

säure wieder abgeschieden. In der Anilinverbindung ist also auch die Phenolhydroxylgruppe der Pipitzahönsäure vorhanden.

Aus dem Verhalten und der Bildung der Anilinverbindung geht hervor, dass die Pipitzahönsäure sich gegen Anilin ähnlich wie Toluochinon verhält und dass der Anilinrest ein Wasserstoffatom am Benzolkern ersetzt, also höchstens zwei Seitenketten in der Pipitzahönsäure vorhanden sein können.

Der Vortragende erwähnt noch, dass sich wie Anilin auch *o*-Toluidin gegen die Pipitzahönsäure verhält.

Schliesslich spricht der Vortragende die Hoffnung aus, dass es ihm gelingen möge, die noch gebliebenen Fragezeichen in der Constitution der Pipitzahönsäure durch weitere Untersuchungen, die er sich vorbehält, zu beseitigen.

144. R. Anschütz und W. Leather: Ueber einige Derivate der Pipitzahönsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März.)

Nach unseren Versuchen enthält die »Radix Pereziae« 3.6 pCt Pipitzahönsäure. Ausser der Pipitzahönsäure sind noch andere in Alkohol lösliche Substanzen in der Wurzel vorhanden. Giesst man den concentrirten, klaren alkoholischen Auszug der fein gepulverten Wurzeln in 50° warmes Wasser, so scheidet sich die Pipitzahönsäure in goldgelben Blättchen ab. Das Filtrat ist eine hellbraun gefärbte, milchig trübe Flüssigkeit, aus der sich selbst nach Monate langem Stehen nichts Festes absetzt. Aether extrahirt aus diesem Filtrat nur nach dem Verdunsten des Aethers schwarzbraun gefärbtes Harz, welches auch beim Abdampfen des wässerig-alkoholischen Filtrates zurückbleibt. Der wenig ansprechenden Eigenschaften halber, die diese Substanz zeigt, haben wir uns bis jetzt nicht weiter mit ihr beschäftigt.

Acetyl-Pipitzahönsäure: $C_{15}H_{19}O_8(CO \cdot CH_3)$. Diese Verbindung entsteht nach längerem Erhitzen der Pipitzahönsäure mit dem doppelten ihres Gewichtes Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad. Die Acetylverbindung, deren Analysen auf die obige Formel stimmende Werthe ergab, bildet grosse, wohlausgebildete, farblose Krystalle, welche Herr Dr. Hintze die Güte hatte krystallographisch zu unter-

suchen. Die Acetyl-Pipitzahoinsäure krystallisirt im rhombischen Krystallsystem:

Axenverhältniss: $a : b : c = 0.62933 : 1 : 0.84507$.

Der Schmelzpunkt der Acetyl-Pipitzahoinsäure liegt bei 115° .

Aethyl-Pipitzahoinsäure wurde dargestellt durch Behandlung des trocknen Silbersalzes der Pipitzahoinsäure mit Bromäthyl. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet der Aethyläther farblose, durchsichtige kleine Krystalle, die bei 141° schmelzen.

p-Toluido-Pipitzahoinsäure: $C_{15}H_{19}(NH[4]C_6H_4[1]CH_3)O_3$, entsteht durch Vermischen der alkoholischen Lösungen gleicher Moleküle Pipitzahoinsäure und *p*-Toluidin. Diese Verbindung sieht der Anilido-Pipitzahoinsäure sehr ähnlich, sie bildet blauviolette bei $132-134^{\circ}$ schmelzende Nadelchen.

o-Toluido-Pipitzahoinsäure: $C_{15}H_{19}(NH[2]C_6H_4[1]CH_3)O_3$, wird analog wie die Paraverbindung dargestellt, der sie sehr ähnlich sieht; sie schmilzt bei $108-110^{\circ}$.

