

104. R. Tschesche und K. Bohle: Über pflanzliche Herzgifte, XVI. Mittel.: Zur Konstitution des Adynerins.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 19. Februar 1938.)

In den letzten Jahren ist eine Reihe von Glykosiden der Digitalisgruppe bekannt geworden, denen die Herzwirksamkeit abgeht. Diese Tatsache ist um so verwunderlicher, als den Geninen dieser Glykoside ebenfalls das Cholankohlenstoffgerüst zugrunde liegt und sie eine β , γ -ungesättigte Lactonseitenkette enthalten. Die Feststellung der Ursache der Unwirksamkeit ist aus folgenden Gründen von Bedeutung: Aus neueren pharmakologischen Untersuchungen, vor allem von L. Lendle¹⁾, weiß man, daß die Digitalisglykoside im Tierkörper einen verhältnismäßig schnellen Abbau erleiden können und unwirksam werden. Bisher konnte nicht festgestellt werden, wie diese Inaktivierung erfolgt, aber es scheint nicht ausgeschlossen, daß Vorgänge, die in den Pflanzen zu nicht mehr herzwirksamen Verbindungen führen, auch für den Abbau im Tierkörper bedeutungsvoll sein können. Dann besteht vielleicht auch noch die Möglichkeit, einen kleinen Schritt weiter in der Richtung zu tun, einen Einblick in die Aufgaben zu erhalten, welche die herzwirksamen Glykoside im Stoffwechsel der Pflanzen haben. Die Behauptung von K. Fahrenkamp²⁾, daß die Glykoside einen hemmenden Einfluß auf das Welken der grünen Pflanzenteile haben sollten, hat sich bisher nicht bestätigen lassen³⁾. Immerhin scheint es heute wohl ausgeschlossen, noch anzunehmen, daß diese Stoffe nur mehr oder weniger zufällige Reaktionsprodukte im Pflanzenstoffwechsel sind. Die Tatsache, daß wir eine Reihe von Enzymen kennen, die ihren Abbau und Umbau spezifisch regeln, macht es wahrscheinlich, daß sie eine besondere Bedeutung haben werden.

Das erste dieser nicht herzwirksamen Glykoside ist das Allo-cymarin, welches W. A. Jacobs⁴⁾ in den Samen von *Strophanthus combé* aufgefunden hat. Er konnte zeigen, daß es sich aus dem Cymarin unter dem Einfluß eines Enzyms bildet, das eine Isomerisierung im Aglykon hervorruft. Das Genin Allo-strophanthidin enthält noch alle funktionellen Gruppen des Strophanthidins, und die Isomerie bleibt auch bestehen, wenn man die OH-Gruppen an C₅ und C₁₄ durch Wasserabspaltung entfernt. Später wurde von I. D. Lamb und S. Smith⁵⁾ in den Samen von *Strophanthus eminii* das Allo-emicymarin festgestellt, das in gleicher Weise aus dem Emicymarin durch ein Enzym der Samen entsteht. Auch hier beruht die Umwandlung auf einer Isomerisierung des Genins, und die Verschiedenheit bleibt auch nach Abspaltung aller drei Hydroxylgruppen des Aglykons erhalten. Weiter ist von W. Karrer⁶⁾ in *Digitalis purpurea* das Diginin beobachtet worden, dessen Zusammensetzung aber bisher nicht aufgeklärt worden ist. Als letztes dieser Glykoside wäre das Adynerin zu erwähnen, das von Wilhelm Neumann⁷⁾ aus den Blättern von *Nerium oleander* hergestellt worden ist und

¹⁾ Wien. klin. Wschr. **35**, 1243 [1937].

²⁾ K. Fahrenkamp, Homöopathie-Allopathie, Hippokrates-Verlag Stuttgart-Leipzig, 1936. ³⁾ H. Volmer, Klin. Wschr. **46**, 1601 [1937].

