

Über das Bryoidin

Von

M. MLADENOVIĆ und H. LIEB

Aus dem Chem. Institut der Universität Zagreb und Med. Chem. Institut der
Universität Graz.

(Eingegangen am 26. 9. 1940. Vorgelegt in der Sitzung am 16. 10. 1940)

Bryoidin wurde zuerst von BAUP¹ aus dem Harze vom Pechbaume, Arbol a brea, welches TSCHIRCH als *Elemiharz* betrachtet, isoliert. Er gab auch die Isolierungsmethodik an und beschrieb einige physikalische Eigenschaften, wie Löslichkeit, Kristallform, Schmelzpunkt, Sublimierbarkeit und Farbreaktionen. Man findet aber bei ihm keine Angaben über die Bruttoformel des Bryoidins.

FLÜCKIGER² fand dann Bryoidin in dem wäßrigen Destillationsrückstand nach der Wasserdampfdestillation der ätherischen Öle des Elemiharzes. Er arbeitete auch eine eigene Isolierungsmethode des Bryoidins aus. Diese bestand in der Extraktion des Harzes mit 22%igem Alkohol. Ohne Molekulargewichtsbestimmungen auszuführen, gab er nur auf Grund der ausgeführten Elementaranalysen der Substanz die Bruttoformel $C_{20}H_{35}O_3$. Nach seinen Untersuchungen war Bryoidin optisch inaktiv.

TSCHIRCH³ isolierte auch nach FLÜCKIGERS Methode das Bryoidin. Auf Grund der Elementaranalysen und nicht besonders untereinander stimmender Molekulargewichtsbestimmungen stellte er die Bruttoformel $C_{21}H_{42}O_3$ auf.

Auch VESTERBERG⁴ isolierte Bryoidin, konnte es jedoch wegen Mangel an Material nicht näher untersuchen.

MLADENOVIĆ⁵ erhielt Bryoidin nach der Methode von FLÜCKIGER. Er stellte fest, daß Bryoidin nicht aus jedem Elemiharz isoliert werden konnte, und nimmt deswegen an, daß es kein konstanter Bestandteil des Elemiharzes sei.

Wir fanden Bryoidin auch in dem Wasser, welches bei der Wasserdampfdestillation der ätherischen Öle mit übergeht,

¹ Chem. Zbl. 1852, 177.

² N. Rep. Pharm. 24, 220.

³ Arch. Pharmaz. 240 (1902) 293.

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. 39 (1906) 2467.

⁵ Bull. Soc. Chem. Yougosl. 8 (1937) 175.

wie auch in der wäßrigen Flüssigkeit, welche oberhalb des Harzkuchens nach der Wasserdampfdestillation zurückbleibt.

Wir reinigten Bryoidin außer durch Umkristallisieren aus 22%igem Alkohol auch durch Sublimation. Auf diese Weise wurde ein Produkt erhalten, welches konstant bei 139° schmolz und dieselben Eigenschaften zeigte, wie das Bryoidin der genannten Forscher. Die Ausbeute an Bryoidin variiert stark. Es konnten höchstens 0,2% erhalten werden. Diese geringe Ausbeute wird sicher der Grund sein, warum diese interessante Substanz nicht eingehender untersucht wurde.

Zunächst bemühten wir uns, die Bruttoformel einwandfrei zu ermitteln. Nach sorgfältiger Reinigung der Substanz wurden zahlreiche Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt. Die Resultate passen am besten auf die Bruttoformel $C_{15}H_{28}O_2$. Demnach wäre Bryoidin zu den Sesquiterpenen zu rechnen. Gegen Brom erwies sich die Substanz als gesättigt; sie lieferte auch mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung. Bryoidin gibt charakteristische Farbreaktionen.

Um die Art der Bindung der zwei Sauerstoffatome präparativ durch Darstellung von Derivaten zu ermitteln, fehlte es uns an Material. Wir versuchten deshalb bei der Substanz den aktiven Wasserstoff zu ermitteln. Nach der Mikromethode von ZEREWITINOFF-SOLTYS⁶ konnten wir feststellen, daß im Bryoidin zwei aktive Wasserstoffatome vorhanden sind. Aus diesen Versuchen konnte einwandfrei festgestellt werden, daß die beiden Sauerstoffatome Hydroxylgruppen angehören. Somit ist *Bryoidin* zu den *zweiwertigen Sesquiterpenalkoholen* zu rechnen.

Entgegen den Angaben von bisherigen Forschern erwies sich das untersuchte Bryoidin als optisch aktiv, schwach liksdrehend ($[\alpha]_D = -3,52^\circ$).

Experimenteller Teil.

Isolierung und Reinigung des Bryoidins.

Das Harz wurde in 22%igem Alkohol gelöst und nach FLÜCKIGER das Bryoidin isoliert. Außer dieser Methode wurde auch so verfahren, daß man das Harz der Wasserdampfdestillation unterwarf. Das mit ätherischen Ölen mitüberdestillierte Wasser wurde vom ätherischen Öl getrennt und einer langsamen Verdunstung bei etwa 40—50° überlassen. Nach genügender Konzentrierung schieden sich Kristalle vom Bryoidin aus.

⁶ Mikrochemie 20 (1936) 107.

Das Wasser, welches bei der Destillation der ätherischen Öle oberhalb des Harzkuchens zurückblieb, wurde ebenfalls filtriert und dann langsam bei 40—50° konzentriert. Auch aus dieser Lösung konnte etwas Bryoidin isoliert werden. Das Bryoidin kristallisiert aus wasserhaltigen Lösungen in langen verfilzten Nadeln. Es löst sich sehr schwer in Wasser, leichter in 22%igem Alkohol und leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. Die Reinigung wurde durch Sublimation vorgenommen und ein Produkt erhalten, das konstant bei 139° schmilzt.

In Essigsäureanhydrid gelöst und mit konz. Schwefelsäure unterschichtet entsteht eine blauviolette Färbung der oberen Schichte. Nach kurzer Zeit schlägt die Farbe in gelbrot um.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

4·368 mg Sbst.: 12·00 mg CO₂, 4·65 mg H₂O. — 3·222 mg Sbst.: 8·85 mg CO₂, 3·50 mg H₂O.

C₁₄H₂₈O₂. Ber. C 74·93, H 11·75.
Gef. „ 74·93, 74·91, „ 11·91, 12·15.

Molekulargewichtsbestimmung nach RAST:

0·471 mg Sbst. in 5·668 mg Campher (K = 38°): Δ = 15·0°. — 0·370 mg Sbst.: in 3·616 mg Campher: Δ = 15·3°.

C₁₅H₂₈O₂. Ber. 240·22.
Gef. 210, 254.

Bestimmung der optischen Drehung:

9·412 mg Sbst. in 510·09 mg Benzol: d = 0·8780, l = 100 mm, α_D = 0·057°; [α]_D = -3·52°.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach ZEREWITINOFF-SOLTYS:

7·075 mg Sbst. (in Dimethylanilin gelöst) 1·53 cm³ CH₄ (0°, 760 mm). — 4·984 mg Sbst. 0·88 cm³ CH₄ (0°, 760 mm). — 6·711 mg Sbst. 1·36 cm³ CH₄ (0°, 760 mm).

C₁₅H₂₈O₂. Ber. für 2 aktive H: H 0·839.
Gef. „ 0·794, 0·796, 0·913.

Oder in Molzahlen berechnet:

1 Mol Bryoidin gab 2·32, bzw. 1·89, bzw. 2·17 Mol CH₄.