Oxy-pipitzahoinsäure: $C_{15}H_{20}O_4$, entsteht aus der Anilido-, *p*-Toluido- und *o*-Toluido-Pipitzahoinsäure nach halbstündigem Erwärmen der mit Schwefelsäure angesäuerten alkoholischen Lösung auf dem Wasserbad. Die anfangs blauviolett gefärbte Lösung ändert ihre Farbe in roth. Die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Oxypipitzahoinsäure bildet prächtig glänzende, rothgelbe Blättchen, die bei 129° schmelzen und sich in Alkalien mit violett-rother Farbe lösen. Durch Kohlensäure wird die Oxy-pipitzahoinsäure wieder aus ihrer alkalischen Lösung gefällt. Die Oxy-pipitzahoinsäure scheint nicht mehr die Fähigkeit zu haben sich mit Anilin zu einer der Klasse der Anilidochinone angehörigen Verbindung zu vereinigen.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Thatsachen folgt, dass die Pipitzahoinsäure sehr wahrscheinlich zwei Seitenketten enthält. Denn mit Anilin, *p*-Toluidin und *o*-Toluidin entstehen nur Monoverbindungen, was darauf hindeutet, dass nur noch ein Wasserstoffatom vorhanden ist in der Pipitzahoinsäure, welches direkt an dem Benzolkern steht. In der Oxy-pipitzahoinsäure ist kein derartiges Wasserstoffatom mehr enthalten, sie liefert deshalb mit Anilin keine Anilidoverbindung.

Die Aufklärung der Constitution der Seitenketten in der Pipitzahoinsäure ist uns noch nicht gelungen. Das in der vorigen Mittheilung erwähnte Bromprodukt lässt sich nur schwierig rein darstellen, es schmilzt aus verdünntem Alkohol abgeschieden bei $109-110^{\circ}$ und ist bis jetzt noch nicht analysirt worden. Wir haben ferner 20 g Pipitzahoinsäure in kleinen Portionen über Zinkstaub destillirt, aber kein irgendwie constant siedendes Produkt herausrektificiren können; mit der Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen sind wir noch beschäftigt.

Bei der Kalischmelze der Pipitzahöinsäure machten wir ähnliche Erfahrungen wie sie Mylius beschreibt. Der Acetyläther der Pipitzahöinsäure scheint sich glatter zu verschmelzen wie die Pipitzahöinsäure selbst, allein es ist uns bis jetzt nicht gelungen die dabei entstehenden Fettsäuren rein darzustellen. Die Reduktionsprodukte der Pipitzahöinsäure sowohl als der Oxypipitzahöinsäure sind schwierig zu handhabende Substanzen, die wir direkt zu acetyliren versuchten ohne bis jetzt zu glatten Resultaten zu gelangen.

Zum Schlusse möchten wir ganz besonders auf die grosse Aehnlichkeit im Verhalten der Pipitzahöinsäure und dem Oxythymochinon hinweisen¹⁾.

Bonn, den 11. März.

145. Peter Griess und G. Harrow: Ueber das Vorkommen des Cholins im Hopfen.

(Eingegangen am 13. März.)

Das Cholin, welches auch als Sinkalin, Neurin oder Amanitin bezeichnet worden ist, und welchem bekanntlich die rationelle Formel $(\text{CH}_3)_3 \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH} \left. \vphantom{(\text{CH}_3)_3 \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}} \right\} \text{N} \cdot \text{OH}$ zukommt, bildet nicht allein einen nie fehlenden Bestandtheil mehrerer Organe des Thierkörpers, wie z. B. des Gehirns, sondern es ist dasselbe auch bereits in einigen Pflanzen nachgewiesen worden. Von Wurtz wurde es bekanntlich synthetisch dargestellt, indem er Aethylenoxyd auf Trimethylamin einwirken liess. Wir haben gefunden, dass dasselbe auch im Hopfen zugegen ist. Um es aus letzterem abzuscheiden, verfährt man auf die Weise, dass man einen stark concentrirten, mit etwas Salzsäure versetzten, wässerigen Hopfenauszug mit einer genügenden Menge einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure vermischt. Es wird so ein schwarzbrauner, zäher Niederschlag erhalten, der mitunter zu schönen, glänzenden Nadelchen erstarrt und als ein Perjodid des Cholins zu betrachten ist. Wird dieses Perjodid von der Mutterlauge getrennt und darauf mit Wasser zum Kochen erhitzt, so verwandelt es sich unter Abgabe von Joddämpfen und gleichzeitiger Ausscheidung einer harzigen Masse in das in Wasser sehr leicht lösliche jodwasserstoffsäure Cholin, aus welchem durch Behandlung mit Silberoxyd die freie Base gewonnen wird, die

¹⁾ Diese Berichte XVI, 902.