⁴⁾ Journ. biol. Chem. **88**, 519 [1930].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **1936**, 442.

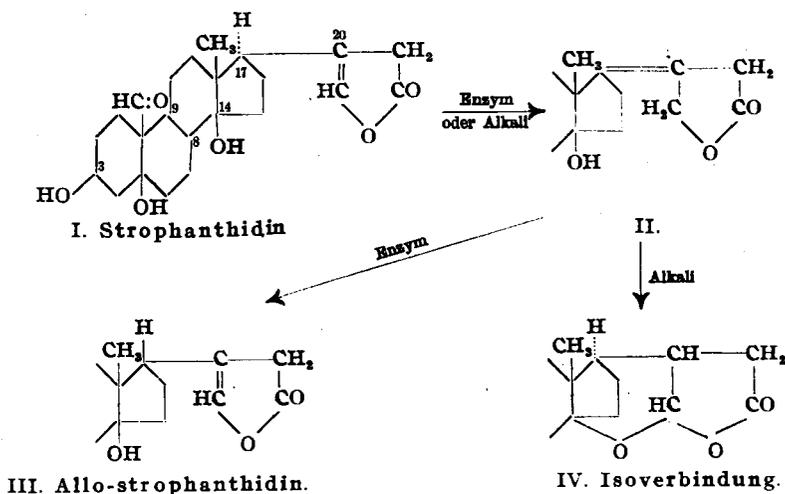
⁶⁾ Festschrift für E. Ch. Borell, Basel 1936, S. 239.

⁷⁾ B. **70**, 1547 [1937].

einen Begleiter des Hauptglykosides, des Oleandrins, darstellt. Neumann hat vermutet, daß die Ursache der physiologischen Unwirksamkeit bei den aufgeführten Glykosiden stets die gleiche sei, eine Annahme, die auch wir zuerst für wahrscheinlich hielten. Wir werden später zeigen, daß sie zum mindesten für das Adynerin nicht zutreffen kann.

Hr. Dr. Neumann hatte die Freundlichkeit, uns eine kleine Menge Adynerin zur Untersuchung zur Verfügung zu stellen, eine weitere Menge konnten wir aus den Mutterlaugen der Oleandringewinnung (Folinerin) der Firma Schering A.-G., Berlin, isolieren⁸⁾. Leider ist das Adynerin ein insofern kostbares Material, als es sich stets nur in sehr kleiner Menge in den Oleanderblättern findet. Sicher ist weniger als ein Prozent der Gesamtglykoside Adynerin.

Wir vermuteten, daß die Isomerisierung der Genine Strophanthidin und Emicymarigenin in die entsprechenden Alloverbindungen durch eine Änderung der sterischen Anordnung der Seitenkette an C-Atom 17 hervorgerufen wird. Eine solche Umlagerung wäre durch eine intermediäre Verschiebung der Doppelbindung in die Stellung C₁₇—C₂₀ leicht zu verstehen. Jacobs⁹⁾ hat gezeigt, daß diese Verlagerung auch unter dem Einfluß von Alkali vor sich geht. Dabei tritt weiter zwischen der OH-Gruppe an C₁₄ und der Lactonseitenkette die Bildung von Isoverbindungen ein, da eine Annäherung der reagierenden Gruppen erfolgt. Man muß also annehmen, daß das Enzym die Bildung der Isoverbindungen irgendwie verhindert, aber bei der Rückverlagerung der Doppelbindung an die ursprüngliche Stelle an C₁₇ die sterisch andere Konfiguration herstellt. Von ihr sollte man nach Betrachtungen am Atommodell erwarten, daß sie nicht mehr zur Entstehung von Isoverbindungen Anlaß geben kann, da die fraglichen Gruppen zu weit voneinander entfernt stehen (Formeln I—IV).



⁸⁾ Wir möchten Hrn. Dr. Neumann auch an dieser Stelle für die Überlassung des Adynerins bestens danken, weiter der Firma Schering A.-G. für die Rückstände, die Hr. Dr. Fischl freundlicherweise für uns gesammelt hat.

