

Pipette bis zum Flaschenboden eingesenkt wird, wieder mit Hilfe der Strahlpumpe.

Die Einstellung auf die Marke geschieht mittelst eines Stäbchens aus aufgerolltem Cigarettenpapier oder aus porösem, weichem Holz, die Reinigung der beiden Pyknometerröhren mittelst aufgerollter Leinwandstreifen.

Wiederholte Einstellungen bei bis auf  $0.1^{\circ}$  constant bleibender Temperatur ergeben Wägungsdifferenzen, die 1 mg kaum überschreiten und sich bei einiger Sorgfalt sogar auf die Zehntelmilligramme beschränken lassen. Demnach wird das specifische Gewicht bei einer Capacität des Pyknometers von 10 ccm auf 4 Decimalen sicher bestimmbar, eine Genauigkeit, die der bei liquiden Flüssigkeiten erreichbaren gleichkommt. Durch das beschriebene Verfahren wird auch, wie ersichtlich, die absorbirte Luft entfernt.

Es sei noch bemerkt, dass die Wandstärke des Pyknometers und der Pipette die üblichen Dimensionen nicht zu übersteigen braucht, eine Zertrümmerung der Apparate durch den Luftdruck ist mir nie vorgekommen.

Ich habe mittelst der beschriebenen Vorrichtungen das specifische Gewicht von syrupösen Substanzen bestimmt, deren Zähigkeit so gross war, dass sie sich aus einer flachen Schale, beim Umkehren derselben, nicht ausgiessen liessen.

Der Apparat dürfte auch für manche technische Verwendungen brauchbar sein, da er ebenso rasch wie exact zu arbeiten gestattet. Er wird in der hiesigen Werkstatt C. Desaga angefertigt.

Heidelberg, im Januar 1891.

### 33. A. Likiernik: Ueber das Lupeol.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Bei Ausführung einer Untersuchung über die in Aether löslichen Bestandtheile der Samen von *Lupinus luteus* entdeckte E. Schulze <sup>1)</sup>, dass man aus den Schalen der genannten Samen nach dem für die Darstellung des Cholesterins gewöhnlich angewendeten Verfahren, einen gut krystallisirenden Stoff abscheiden kann, welcher nicht die Reactionen des Cholesterins giebt. Auf Veranlassung des Genannten habe ich diesen Stoff, für welchen ich den Namen Lupeol vorschlage,

<sup>1)</sup> M. vergl. Landwirthsch. Versuchsstationen Bd. 36, S. 411.

näher untersucht. Die dabei erhaltenen Resultate theile ich im Folgenden in möglichster Kürze mit. Zur Darstellung des Lupeols wurde der aus einem grösseren Quantum der genannten Samenschalen gewonnene Aetherextract <sup>1)</sup> mit alkoholischer Kalilauge verseift <sup>2)</sup>, die so erhaltene Lösung eingedunstet, bis der Weingeist fast vollständig verjagt war, der Verdampfungsrückstand sodann mit Wasser und Aether geschüttelt. Die bei längerem Stehen sich klärende ätherische Lösung trennte ich von der wässerigen Schicht und unterwarf sie der Destillation. Der Destillationsrückstand bildete eine gelb gefärbte krystallinische Masse, welche hauptsächlich aus dem Lupeol bestand. Dieses Rohproduct führte ich durch Zusammenschmelzen mit Benzoesäure-Anhydrid in das Benzoat über. Letzteres erwies sich als ziemlich schwer löslich in Aether und als gut krystallisirend. Nachdem es durch Umkrystallisiren gereinigt worden war, wurde es durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wieder zerlegt. So erhielt ich das Lupeol in reinem Zustande. Dasselbe zeigt folgende Eigenschaften: Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff; in kaltem Weingeist löst es sich schwer, leicht dagegen beim Erhitzen. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es ohne Krystallwasser in langen farblosen Nadeln; bei langsamer Ausscheidung werden die Krystalle dicker und zeigen dann Endflächen. Das Lupeol giebt eine charakteristische Reaction. Löst man nämlich eine geringe Menge desselben (circa 0.01 g) in circa 5 ccm Chloroform und fügt sodann 10 Tropfen Essigsäure-Anhydrid und 2 Tropfen concentrirte Schwefelsäure zu, so färbt sich die Flüssigkeit bald röthlich; im Verlauf von etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde geht die Färbung in ein intensives Violetthroth über. Durch diese schöne Reaction unterscheidet sich das Lupeol von den Cholesterinen. Schüttelt man die chloroformische Lösung des Lupeols mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.76, so nimmt sie nach einiger Zeit eine braune Färbung an.

Das Lupeol ist optisch activ und zwar rechtsdrehend. Eine chloroformische Lösung, welche in 20 ccm 1.9944 g Substanz enthielt, drehte im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparate im 200 mm-Rohr  $15.6^{\circ}$  nach rechts; daraus berechnet  $[\alpha]_D = + 27^{\circ}$ .

Der Schmelzpunkt eines mehrmals aus Weingeist umkrystallisirten Lupeolpräparates wurde bei  $204^{\circ}$  gefunden. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich unter partieller Zersetzung; dabei verbreitet es einen Geruch, welcher an denjenigen des Juchtenleders erinnert.

<sup>1)</sup> Die Samenschalen liefern nur ungefähr 0.7 pCt. Aetherextract.

