

Dinatriumsalz (Xa): Man löst das Disulfid X in einem Überschuß heißer Natriumhydrogencarbonat-Lösung und saugt das beim Erkalten ausfallende rote Natriumsalz ab. Umkristallisiert wird aus wenig heißem Wasser, getrocknet über P_2O_5 bei $100^\circ/0.2$ Torr. Das leuchtend rote Kristallpulver explodiert beim Schmelzversuch.

$C_{12}H_4O_{10}N_4S_2Na_2 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ (501.3) Ber. Na 9.17 N 11.13 Gef. Na 9.20 N 11.32

3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dimethoxy-diphenyldisulfid (XI): Zu einer Suspension von 1 g X in 20 ccm Aceton gibt man unter Eiskühlung eine äther. Lösung von aus 2 g Nitrosomethylharnstoff bereitetem Diazomethan. Unter momentaner Methylierung entwickelt sich lebhaft Stickstoff, wobei die Substanz orangerot in Lösung geht. Nach 15 Min. verjagt man die Lösungsmittel und kristallisiert den Rückstand aus Eisessig (Kohle) um: 1 g (93% d. Th.) gelbliche kurze Prismen vom Schmp. $166-167^\circ$.

$C_{14}H_{10}O_{10}N_4S_2$ (458.8) Ber. C 36.75 H 2.20 N 12.21 S 13.99 OCH_3 13.52
Gef. C 37.07 H 2.37 N 12.14 S 13.70 OCH_3 13.54

117. Ferdinand Bohlmann, Alfred Englisch, Norbert Ottawa, Hans Sander und Wolfgang Weise: Zur Synthese des Cytisins, III. Mitteil.¹⁾: Totalsynthese des Cytisins

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der
Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 8. November 1955)

Ausgehend von geeignet substituierten Chinolizidonen, die auf verschiedenen Wegen erhalten werden konnten¹⁾, wurde nach Öffnung von Ring A der dritte Ring des Cytisingerüsts geschlossen. Die intramolekulare Wasserabspaltung gab dann das Tetrahydrocytisin, das über die Acetylverbindung in das DL-Cytisin übergeführt werden konnte. Die Trennung des Racemates in die Antipoden gelang über die Camphersulfonate. Das erhaltene Cytisin war von natürlichem Cytisin nicht zu unterscheiden.

Das Cytisin, das Hauptalkaloid aus dem Goldregen, ist in seiner Konstitution durch die Arbeiten von R. Ing²⁾, E. Späth³⁾ und F. Galinovsky⁴⁾ geklärt. Die Synthese dieses Alkaloids war dagegen bisher noch nicht gelungen⁵⁾.

In der I. Mitteil.⁶⁾ berichteten wir über die Darstellung des Tetrahydrochinolizons (I). In Analogie zur Synthese dieses Pyridons sollte das Cytisin selbst über geeignet substituierte Chinolizonderivate darstellbar sein¹⁾. In der vorigen Mitteil.¹⁾ wurde die Synthese derartiger Chinolizone beschrieben. Die Hydrierung von II¹⁾ mit Raney-Nickel gab unter Verlust einer Estergruppe in guter Ausbeute den Diester III, der sich mit Lithiumaluminiumhydrid partiell zum Diol V reduzieren läßt.

¹⁾ II. Mitteil.: F. Bohlmann, A. Englisch, J. Politt, H. Sander u. W. Weise, Chem. Ber. 88, 1831 [1955].

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1932, 2778.