⁹⁾ W. A. Jacobs u. A. M. Collins, Journ. biol. Chem. **61**, 387 [1924].

Eine Entscheidung zugunsten dieser Theorie wäre durch die Feststellung zu erbringen, daß die Allo-aglykone nicht mehr in der Lage sind, Isoverbindungen zu geben. Für das Allo-strophanthidin hat Jacobs nachgewiesen, daß es bei der Alkalibehandlung saure Produkte und keine Isoverbindung liefert. Durch die freundliche Überlassung von Allo-emicymarin durch Dr. S. Smith¹⁰⁾ konnten wir dieses Glykosid prüfen. Wir stellten fest, daß es ebenfalls keine Isoverbindung mehr zu bilden vermag. Damit ist eine Isomerisierung an C₁₇ recht wahrscheinlich geworden. Man könnte dagegen noch einwenden, daß auch eine Umstellung der OH-Gruppe an C₁₄ die Entstehung von Isoverbindungen verhindern würde. Dazu ist zu sagen, daß dann die Abspaltung dieser Hydroxylgruppe bei Strophanthidin und Allo-strophanthidin zu identischen Anhydroverbindungen führen müßte. Ganz gleich, in welcher Richtung die Wasserabspaltung erfolgt, sollte man trotzdem identische Stoffe erwarten, da Jacobs¹¹⁾ von der Doppelbindung C₈—C₁₄ bzw. C₁₄—C₁₅ gezeigt hat, daß sie sehr leicht in die andere Lage verschiebbar ist. Man sollte daher annehmen, daß sich auf alle Fälle die in saurer Lösung stabile Form ausbilden wird. Die Anhydroverbindungen sind aber sicher verschieden, das gleiche haben Lamb und Smith auch für die Anhydroverbindungen aus Emicymarigenin und Allo-emicymarigenin gezeigt. Es bleibt daher zur Erklärung der Nichtbildung von Isoverbindungen bei den Allo-aglykonen nur die Umlagerung an C₁₇ übrig. Eine Änderung der sterischen Anordnung an anderen Asymmetriezentren ist von vornherein nicht wahrscheinlich, denn das bisher bekannte Tatsachenmaterial ergibt, daß eine Umstellung an C₃, C₅ und C₉ nicht zu herzunwirksamen Glykosiden führt. Wir waren daher sehr erstaunt, daß das ebenfalls nicht herzwirksame Adynerin in normaler Weise eine Isoverbindung bildet. Die Ursache der Unwirksamkeit muß also bei ihm eine andere sein.

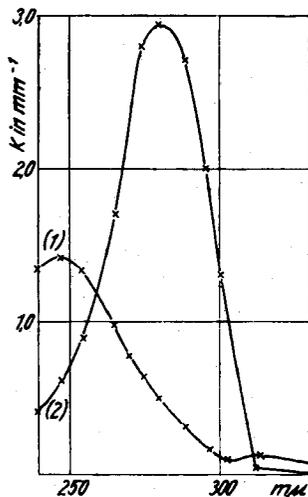
Das Adynerin hat die Zusammensetzung C₃₀H₄₄O₇¹²⁾ und ist wie Oleandrin wahrscheinlich ein Oleandroseglykosid. Das Genin Adynerigenin C₂₃H₃₂O₄ enthält zwei Doppelbindungen, von denen nur eine katalytisch hydrierbar ist. Von den vier Sauerstoffatomen des Moleküls gehören zwei der Lactongruppe an, die beiden anderen liegen als Hydroxylgruppen vor. Eine der OH-Gruppen ist wahrscheinlich sekundär gebunden und läßt sich mit Essigsäureanhydrid acetylieren, die andere ist tertiärer Natur und steht wahrscheinlich am C-Atom 14 wie in den anderen Aglykonen der Digitalisgruppe. Sie muß zur Bildung der Isoverbindung herangezogen werden. Mit Säuren läßt sie sich sehr leicht abspalten unter Bildung von Anhydro-adynerigenin, C₂₃H₃₀O₃. Diese Verbindung zeigt im Ultraviolett eine Absorption, wie sie für Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen in benachbarten Ringen bezeichnend ist (Spektrum 1). Das bedeutet, daß die neue Doppelbindung in Konjugation zu der ursprünglich vorhandenen, nicht hydrierbaren, getreten sein muß. Für die Lage dieser letzteren C:C-Bindung ergibt sich nach den Erfahrungen der Steroidchemie nur die Stellung C₈—C₉, da die

