

Was die Verbindungsform¹⁾ und das Mengenverhältniss anbelangt, in welchem das Cholin im Hopfen enthalten ist, so sind wir leider nicht im Stande, darüber bestimmte Angaben zu machen, jedoch haben wir bezüglich des letzteren Punktes, nach einer ungefähren Schätzung, die Ueberzeugung gewinnen müssen, dass sich, wenigstens nach der von uns angegebenen Methode, schwerlich mehr als $\frac{1}{50}$ pCt. dieser Base aus dem Hopfen gewinnen lassen werden.

Es stand zu erwarten, dass das Cholin bei dem Brauprocesses auch in das Bier übergehen würde, und in der That haben wir es daraus, in ähnlicher Weise wie aus dem Hopfen, mit Leichtigkeit absondern können. Ob dieser Thatsache auch irgend welche physiologische Bedeutung zukommt, ist eine Frage, welche wir nicht zu erörtern vermögen, jedenfalls aber kann es nicht ohne Interesse sein, dass ein so eigenthümlicher und nie fehlender Bestandtheil der Gehirns-Substanz, wie das Cholin, auch in einem der wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel zugegen ist.

146. C. F. Göhring: Einwirkung von Aldehyd auf Metanitrobenzaldehyd.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akadem. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 13. März.)

In einer soeben erschienenen Abhandlung theilt Hr. Kinkel²⁾ mit, dass er Versuche zur Darstellung des Metanitrozimtaldehyds nach der Methode von Baeyer und Drewsen³⁾ angestellt, hierbei aber schlechte, resp. gar keine Resultate erhalten habe.

Ich bin zur gleichen Zeit mit dem Studium der Condensation von Metanitrobenzaldehyd und Acetaldehyd beschäftigt gewesen, kann aber diese Angabe nicht bestätigen, da ich nach der gleichen Methode fast quantitative Resultate erhielt.

¹⁾ Wir halten es nicht für unwahrscheinlich, dass sich das Cholin, mit Harz gepaart, in dem Hopfen vorfindet und dass es in dieser Verbindungsweise den in Wasser leicht löslichen Bitterstoff des letzteren bildet. Wir haben ermittelt, dass eine selbst sehr verdünnte, wässrige Lösung von Cholin verhältnissmässig sehr bedeutende Mengen von Hopfenharz aufzulösen vermag, wodurch derselben ein intensiv bitterer Geschmack ertheilt wird.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 483.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2205.

Löst man nämlich Metanitrobenzaldehyd in frisch bereitetem, wasserfreien Acetaldehyd, kühlt gut ab und lässt in die Flüssigkeit eine zweiprocentige Natronlauge vorsichtig unter Vermeidung jeglicher Erwärmung eintropfen bis die alkalische Reaktion nach 5 Minuten nicht mehr verschwindet, so erhält man nach dem Verdunsten des Aldehyds und bei starker Kälte eine fast farblose Krystallmasse, welche, aus reinem Aether umkrystallisirt, farblose, concentrisch gruppirte Nadelchen lieferte, die in kaltem Wasser unlöslich, in Aether leichter, in Alkohol und anderen Lösungsmitteln schwer löslich sind und bei 100° unter Aufschäumen und Aldehydentwicklung sich zersetzen.

Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche auf den erwarteten Metanitrophenylmilchsäurealdehyd nebst 1 Molekül Acetaldehyd stimmen¹⁾.

		Berechnet für		Gefunden
C_6H_4	\NO ₂	CH(OH) -- CH ₂ .COH	+ CH ₃ .COH	
		C	55.23	54.9 pCt.
		H	5.43	5.3 »

Metanitrozimmtaldehyd.

Kocht man das eben beschriebene Condensationsprodukt mit Wasser oder wasserentziehenden Mitteln, wie Alkohol, Essigsäureanhydrid u. s. w., so erhält man nach dem Erkalten der Flüssigkeiten lange, schwach gefärbte Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem oder verdünntem Alkohol bei 116° schmelzen, in Benzol leicht, in Alkohol und Aether schwerer löslich sind. Die Analyse lieferte gut stimmende Zahlen auf die erwartete Formel:

		Berechnet für		Gefunden
C_8H_4	\NO ₂	CH == CH.COH		
		C	61.01	61.2 pCt.
		H	3.96	3.8 »

Die Substanz röthet fuchsinschwefelige Säure, reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung von Metanitrozimmtsäure, liefert mit Bisulfit eine schöne, krystallisirte Verbindung und ist in jeder Weise mit dem soeben von Kinkel in beschriebenen Körper identisch.

Schliesslich sei nur noch bemerkt, dass die Methode von Baeyer und Drewsen in erster Linie den Zweck hat, Aldolverbindungen

¹⁾ Vergl. das Aldol der Orthoreihe (diese Berichte XVI, 2205) und das der Parareihe (diese Berichte XVIII, 372).

herzustellen; zur Darstellung von Derivaten der Zimmtsäurereihe dürfte sich die von Claisen entdeckte und von Hrn. Kinkelin modificirte Methode besser eignen.

Weitere Versuche über die Darstellung der Metanitrophenylmilchsäure aus dem Aldol sind im Gange.

147. G. Ciamician und P. Silber: Ueber Monobrompyridin.

(Eingegangen am 13. März.)

In einer Mittheilung des Einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Dennstedt¹⁾ wurde zweifelsohne bewiesen, dass das Pyrrol bei Behandlung seiner Kaliumverbindung mit Bromoform in ein Monobrompyridin übergeht, das übereinstimmend ist mit dem bei direkter Einwirkung von Brom auf Pyridin erhaltenen. Es wurde damals auch versucht, das Brom aus dem Brompyridin wieder herauszunehmen und so die vollständige Umwandlung des Pyrrols in Pyridin durchzuführen. Obgleich die Entfernung des Broms nicht schwierig war, so gaben dennoch die damals angestellten Versuche ein nicht sehr zufriedenstellendes Resultat, denn das Reduktionsprodukt, obwohl bromfrei, hatte keinen constanten Siedepunkt, und gab bei der Analyse Zahlen, die sich wohl den für das Pyridin berechneten näherten, jedoch nicht genügend damit übereinstimmten.

Die erhaltene Base sott zwischen 110°—116° und die damals erhaltenen Zahlen waren:

	Fr. 111—113°		Fr. 113—116°	
	I.	II.	I.	II.
C	74.54	74.14	75.02	75.07
H	7.71	7.16	6.77	6.98

Es liegen dieselben gerade in der Mitte von denen für ein Dihydropyridin und Pyridin berechneten

	C_5H_7N	C_5H_5N
C	74.07	75.94
H	8.64	6.33

Die Ursache hiervon konnte entweder sein, dass wirklich bei der Reduktion des Monobrompyridins sich ausser dem Pyridin auch ein Dihydropyridin bilde, oder dass es nicht möglich war, die geringe Menge

¹⁾ Diese Berichte XV, 1172.