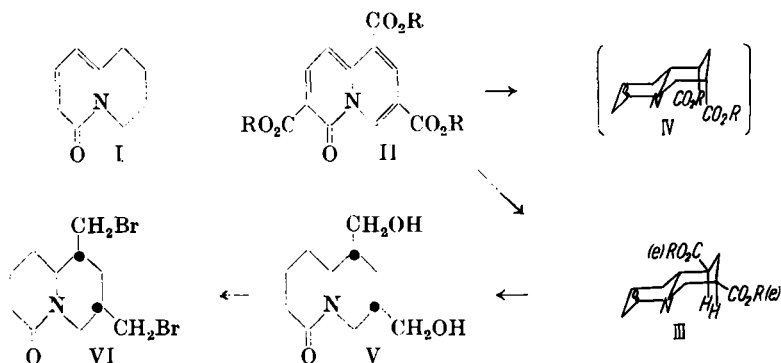
³⁾ E. Späth u. F. Galinovsky, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1526 [1932]; 66, 1338 [1933]; 69, 761 [1936]; 71, 721 [1938]; 76, 947 [1943].

⁴⁾ F. Galinovsky, O. Vogl u. W. Moroz, Mh. Chem. 83, 242 [1952].

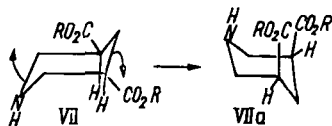
⁵⁾ E. v. Tamelen u. J. Baran haben in einer im letzten Heft des J. Amer. chem. Soc. 77, 4944 [1955] erschienenen Notiz die Synthese des DL-Cytisins beschrieben.

⁶⁾ F. Bohlmann, N. Ottawa u. R. Keller, Liebigs Ann. Chem. 587, 162 [1954].

Mit Phosphortribromid entsteht das entsprechende Dibromid (VI), das nach Ringschluß mit Ammoniak Tetrahydrocytisin (XIX) liefern sollte. Diese Reaktion gelang jedoch nicht, da die beiden Substituenten in einer für einen Ringschluß ungünstigen Konstellation stehen. Bei der Hydrierung von II



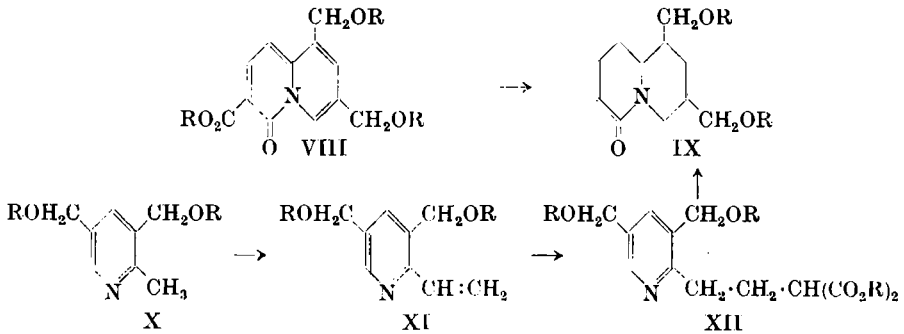
entsteht sicher als Hauptprodukt der Diester III mit zwei äquatorialen Substituenten. Die axiale Stellung der Estergruppen (IV), die für den Ringschluß notwendig ist, dürfte aus sterischen Gründen äußerst unwahrscheinlich sein. Ein Umklappen von einer Konstellation in die andere wird durch den zweiten Ring mit seiner Lactamgruppe, die ja einen gewissen Doppelbindungscharakter hat, fast unmöglich gemacht. In einfachen Piperidinderivaten ist dagegen dieses Umklappen ohne weiteres möglich, wie es sich z. B. bei der Synthese des Bispidins^{6,7)} gezeigt hat. Bei der Hydrierung des Dinicotinsäureesters entsteht zweifellos auch ein Diester mit zwei äquatorialen Gruppen (VII). Trotzdem gelingt der Ringschluß, so daß man annehmen darf, daß vorher eine konstellative Umlagerung der Substituenten in die axiale Stellung erfolgt (VIIa).