¹⁰⁾ Wir möchten auch an dieser Stelle Hrn. Dr. S. Smith für die Übersendung von Allo-emicymarin vielmals danken.

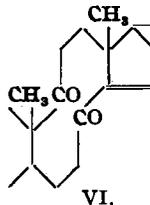
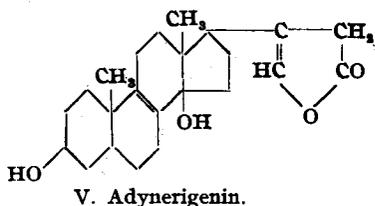
¹¹⁾ W. A. Jacobs u. R. C. Elderfield, Journ. biol. Chem. **113**, 617 [1936].

¹²⁾ Wilhelm Neumann hat die Entscheidung zwischen den Formeln mit 46 und mit 44 H-Atomen offen gelassen, der Nachweis einer gegen Hydrierung indifferenten Doppelbindung im Adynerin fordert folgerichtig die Formel C₃₀H₄₄O₇.

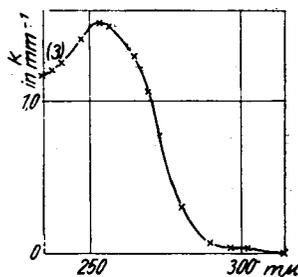
Stellung C₈—C₁₄ durch das Vorhandensein einer OH-Gruppe an C₁₄ nicht möglich ist. Die besondere Leichtigkeit der Abspaltung der OH-Gruppe an C₁₄ wird durch die Nachbarschaft der Doppelbindung verständlich. Behandelt man Anhydro-adynerigenin mit Salzsäure, so tritt eine Wanderung der Doppelbindungen ein, die zu einem Stoff führt, der nach seinem U.-V.-Spektrum jetzt die Konjugation in einem Ring enthalten muß (Spektrum 2). Beide Anhydro-adynerigene geben noch den Legal-Test, es muß also die Doppelbindung in der Seitenkette sich noch in unveränderter Lage befinden. Während das nicht umgelagerte Anhydro-adynerigenin nur zwei Mol. Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung verbraucht, nimmt das neue Anhydro-adynerigenin deren drei auf. Leider gelang es nicht, aus dem Hydrierungsprodukt kristallisierte Verbindungen zu fassen.



Abbild. 1. Anhydro-adynerigenin-(1), umgelagertes Anhydro-adynerigenin-(2). Absorptionskonstante $K = \frac{2.3}{c \times d} \log \frac{I_0}{I}$; 0.02-proz. Lösung in Chloroform.



Unter der sehr wahrscheinlichen Annahme, daß das Adynerigenin ebenfalls das Cholanringsystem enthält, ergibt sich für dieses Aglykon Formel V. Leider war ein sicherer Beweis dafür bisher nicht zu erbringen, da es nicht gelang, das Adynerigenin mit anderen Verbindungen der gleichen Gruppe zu verknüpfen. Wir werden aber versuchen, nach Ansammlung von neuem Material diesen Beweis zu führen. Es wäre noch auf einige bemerkenswerte Umsetzungen einzugehen, die mit der nicht hydrierbaren Doppelbindung C₈—C₉ im Adynerigenin zusammenhängen. Oxydiert man Anhydro-adynerigenin mit Chromsäure in Eisessig bei Zimmertemperatur, so tritt außer der Oxydation an der sekundären Hydroxylgruppe eine Aufnahme von zwei weiteren Sauerstoffatomen ein. Die neue Verbindung zeigt die Absorption eines α,β -ungesättigten Ketons (Spektrum 3), und die ein-



