

Zum Vorkommen der Bryononsäure in der Wurzel von *Bryonia dioica* Jacq. XII *

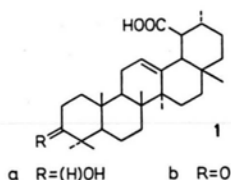
Occurrence of Bryonic Acid in the Root of *Bryonia dioica* Jacq. XII

P. TUNMANN und H. A. KADRY

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. 26 b, 620 [1971]; eingegangen am 26. März 1971)

Bei der Aufarbeitung der in *n*-Butanol schwer löslichen Bestandteile des vom Lösungsmittel befreiten Äthanolaustrags der Wurzel von *Bryonia dioica* Jacq. gelang es, neben der bereits von BIGLINO¹ isolierten Bryonolsäure auch die Bryononsäure abzuscheiden. Diese Säure, die im Dünnschichtchromatogramm den R_f -Wert 0,39 (Essigester/Petroläther 6+4) hat, ist identisch mit dem Oxydationsprodukt der Bryonolsäure (1a). Die Bryononsäure (1b) synthetisierte BIGLINO² im Zuge der Konstitutionsaufklärung der Bryonolsäure und gab ihr auch den Namen, den wir für das isolierte Naturprodukt beibehielten.



Im Rahmen unserer Arbeiten konnte die Konstitution der ebenfalls angefallenen Bryonolsäure durch Massenspektrometrie bestätigt werden. So zeigt das Massenspektrum der Bryonolsäure den Molekülpeak 456, der der Formel $C_{30}H_{48}O_3$ zukommt. Weitere Massenzahlen sind 441 ($M - CH_3$), 423 ($M - CH_3 - H_2O$), 411 ($M - COOH$) und 393 ($M - COOH - H_2O$). Die Massenzahlen 248, 189 und 133 entsprechen bereits bei anderen pentacyclischen Triterpenen beobachteten Fragmenten³. Die aus dieser Säure nach BIGLINO² hergestellte Bryononsäure war identisch mit dem isolierten Naturprodukt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. PAUL TUNMANN, Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie d. Univ. Würzburg, D-8700 Würzburg, Landwehr.

* XI. Mitt.: P. TUNMANN u. H. A. KADRY, Dtsch. Apotheker-Ztg. 107, 1356 [1967].

Experimentelles

Isolierung der Bryononsäure

7,5 kg getrocknete, gepulverte Wurzeldroge von *Bryonia dioica* Jacq. werden mit etwa 70 l Petroläther nach dem Perkulationsverfahren entfettet und anschließend mit 96-proz. Äthanol erschöpfend extrahiert. Die Äthanolausträge werden vom Lösungsmittel befreit und der anfallende Rückstand (380 g) zunächst mit Äther, der etwa 8% aufnimmt, und dann mit *n*-Butanol bei 50 °C wiederholt digeriert. Die mit *n*-Butanol erhaltenen Lösungen werden vereinigt, 12 Std. lang im Kühlschrank aufbewahrt und schließlich vom anfallenden Niederschlag (210 g) getrennt.

15 g dieser Substanz werden mit 100 ml Wasser angerührt und auf einer Kohle-Celite-Säule fraktioniert. Wir verwenden je 225 g mit Wasser und Äthanol gewaschenes Clarocarbon „Merck“ und Celite 535 und füllen die Säule trocken. Zur Eluierung werden Wasser, Wasser-Äthanol-Mischungen und Äthanol 96-proz. verwendet. Zur Abscheidung der Bryononsäure werden die mit 96-proz. Äthanol erhaltenen Fraktionen vom Lösungsmittel befreit und die Rückstände durch wiederholte präparative Schichtchromatographie an Kieselgel G getrennt. Die beschichteten Platten sind nach dem Trocknen 20 Min. lang bei 100 °C zu aktivieren. Als Laufmittel dient Essigester/Petroläther 6+4. Dabei zeigt die Bryononsäure den R_f -Wert 0,39. Der Fleck mit dem R_f -Wert 0,21 kommt der Bryonolsäure zu. Es wurden 162 mg Bryonolsäure und 14 mg Bryononsäure erhalten.

Bryonolsäure

Schmp. 305–308 °C. IR-Spektrum: 3480, 2925, 1680, 1462, 1438, 1390 (Schulter), 1375, 1170, 1012 cm^{-1} .

Bryononsäure

Schmp. 235–239 °C. IR-Spektrum: 3180, 2950, 1730, 1680, 1465, 1438, 1385, 1375, 1012 cm^{-1} . UV-Spektrum: λ_{max} 275 nm ($\log \epsilon$ 3,59).

Darstellung der Bryononsäure aus Bryonolsäure nach l. c.².

¹ G. BIGLINO, Comunicazione all'VIII Congresso Nazionale di Chimica tenuto congiuntamente con la Society of Chemical Industry di Londra, Torino 1958.

² G. BIGLINO, Atti Accad. Sci. Torino 95 [1960/61].

³ H. BUDZIKIEWICZ, J. M. WILSON u. C. DJERASSI, J. Amer. chem. Soc. 85, 3688 [1963].