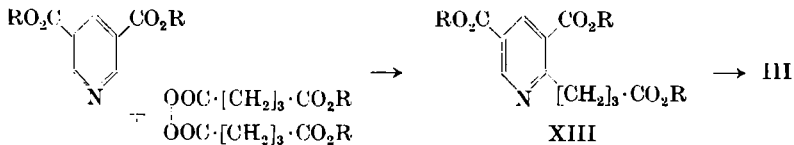
Auf Grund dieser Erkenntnis mußte bei der Synthese des Cytisins der Ring A zunächst wieder geöffnet werden, um den Ring C schließen zu können. Eine solche Ringöffnung wird beobachtet, wenn man das Diol V mit Bromwasserstoff in das Dibromid umwandelt. Der gleichen Reaktion konnte auch der Diäther IX, der in guter Ausbeute beim Hydrieren des Chinolizons VIII entsteht, unterworfen werden, da hier bei der Ätherspaltung mit Bromwasserstoff ebenfalls der Ring A geöffnet wird.

Dieser Diäther (IX) konnte auch auf einem anderen Wege erhalten werden. Die Kondensation des Diäthers X¹⁾ mit Formaldehyd ergab nach Wasserabspaltung das Vinylpyridin XI, das mit Malonester zum Diester XII kondensiert wurde. Dieser gab bei der Hydrierung mit Raney-Nickel den oben beschriebenen Diäther IX.

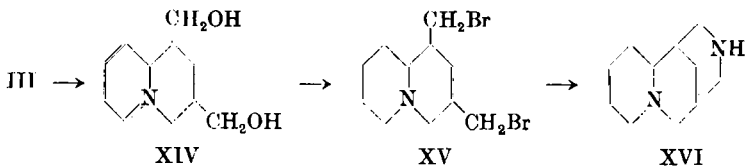
¹⁾ H. Stetter u. H. Hennig, Chem. Ber. 88, 789 [1955]; F. Galinovsky u. H. Langer, Mh. Chem. 86, 449 [1955].



Auch den für die Darstellung des Diols V notwendigen Diester III kann man auf einem zweiten Wege darstellen. Wenn man auf 150° erwärmten Dinicotinsäureester mit dem Peroxyd des Glutarsäure-halbesters umsetzt, reagiert das entstehende Buttersäureester-Radikal hauptsächlich in 2-Stellung mit dem Pyridinring⁸⁾. Der durch fraktionierte Destillation gereinigte Ester XIII gibt dann bei der Hydrierung mit Raney-Nickel den Diester III. Die IR-Spektren der nach den beiden Methoden erhaltenen Ester sind völlig identisch.

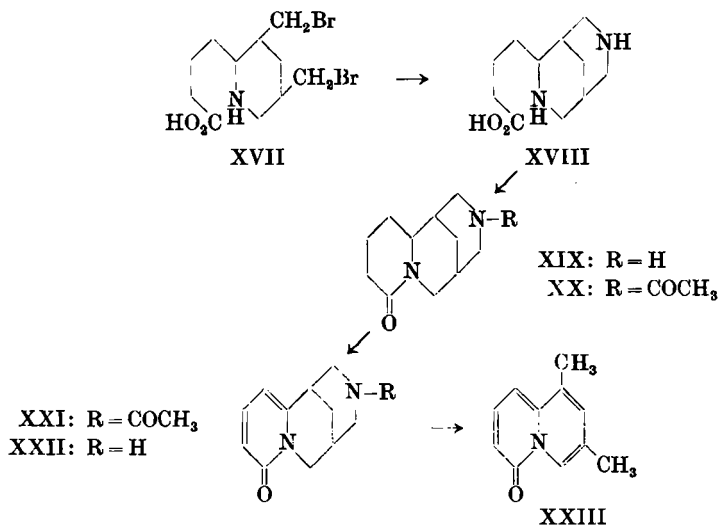


Zur weiteren Sicherung der Konstitution reduzierte man den Diester III zum Diol XIV, das über das Dibromid XV mit Ammoniak in das schon bekannte⁴⁾ Tetrahydro-desoxycytisin (XVI) übergeführt werden konnte. Das Dipikrat war identisch mit einem auf anderem Wege erhaltenen⁴⁾.

