

welches Pinner und Wolffenstein¹⁾ durch Destillation des Nicotols oder Pseudonicotinoxyds erhalten haben. Nach den Angaben der genannten Autoren soll nämlich das Dehydronicotin zwischen 265 und 275° sieden, in Wasser recht schwer löslich sein und ein pikrinsaures Salz liefern, welches bei 208° schmilzt.

Genf, Universitätslaboratorium.

343. G. Barth und C. J. Lintner:
Zur Kenntniss der Lupulinsäure (β -Hopfenbittersäure).

(Eingegangen am 3. August.)

(Vorläufige Mittheilung.)

Der Bitterstoff des Hopfens, der zum Bierbrauen verwendeten reifen Fruchtstände der weiblichen Blüthen von *Humulus Lupulus* L., besteht aus einer Harzmasse, aus welcher bisher zwei krystallisirende bittere Substanzen von schwach saurem Charakter isolirt werden konnten. Hayduck²⁾, welcher das Hopfenharz näher untersuchte, konnte dasselbe in drei leicht unterscheidbare Harze, zwei bittere und ein geschmackloses Harz zerlegen. Die ersteren bezeichnete er als α - und β -Harz, das letztere als γ -Harz. Sowohl aus dem α - als auch aus dem β -Harz scheiden sich unter günstigen Bedingungen Krystalle ab, welche offenbar zu den Harzen in Beziehnung stehen derart, dass, wie Hayduck annimmt, die Harze aus den krystallisirenden Substanzen, eben den erwähnten bitteren Stoffen von saurem Charakter, entstanden sind, während das geschmacklose Harz möglicherweise dem Hopfenöl seine Entstehung verdankt. Die krystallisirenden Substanzen hat man als Hopfenbittersäuren bezeichnet und nach ihrem Vorkommen in den Hayduck'schen Harzen als α - und β -Hopfenbittersäure unterschieden. Bereits vor 30 Jahren hat Lermer³⁾ aus dem Hopfen eine krystallisirende, bitter schmeckende Säure gewonnen und in Form einer Kupferverbindung analysirt. Viel später hat ferner H. Bungener⁴⁾ aus dem Lupulin oder Hopfenmehl, dem drüsigen Secret des Hopfens, in welchem die Hauptmenge des Harzes enthalten ist, ebenfalls eine Bittersäure dargestellt und als Lupulinsäure bezeichnet. Bungener's Lupulinsäure findet sich im β -Harz und ist daher als β -Hopfenbittersäure anzusprechen. Bezüglich der Lermer'schen Säure erschien es zweifelhaft, ob sie

¹⁾ Diese Berichte 25, 1431.

²⁾ Wochenschr. f. Brauerei 1888, 937.

³⁾ Dingler's polyt. Journ. 169, 54.

⁴⁾ Z. f. d. ges. Brauwesen 1884, 93. Bull. de la soc. chim. 45, 487.

mit der β -Säure oder der α -Säure identisch ist. Letztere ist von dem Einen von uns (L.) gemeinschaftlich mit A. Bungener¹⁾ aus dem α -Harz isolirt und analysirt worden. Die hierbei für Kohlenstoff und Wasserstoff erhaltenen Werthe stimmten gut überein mit den Zahlen, welche sich aus der Kupferverbindung der Lermer'schen Säure berechnen liessen, sodass eine Identität der Lermer'schen mit der α -Säure angenommen werden konnte. Indessen haben H. Seyffert und R. v. Antropoff²⁾ es sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Lermer'sche und die Bungener'sche (β -)Säure identisch sind. Die Unterschiede in den Analysenergebnissen der beiden Substanzen führen sie darauf zurück, dass Lermer nur die sehr leicht zersetzliche Kupferverbindung analysirt hat.

Mit einer Untersuchung über die Bestandtheile des Lupulins beschäftigt, haben wir nun auch die der krystallisirenden Bittersäuren wieder aufgenommen und möchten wir nachstehend zunächst über die Zusammensetzung und das Molekulargewicht der Lupulinsäure oder β -Hopfenbittersäure berichten, indem wir uns eine ausführliche Mittheilung über die Gewinnung derselben aus dem Lupulin und ihre Eigenschaften vorbehalten.

Nach dem Vorgange von H. Bungener³⁾ haben wir die Säure gewonnen durch Extraction von Lupulin mit Petroläther von gewöhnlicher Temperatur. Nach dem Abdestilliren des Petroläthers gesteht der Rückstand zu einem von Harzmasse durchtränkten Krystallbrei, welcher abgenutscht wurde. Die zurückbleibende Krystallmasse wurde geschmolzen, in wenig Petroläther gelöst und bei niedriger Temperatur (0–6°) der Krystallisation überlassen. Zur Reindarstellung der Substanz wurde diese Operation wiederholt ausgeführt. Es ist jedoch auf diese Weise sehr schwierig, die letzten Spuren eines Waxes, das sich im Lupulin findet und den Krystallen der Bittersäure beimengt, zu entfernen. Leichter gelingt dies, wenn man die Substanz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Petroläther in 90-procentigem Methylalkohol auflöst, wobei das Wachs zurückbleibt. Man krystallisirt dann noch mindestens sechs Mal aus Methylalkohol um, bis der Schmelzpunkt 92° (uncorr.) beträgt. Dieser Schmelzpunkt, welchen auch H. Bungener angiebt, ist der reinen Substanz eigenthümlich, während der häufig vorkommende und beim Umkrystallisiren aus Petroläther sich hartnäckig erhaltende Schmp. 86–87° auf eine Verunreinigung mit Wachs zurückzuführen ist. Bei langsamer Abkühlung der methylalkoholischen Lösung erhält man die Säure in glasglänzenden Prismen von 1 cm Länge und darüber. Die

1) Z. f. d. ges. Brauwesen 1891, 357.