Abbild. 2. Keton aus Anhydro-adynerigenin-(3). Absorptionskonstante $K = \frac{2.3}{c \times d} \log \frac{I_0}{I}$; 0.02-proz. Lösung in Chloroform.

42*

fachste Erklärung wäre eine Aufspaltung der Doppelbindung zwischen den Atomen C₈ und C₉ unter Ausbildung zweier neuer Ketogruppen (Formel VI). Nun nimmt auch das Tetrahydro-anhydro-adynerigenin unter den gleichen Bedingungen zwei weitere Sauerstoffatome zu einer neutralen Verbindung auf. In diesem Falle kann gar kein Zweifel sein, daß die beiden O-Atome an der Doppelbindung eingetreten sind. Ob hier ebenfalls zwei Ketogruppen vorliegen, erscheint ungewiß, da die Analysen eher auf eine um zwei H-Atome ärmere Verbindung hinweisen. Der neue Stoff zeigt keine Absorption im Ultraviolett und gibt bei der Zerewitinoff-Bestimmung ein Mol. Methan. Wie auch die Konstitution dieser Oxydationsprodukte sein mag, es erscheint jedenfalls sicher, daß die Sauerstoffaufnahme an der der Hydrierung widerstehenden Doppelbindung zustande gekommen ist.

Die sekundäre Hydroxylgruppe haben wir an C-Atom 3 verlegt, da sich dort in allen bisher bekannten Aglykonen eine solche findet, die die Verknüpfung zwischen Genin und Zucker vermittelt. Es ist weiter vielleicht noch darauf hinzuweisen, daß das Anhydro-adynerigenin mit Digitonin eine allerdings unvollständige Ausfällung unter den üblichen Bedingungen erfährt. Da aber weder Adynerigenin noch Tetrahydro-anhydro-adynerigenin mit Digitonin fällt, dürfen aus der Fällbarkeit des Anhydro-adynerigenins keine Schlüsse auf Stellung und Konfiguration der sekundären Hydroxylgruppe gezogen werden.

Wenn wir jetzt wieder auf die Frage zurückkommen, warum das Adynerin keine Herzwirksamkeit zeigt, so glauben wir, daß die Ursache in der Extradoppelbindung dieses Glykosids zu suchen sein wird. Ob es allein die Änderung der räumlichen Verhältnisse im Molekül ist oder die Angreifbarkeit der Doppelbindung auch unter biologischen Bedingungen statt hat, muß vorerst dahingestellt bleiben. Möglicherweise wird auch die leichte Abspaltung der Hydroxylgruppe an C₁₄ nicht belanglos sein, da nach den Angaben der Literatur die Anhydroverbindungen der Herzgifte nicht mehr wirksam sein sollen.

Beschreibung der Versuche.

Iso-adynerin.

1 g Adynerin wurde 1 Stde. mit 100 ccm 1-proz. methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit verd. Salzsäure gerade kongosauer gemacht und im Vak. eingeeengt. Es fielen Blättchen aus, die bei 150—152° unter Aufschäumen schmolzen.

16.4 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm, α : +0.04°, $[\alpha]_D$: +4.9°.

4.983 mg Sbst.: 11.850 mg CO₂, 3.970 mg H₂O.

C₃₀H₄₄O₇ + 2H₂O. Ber. C 65.17, H 8.76. Gef. C 64.88, H 8.92.

Anhydro-adynerigenin.