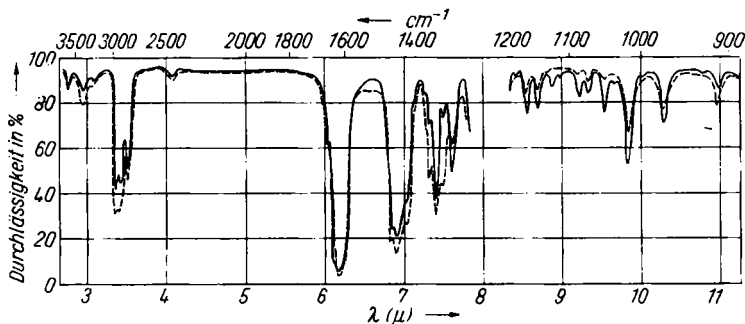


Durch Reaktion des Diols V oder des Diäthers IX mit Bromwasserstoff im Bombenrohr erhält man das Dibromid XVII, das ohne weitere Reinigung mit alkoholischem Ammoniak in die Diaminosäure XVIII übergeführt wurde. Beim Erhitzen in Methylnaphthalin erhält man unter Wasserabspaltung das Tetrahydrocytisin (XIX) als Gemisch von zwei Racematen. Hieraus wurde zur Charakterisierung durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid das schon oben erwähnte Tetrahydro-desoxycytisin (XVI) dargestellt. Das Dipikrat war mit dem oben erhaltenen identisch.

⁸⁾ St. Goldschmidt u. M. Minsinger, Chem. Ber. 87, 956 [1954], erhielten bei einfachen Pyridinen bei der Reaktion mit Acylperoxyden 2- und 4-Alkylpyridine.

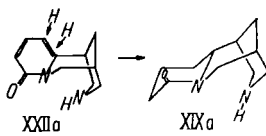


Mit Acetanhydrid erhält man aus XIX die Acetylverbindung (XX). Das IR-Spektrum von XX ist von dem des Acetats aus natürlichem Material etwas verschieden (vergl. Abbild. 1). Im Syntheseprodukt liegt ein Gemisch



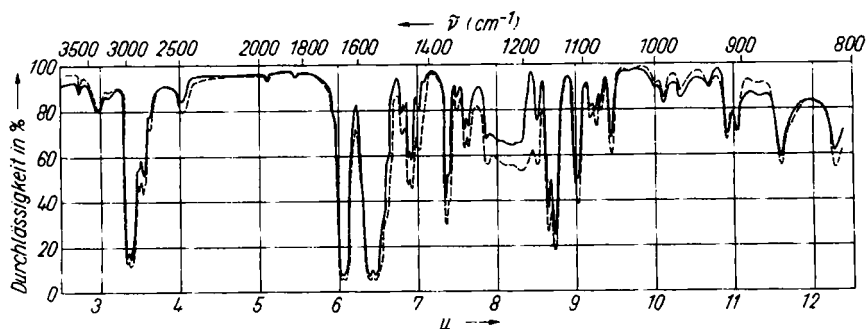
Abbild. 1. IR-Spektrum von Acetyl-tetrahydrocytisin in Chloroform
 ————— aus natürl., - - - - - aus synthet. Material ($d = 0.3$ mm)

von zwei Racematen vor, während bei der Hydrierung des Naturstoffes stereospezifisch nur eine der möglichen Formen entsteht, und zwar offenbar die,

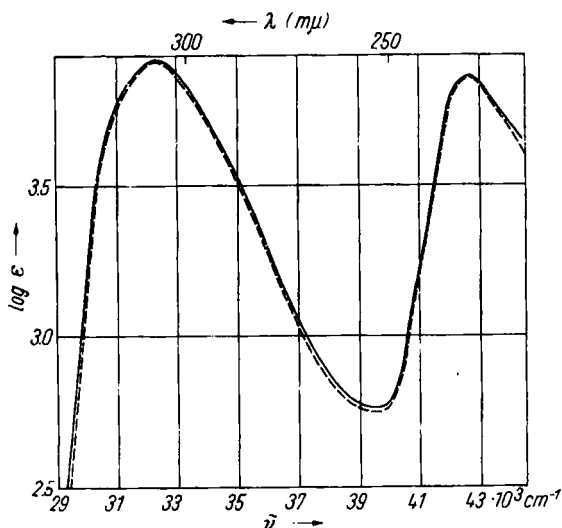


bei welcher sich der Wasserstoff von der unbehinderten Seite des Pyridonringes her anlagert, so daß eine *trans*-Verknüpfung der Ringe A und B entsteht (XIXa).