<sup>2)</sup> Als ich meine Arbeit ausführte, war die neue Methode zur Vergleichung von Fettsäure-Aethern von A. Kossel und R. Obermüller (Zeitschrift für physiol. Chemie Bd. 14, S. 599) noch nicht publicirt.

Die Elementaranalyse des Lupeols lieferte folgende Resultate <sup>1)</sup>:

	Gefunden				
	84.10	84.15	84.14	84.03	83.80
C	84.10	84.15	84.14	84.03	83.80 pCt.
H	11.64	11.50	11.47	11.23	11.10 »
O	—	—	—	—	»

Diese Ergebnisse stimmen recht gut auf die Formel  $C_{26}H_{42}O$ , welche sich von der dem Cholesterin gewöhnlich gegebenen Formel nur durch einen Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff unterscheidet. Die folgende Zusammenstellung zeigt dies:

	Ber. für $C_{26}H_{42}O$	Gefunden im Mittel
C	84.32	84.04 pCt.
H	11.35	11.38 »
O	4.33	— »

Wie beim Cholesterin so giebt aber auch hier die Elementaranalyse keine vollständige Entscheidung in Betreff der Formel; auch die Formeln  $C_{25}H_{40}O$  und  $C_{27}H_{44}O$  sind möglich <sup>2)</sup>.

Das Benzoat des Lupeols, dargestellt in der oben schon erwähnten Weise, krystallisirt aus der ätherischen Lösung bei langsamer Ausscheidung in glänzenden, durchsichtigen, gut ausgebildeten Prismen. In Weingeist sind sie wenig löslich; auch in Aether lösen sie sich ziemlich schwer (ein Theil bedurfte bei Zimmertemperatur ungefähr 60 Theile Aether zur Lösung). Die Krystalle schmolzen bei  $250^{\circ}$ . Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate.

	Gefunden		Berechnet für $C_{26}H_{41}OC_7H_5O$
	I.	II.	
C	83.87	83.44	83.54 pCt.
H	9.93	9.60	9.78 »
O	—	—	6.68 »

Das Acetat, dargestellt nach dem von Liebermann und Hörmann angegebenen Verfahren, krystallisirte aus Weingeist in langen meist federförmig vereinigten Nadeln, welche sich in kochendem Weingeist und kaltem Aether ziemlich leicht lösten. Der Schmelzpunkt wurde bei  $230^{\circ}$  gefunden. Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate.

	Gefunden		Berechnet für $C_{26}H_{41}OC_2H_3O$
	I.	II.	
C	81.96	82.08	81.55 pCt.
H	10.65	10.44	10.68 »
O	—	—	7.77 »

<sup>1)</sup> Die Analysen wurden im beiderseitig offenen Glasrohr im Luft- bzw. Sauerstoffstrom ausgeführt.

<sup>2)</sup> Diese Formeln entsprechen folgenden Werthen:

	$C_{25}H_{40}O$ verlangt	$C_{27}H_{44}O$ verlangt
C	84.27	84.37 pCt.
H	11.23	11.45 »
O	4.50	4.18 »

Endlich stellte ich noch eine Bromverbindung des Lupeols in folgender Weise dar. Einer chloroformischen Lösung des Lupeols wurde eine Auflösung von Brom in Chloroform zugefügt, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr entfärbte. Die letztere wurde sodann im Wasserbade verdunstet, der Rückstand noch einige Male mit Weingeist eingedampft, um die bei der Reaction gebildete Bromwasserstoffsäure möglichst vollständig zu entfernen, dann aus Weingeist umkrystallisirt. Ich erhielt die Bromverbindung auf diesem Wege in kleinen weissen, warzenförmigen Krystallaggregaten. Der Schmelzpunkt lag bei 150°. Die Analyse zeigte, dass 1 Atom Brom eingetreten war.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{26}H_{41}BrO$
Br	17.48	17.42	17.81 pCt.

Es sei noch erwähnt, dass sowohl das freie Lupeol, als die im Vorigen beschriebenen Verbindungen desselben dem Aussehen nach homogene Substanzen waren. Ganz besonders gilt dies für das in schönen durchsichtigen Prismen krystallisirende Benzoat.

Der im vorigen beschriebene Bestandtheil der Samenschalen von *Lupinus luteus* ist nach seinem Verhalten als ein den Cholesterinen verwandter, alkoholartiger Körper anzusehen. Er unterscheidet sich von den Cholesterinen durch seine Reactionen und durch seine Zusammensetzung. Sowohl für das freie Lupeol als für das Lupeolbenzoat und Lupeolacetat ergab die Elementaranalyse weniger Wasserstoff, als im Cholesterin bezw. im Benzoat und dem Acetat desselben enthalten ist, während der Kohlenstoffgehalt etwas höher gefunden wurde; man ist daher genöthigt, dem Lupeol eine Formel zu geben, welche wasserstoffärmer ist als diejenige des Cholesterins.

Es sei hier daran erinnert, dass Hesse<sup>1)</sup> im Cupreol und Quebrachol Pflanzenbestandtheile aufgefunden hat, welche in ihrem Verhalten den Cholesterinen ähnlich sind, aber nach den bei ihrer Elementaranalyse erhaltenen Ergebnissen in eine Stoffreihe gehören, deren allgemeine Formel 2 Atome Wasserstoff mehr enthält, als diejenige der Cholesterine. Diese Substanzen differiren also in ihrer Zusammensetzung von den Cholesterinen in der entgegengesetzten Richtung wie das Lupeol.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 172 und 228, 291.