10 g Adynerin wurden in 200 ccm Äthanol gelöst und 200 ccm heiße n_{10} -Salzsäure hinzugefügt. Es wurde 45 Min. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformextrakt gab nach dem Eindampfen ein Öl, das beim Anreiben mit Me-

thanol teilweise krystallisierte. Die Krystalle wurden aus Essigester umgelöst und so in derben Prismen erhalten, die bei 176—178° schmolzen. Ausb. etwa 4 g.

24.4 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm, $\alpha: -1.33^\circ$, $[\alpha]_D: -109^\circ$.

4.935 mg Sbst.: 14.050 mg CO₂, 3.750 mg H₂O.

C₂₃H₃₀O₃. Ber. C 77.92, H 8.54. Gef. C 77.67, H 8.50.

Das Acetat wurde durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade bereitet. Blättchen aus Methanol, Schmp. 152—154°.

22 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm, $\alpha: -1.16^\circ$, $[\alpha]_D: -105.5^\circ$.

4.762 mg Sbst.: 13.190 mg CO₂, 3.440 mg H₂O.

C₂₃H₃₂O₄. Ber. C 75.71, H 8.14. Gef. C 75.56, H 8.09.

Umgelagertes Anhydro-adynerigenin.

1 g Anhydro-adynerigenin wurde 1 Stde. mit 50 ccm konz. Salzsäure geschüttelt. Dann wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und ein Öl gefällt, das nach dem Aufnehmen in Methanol nach einigen Tagen Krystalle abschied. Sie wurden aus Methanol umgelöst und in Form glänzender Blättchen erhalten, die bei 235° schmolzen. Ausb. etwa 150 mg.

6.8 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm, $\alpha: +0.50^\circ$, $[\alpha]_D: +147^\circ$.

4.631 mg Sbst.: 13.160 mg CO₂, 3.560 mg H₂O.

C₂₃H₃₀O₃. Ber. C 77.92, H 8.54. Gef. C 77.50, H 8.60.

Bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid in Eisessig wurden von 0.92 g Substanz 200 ccm Wasserstoff aufgenommen, während sich für drei Doppelbindungen 175 ccm errechnen lassen. Das Hydrierungsprodukt krystallisierte nicht.

Tetrahydro-anhydro-adynerigenin.

3.87 g Anhydro-adynerigenin wurden in Eisessig mit Platinoxid als Katalysator hydriert. Es wurden 550 ccm H₂ aufgenommen, gegen 490 ccm, die sich für 2 Doppelbindungen errechnen lassen. Das Hydrierungsprodukt krystallisierte nur teilweise. Die Krystalle wurden aus Essigester umgelöst und in Form von Nadelbüscheln erhalten, die bei 170—172° schmolzen. Ausb. etwa 1 g.

15 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm, $\alpha: +0.24^\circ$, $[\alpha]_D: +32^\circ$.

5.203 mg Sbst.: 14.605 mg CO₂, 4.560 mg H₂O.

C₂₃H₃₄O₃. Ber. C 77.03, H 9.56. Gef. C 76.61, H 9.81.

Keton aus Anhydro-adynerigenin.

1 g Anhydro-adynerigenin wurde in wenig Eisessig gelöst und mit 1 g Chromsäureanhydrid in Eisessig unter Kühlung mit kaltem Wasser oxydiert. Nach 15 Min. wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach der Trennung in sauren und neutralen Anteil wurden aus dem letzteren nach dem Eindampfen Krystalle gewonnen. Sie wurden aus Äthanol umgelöst und schmolzen bei 270—272°. Ausb. etwa 80 mg.

4.780 mg Sbst.: 12.520 mg CO₂, 3.120 mg H₂O.

C₂₃H₂₈O₅. Ber. C 71.83, H 7.34. Gef. C 71.43, H 7.31.

Keton aus Tetrahydro-anhydro-adynerigenin.