Mit Palladium auf Kohle kann nun das Acetyl-tetrahydrocytisin (XX) zum Acetylcytisin dehydriert werden⁹⁾. Die Ausbeuten bei dieser Reaktion sind recht wechselnd. Die Abtrennung der Nebenprodukte gelingt am besten, wenn man mit konz. Salzsäure verseift. Aus der sauren Lösung läßt sich das durch Aufspaltung entstandene Dimethylchinolizin (XIII)³⁾ extrahieren. Nach dem Versetzen mit Alkali kann man das Cytisin (XXII) mit Chloroform isolieren. Dieses läßt sich nach dem Umkristallisieren aus Aceton/Äther rein erhalten. Das Racemat schmilzt bei 147–147.5° und gibt mit natürlichem Cytisin eine deutliche Schmelzpunktsdepression. Das IR-Spektrum ist dagegen von dem des natürlichen Alkaloids nicht zu unterscheiden (Abbild. 2). Ebenso sind die UV-Spektren praktisch gleich (Abbild. 3). Das Racemat gibt ein bei 270° schmelzendes Pikrat, das mit dem des natürlichen eine kleine Depression des Schmelzpunktes gibt.



Abbild. 2. IR-Spektrum von natürl. — und synthet. ----- Cytisin in Chloroform ($d = 0.3$)



Abbild. 3. UV-Spektrum von natürl. — und synthet. ----- Cytisin in Methanol

⁹⁾ Vergl. F. Galinovsky, O. Vogl u. W. Moroz, Mh. Chem. 85, 1137 [1954].

Die Auftrennung des Racemats gelingt mit (+)-Camphersulfonsäure. Es kristallisiert zuerst das Salz der linksdrehenden Form aus, dieses gibt mit dem Sulfonat aus natürlichem Cytisin keine Schmelzpunktsdepression und zeigt die gleiche spezifische Drehung. Nach Spaltung des Salzes kann das linksdrehende Cytisin erhalten werden, das mit natürlichem Cytisin in allen Eigenschaften identisch ist. Aus den Mutterlaugen der Salzkristallisationen kann schließlich auch das Sulfonat der rechtsdrehenden Form erhalten werden. Es zeigt praktisch den gleichen Schmelzpunkt, gibt aber mit dem Salz des anderen Antipoden eine starke Depression des Schmelzpunktes.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der Cilag A. G., Schaffhausen, danken wir für verschiedene Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden im Unicam-Spektrophotometer und die IR-Spektren im Leitz-Gerät aufgenommen. Die Analysen wurden von Dr.-Ing. A. Schoeller, Kronach, ausgeführt. Die Destillationen führte man im Kugelrohr aus, die Siedetemperaturen sind die des Luftbades.

7.9-Dimethoxymethyl-chinolizidon-(4) (IX): 15.6 g 3-Carbäthoxy-7.9-dimethoxymethyl-chinolizidon-(4)¹ wurden in 50 ccm Dioxan mit 8 g Raney-Nickel bei 200° und 200 at hydriert. Nach 2 Stdn. war die Wasserstoffaufnahme beendet. Der nach dem Aufarbeiten verbleibende Eindampfrückstand wurde i. Vak. destilliert, Sdp._{0,3} 150–160°, Ausb. 10.3 g (83% d. Th.); farbloses Öl, das i. Vak. nur Endabsorption zeigt.

IR-Spektrum: Lactambande: 1640, Ätherbande: 1110 cm⁻¹.