2) Z. f. d. ges. Brauwesen 1896, 1.

3) loc. cit.

Krystalle sind sehr spröde und verharzen an der Luft allmählich unter Entwicklung eines Fettsäuregeruches. Rasch geht die Verharzung vor sich, wenn den Krystallen Lösungsmittel anhaftet. In Wasser sind sie unlöslich, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, kurz, in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, verhältnissmässig schwer löslich sind sie in Petroläther vom Sdp. 30–40° und 90-procentigem Methylalkohol. Die alkoholische Lösung hat einen reinen, intensiv bitteren Geschmack.

Bei der Elementaranalyse der möglichst sorgfältig gereinigten Präparate wurden folgende Werthe erhalten:

6 × aus P.		10 × aus P.		3 × aus P. und 6 × aus Methylalkohol					
I.		II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX. X.
C 75.15		74.91	74.78	75.04	74.64	75.11	75.14	75.18	74.98 75.08
H 8.90		9.11	9.22	9.31	9.15	9.13	9.15	9.28	9.24 9.19

Mittel gefunden: C 75.00, H 9.17.

Berechnet für $C_{25}H_{35}O_4$: » 75.00, » 9.00.

H. Bungener fand für C 75.07 und für H 8.80. Er stellte die einfache Formel $C_{25}H_{35}O_4$ auf, welche verlangt C 75.19 und H 8.77 und, da sie eine unpaare Anzahl von Wasserstoffatomen enthält, mindestens zu verdoppeln war. In Beilstein's Handbuch der organischen Chemie (3. Aufl., Bd. 2, S. 2110) ist denn auch die Formel $C_{50}H_{70}O_8$ übergegangen.

Die Molekulargewichtsbestimmung, welche sowohl nach dem kryoskopischen Verfahren mittels des Beckmann'schen Apparates (a) als auch nach der Siedemethode (b) mit dem sehr bequemen und empfehlenswerthen Verfahren von Landsberger¹⁾ ausgeführt wurde, ergab nun Folgendes:

	Angew. Subst.	Benzol	Depression bezw. Erhöhung	Constante ²⁾	Mol.-Gew.
	g	g			
a)	0.8022	34.6000	0.290	50	399
	1.2066	30.5837	0.464	50	425
b)	0.7330	11.0870	0.430	26.1	401
	0.6884	13.0416	0.340	26.1	405

Da ein zur Analyse geeignetes Salz der Säure oder ein Ester sich nicht darstellen liess, so wurde versucht, durch Titration mit $\frac{n}{10}$ alkoholischem Kali in alkoholischer Lösung unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator das Molekulargewicht zu ermitteln, wo-

¹⁾ Diese Berichte 31, 458.

²⁾ Biltz, Die Praxis der Molekulargewichtsbestimmung.

bei die Werthe 409, 401 und 410 erhalten wurden. Der Formel $C_{25}H_{36}O_4$ entspricht das Molekulargewicht 400.

Die erhaltenen Werthe lassen somit unzweifelhaft erkennen, dass die Formel mit C_{25} nicht verdoppelt werden darf. Wir haben uns daher für die Formel $C_{25}H_{36}O_4$ entschieden, welche nur ein Wasserstoffatom mehr enthält als die einfache Formel Bungener's.

Die Lupulinsäure reducirt ammoniakalische Silberlösung, giebt aber weder mit Phenylhydrazin, noch mit Semicarbazid, noch mit Hydroxylamin krystallisirende Derivate. Ueberhaupt tritt bei den meisten chemischen Eingriffen Verharzung ein. Eine alkalische Lösung mit Jodjodkaliumlösung versetzt und gelinde erwärmt, zeigt eine deutliche Ausscheidung von Jodoform. Brom wird lebhaft aufgenommen unter Bildung eines amorphen Bromkörpers. Bei der Oxydation mit Permanganat in alkoholischer Lösung entsteht Valeriansäure. Wir haben Grund anzunehmen, dass die β - und ebenso die α -Hopfenbittersäure zu der Klasse der Terpene gehören und in naher Beziehung zu den Bestandtheilen des Hopfenöles stehen. Nähere Mittheilungen hierüber müssen wir uns, wie bemerkt, einstweilen vorbehalten.

Gährungs-chem. Laborat. der kgl. techn. Hochschule München.

344. Emil Fromm: Ueber Sadebaumöl (Oleum Sabinae).

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 5. August.)

Durch fractionirte Destillation kann man das Sadebaumöl in drei Haupttheile zerlegen. Der erste Antheil, unter 195° destillirend, enthält im Wesentlichen Terpene, welche bei sorgfältiger Fractionirung zwischen 156 und 170° übergehen. Diese Terpene sollen Pinen enthalten; S. Levy hat¹⁾ durch Oxydation des bei 161° siedenden Terpens aus Sadebaumöl Terephtalsäure und Terebinsäure gewonnen. Nach den Terpenen destilliren von ca. 195° bis etwa 235° verseifbare Antheile (Ester), mit deren Untersuchung sich die vorliegende Arbeit beschäftigt. Das Vorkommen verseifbarer Antheile im Sadebaumöl ist bereits von Schimmel & Co.²⁾ beobachtet worden, welche den Essigester eines Alkohols darin nachgewiesen haben. Die nach den »Estern« destillirenden Antheile, welche zwischen 235 und 310° übergehen, enthalten neben Harzen jedenfalls auch das von Wallach im Sadebaumöl aufgefundene Cadinen³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 18, 3206.

²⁾ Geschäftsbericht Oct. 1895, 39.

³⁾ Ann. d. Chem. 238, 82.