CH_3OH .

Ber. (1 Mol. CH_3OH) 9.94. Gef. 10.30.

0.2956 g Sbst.: 0.053 g CCl_3H .

Ber. ($\frac{1}{2}$ Mol. CCl_3H) 17.06. Gef. 18.01.

Hydrierung: 0.1660 g Farbstoff wurden in 30 ccm Methanol gelöst und nach Zusatz von Pt-Katalysator geschüttelt. Nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff war die Lösung farblos und die Hydrierung kam zum Stillstand. Die Reaktionslösung färbte sich an der Luft wieder rot. Aus der

Lösung konnte der Farbstoff durch Reinigung über das Pikrat und nachfolgende Adsorption zurückgewonnen werden. Aufgenommen H_2 : 12.1 ccm (red.). Ber.: 12.8 ccm.

Dracorubin-Hydrochlorid: In eine Lösung von Dracorubin in Methanol, die etwas Benzol enthielt, wurde trocknes HCl-Gas eingeleitet. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung des Hydrochlorids in gelben, glänzenden Nadelchen, die abfiltriert und mit wenig HCl-haltigem Methanol gewaschen wurden. Beim Trocknen verlieren die Krystalle langsam HCl, beim Kochen mit Wasser werden sie unter Abscheidung von rotem Farbstoff zerlegt. Beim Erhitzen auf etwa 130—140° tritt unter Abgabe von HCl Rotfärbung ein. Zur Analyse wurde das frisch dargestellte Salz nach kurzem Trocknen im Hochvakuum auf 200° erwärmt. Aus dem Gewichtsverlust wurde der HCl-Gehalt berechnet.

14.461, 17.850 mg Sbst.: 1.54°, 1.860 mg HCl.

$C_{19}H_{14}O_8$, HCl. Ber. HCl 11.17. Gef. HCl 10.65, 10.41.

Dracorubin-perchlorat: Die Lösung des Farbstoffes in einem Gemisch von Chloroform-Methanol wurde mit 30-proz. Perchlorsäure geschüttelt, wobei das Perchlorat in hellgelben Nadelchen ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Im Gegensatz zum Hydrochlorid ist das Perchlorat gegen Wasser ziemlich beständig.

Kalischmelze: 0.5 g Dracorubin wurden in eine Schmelze von 6 g KOH, die etwas Wasser enthielt, bei 100° eingetragen, worauf 10 Min. auf 230° erhitzt wurde. Dabei trat deutlich Geruch nach Acetophenon auf. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser gelöst, von unlöslichen Flocken abfiltriert, mit Phosphorsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Äther-Auszug wurde gründlich mit Bicarbonat-Lösung durchgeschüttelt, diese angesäuert und erneut mit Äther ausgezogen. Der Äther-Extrakt hinterließ beim Verdampfen einen Rückstand, aus dem durch Umkrystallisieren aus Wasser oder besser durch Vakuum-Sublimation glänzende Blättchen vom Schmp. 120° erhalten wurden, die im Gemisch mit Benzoesäure keine Schmelzpunktsdepression zeigten und alle Eigenschaften der Benzoesäure besaßen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir für die Unterstützung unserer Arbeit und die Überlassung eines Gittermeßspektroskopes unseren verbindlichsten Dank aus.