C₁₃H₂₃O₃N (241.3) Ber. C 64.69 H 9.60 Gef. C 64.58 H 9.19

Tetrahydrocytisin (XIX): 10 g Diäther IX wurden in 200 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 5 Stdn. auf 120° erwärmt. Nach dem Verdampfen der Säure i. Vak. nahm man in Alkohol (500 ccm) auf und sättigte bei 0° mit Ammoniak. Die Lösung erwärmte man 10 Stdn. im Autoklaven auf 100°. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde nochmals in Alkohol gelöst, wobei das Ammoniumbromid ungelöst blieb. Nach erneutem Eindampfen nahm man in Wasser auf und versetzte mit Silberhydroxyd. Das Silberbromid saugte man ab und fällte das restliche Silber mit Schwefelwasserstoff. Die filtrierte Lösung wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand in wenig Methanol gelöst. Die Lösung versetzte man mit 150 ccm Methylnaphthalin und erwärmte langsam auf 200°, wobei das Methanol abdestillierte. Man hielt die Temp. 2 Stdn. auf 200°, schüttelte nach dem Erkalten mehrfach mit insgesamt 20 ccm 2*n*HCl aus und machte anschließend mit Natriumcarbonat alkalisch. Das Tetrahydrocytisin wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels destillierte man i. Vak., Sdp._{0,1} 150°, Ausb. 2.5 g. IR-Spektrum: Lactam: 1635 cm⁻¹.

Acetyl-tetrahydrocytisin (XX): 2 g Tetrahydrocytisin löste man in 10 ccm Acetanhydrid und erwärmte nach Aufbewahren über Nacht 30 Min. auf dem Wasserbad. Nach Abdestillieren des überschüssigen Anhydrids destillierte man i. Vak., Sdp._{0,01} 180–190°, Ausb. 2.3 g. Zähes, unbewegliches Öl.

IR-Spektrum siehe Abbild. 1.

C₁₃H₂₀O₂N₂ (236.3) Ber. C 66.07 H 8.53 Gef. C 64.42 H 8.91

Cytisin (XXII): 1.6 g Acetyl-tetrahydrocytisin (XX) vermengte man in der Wärme mit 5 g Palladium-Kohle (10-proz.) und erwärmte im Metallbad innerhalb 1 Stde. auf 260°. Bei dieser Temp. erwärmte man weitere 3¹/₄ Stdn. und kochte nach dem Erkalten mehrfach mit Methanol aus. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels destillierte man i. Vak., Sdp._{0,01} 180–190°, Ausb. 1.1 g mit einem Gehalt (UV-Absorption) von

30% Acetylcytisin. Zur Abtrennung der Nebenprodukte verseifte man 4 Stdn. mit konz. Salzsäure, engte bis auf 10 ccm ein und extrahierte mit Chloroform. Dabei konnte eine kleine Menge Dimethylechinolon isoliert werden³⁾. Die salzsaure Lösung wurde alkalisch gemacht und erneut mit Chloroform ausgezogen. Es konnten so 330 mg eines Öles erhalten werden, das nach dem UV-Spektrum 80% Cytisin enthielt. Ein Drittel der Menge wurde ohne weitere Reinigung als Pikrat gefällt. Schmp. 270° (aus Wasser).

$C_{11}H_{14}ON_2 \cdot C_6H_5O_7 \cdot N_3$ (419.4) Ber. C 48.69 H 4.09 Gef. C 47.93 H 3.85

Die restliche Menge an Cytisin sublimierte man i. Vak. und kristallisierte aus Aceton/Äther mehrfach um, Schmp. 147–147.5° (unkorr.); mit natürl. Cytisin gab das Racemat eine deutliche Schmp.-Depression. IR-Spektrum siehe Abbild. 2, UV-Spektrum Abbild. 3.