0.5 g Tetrahydro-anhydro-adynerigenin wurden in Eisessig mit der gleichen Menge Chromsäureanhydrid wie bei dem vorher erwähnten Keton oxydiert. Aus dem Neutralteil wurden Krystalle gewonnen, die, aus Essigester umgelöst, Nadeln vom Schmp. 265—268° bildeten. Ausb. etwa 60 mg. Ein krystallisiertes Oxim konnte von dem Keton nicht erhalten werden.

4.616 mg Sbst.: 12.035 mg CO₂, 3.240 mg H₂O.

C₂₃H₃₀O₅. Ber. C 71.46, H 7.83. C₂₃H₃₂O₅. Ber. C 71.09, H 8.31. Gef. C 71.13, H 7.86.

8.133 mg Sbst. gaben 0.41 ccm Methan (19°, 739 mm).

C₂₃H₃₂O₅ ber. für ein akt. H-Atom 4.1 %, gef. 4.1 % Methan.

105. Hermann Leuchs: Umsetzungen der mit Natrium-Amalgam und Methylat aus *N*-Methyl-*sek. ps*-strychnin-jodmethylat erhaltenen Basen (Über Strychnos-Alkaloide, XCVIII. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Februar 1938.)

Das erwähnte Jodid C₂₂H₂₄O₃N₂, CH₃J hatte beim Schütteln mit Amalgam eine tertiäre Base C₂₃H₂₈O₃N₂¹⁾ geliefert, deren Formel der Ablösung eines allylartigen Restes unter Bildung einer Dimethylamino-Gruppe zu entsprechen schien. Die weitere Untersuchung hat ergeben, daß diese Auffassung nicht zutrifft; denn das Produkt enthält nur ein *N*-Methyl, dafür aber eine Methoxyl-Gruppe, die recht beständig ist. Demnach ist bei der alkalischen Reduktion, umgekehrt wie bei der Bildung des Jodmethylats, eine Wanderung eines Methyls vom Stickstoff zum Sauerstoff eingetreten, und es ist weder ein neuer Ring geschlossen noch ein vorhandener geöffnet worden.

Der Übergang $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1\text{R}_2 \xrightarrow{\text{Na}} [\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1\text{R}_2] \xrightarrow{\text{H}} \text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{R}_1\text{R}_2$ entspricht der Aufnahme von 2 H-Atomen, während ohne diese die Gruppe C:C(O·CH₃) vorhanden sein müßte, die in der Base C₂₃H₂₆O₃N₂ angenommen wird. Diese entsteht aus dem gleichen Jodmethylat durch Einwirkung von gelöstem Natriummethylat²⁾ und zeigt eine besondere Reaktion, die weiterhin besprochen wird. Daß mit Amalgam keine sekundäre Base erzeugt wurde, ergab sich auch aus der Methylierung. Mit Dimethylsulfat wurde bei Aufarbeitung mit Perchlorsäure ein quartäres Salz C₂₃H₂₈O₃N₂, CH₃ClO₄ gewonnen. Bei der katalytischen Hydrierung nahm es 4 H-Atome zu einer tertiären Base auf, die das Methoxyl noch enthält. Hier wird also endlich die Allylkette abgesprengt sein, und die weiteren 2 H-Atome werden entweder deren C:C-Bindung reduziert oder die Äthergruppe CH₂O·CH₂ zu CH(OH)·CH₃ geöffnet haben.

Es ist zu bemerken, daß diese Base C₂₄H₃₄O₃N₂ auch nach den Eigenschaften sicher verschieden ist von dem Tetrahydroderivat C₂₄H₃₂O₃N₂ aus dem Jodmethylat der mit NaOCH₃ erhaltenen Base C₂₃H₂₆O₃N₂.

Daraus geht hervor, daß dieses Derivat noch die Gruppe enthält, die in jenem gleich zuerst zur Aufnahme von Wasserstoff geführt hat. Eine

¹⁾ B. 70, 2459 [1937].

²⁾ B. 70, 1706 [1937].