$C_{11}H_{14}ON_2$ (190.2) Ber. C 69.44 H 7.42 Gef. C 69.78 H 7.29

Racemat-Trennung: 50 mg natürl. Cytisin wurden in 5 ccm Aceton mit 60 mg (+)-Camphersulfonsäure umgesetzt. Nach wenigen Minuten kristallisierte das Salz aus. Nach Umkristallisieren aus Methanol/Aceton farblose Nadeln vom Schmp. 265 bis 266° (korr.). $[\alpha]_D$: -40.1° (in Methanol).

50 mg synthet. Cytisin (Racemat) wurden wie oben mit (+)-Camphersulfonsäure umgesetzt. Nach einiger Zeit begann die Kristallisation des Salzes. Nach 1 Stde. wurde abgesaugt, in wenig Methanol gelöst und mit Aceton angespritzt. Jetzt impfte man mit einem Kristall aus dem natürl. Produkt an. Sofort begann die Kristallisation des Salzes. Nach Umkristallisieren schmolzen die Kristalle bei 265–266° (korr.) und gaben mit dem Salz aus natürl. Cytisin keine Depression des Schmelzpunktes. Die gemessene Drehung war praktisch die gleiche wie beim Salz aus dem Naturstoff.

$C_{11}H_{14}ON_2 \cdot C_{10}H_{16}O_4S$ (422.5) Ber. C 59.69 H 7.16 Gef. C 59.73 H 7.18

Das Salz wurde in wenig Kalilauge gelöst und das in Freiheit gesetzte Cytisin mit Chloroform isoliert. Nach Umkristallisieren aus Aceton-Äther schmolzen die Nadeln bei 150–151°, Misch-Schmp. mit natürl. Cytisin (Schmp. 152–153°) 152°. Das Präparat war in allen Eigenschaften mit natürlichem Cytisin identisch.

Aus den Mutterlaugen der Salzkristallisation erhielt man nach langsamem Eindunsten farblose, in Rosetten angeordnete Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 265° (korr.) schmolzen. Mit dem Salz des linksdrehenden Cytisins gaben diese wesentlich leichter löslichen Kristalle eine starke Schmp.-Depression. $[\alpha]_D$: +77° (in Methanol).

2-Vinyl-3.5-bis-methoxymethyl-pyridin (XI): 10 g 3.5-Bis-methoxymethyl-2-picolin (X)¹⁾ erhitze man mit 4.2 g 40-proz. Formaldehyd 2 Stdn. auf 130 bis 140°. Nach dem Isolieren mit Chloroform destillierte man i. Vak. in einer Destillationsapparatur bei 0.1 Torr. 1. Fraktion 95–110°: 5.1 g Ausgangsmaterial; 2. Fraktion 130 bis 140°: 3.24 g Carbinol; 3. Fraktion 180–185°: 1.8 g Diol. Die zweite Fraktion destillierte man über 200 mg Kaliumhydroxyd, Sdp.₁₂ 130°: 0.9 g. UV-Spektrum: λ_{max} = 242, 287 m μ . (ϵ = 10500, 4530).

Michael-Addition: 0.9 g Vinylpyridin XI wurden mit 1.7 g Malonsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in 1 ccm Alkohol 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Zuerst wurde sauer ausgeschüttelt und dann alkalisch. Der Rückstand aus der alkalischen Extraktion wurde i. Vak. destilliert. Sdp._{0.005} 165–175°, Ausb. 0.43 g. Der Diester XII wurde in 6 ccm Dioxan mit 250 mg Raney-Nickel bei 185° und 200 at hydriert. Das Reaktionsprodukt destillierte man i. Vak., Sdp._{0.2} 130–140°, Ausb. 0.25 g. Das farblose Öl gab ein IR-Spektrum, das mit dem des Diäthers IX identisch war.

7.9-Dicarbomethoxy-chinolizidon-(4) (III): 1. 5.6 g Triester II wurden in 50 ccm Dioxan mit 2.5 g Raney-Nickel bei 200° und 200 at 5 Stdn. hydriert. Das Reaktionsprodukt zeigte noch ein Max. bei 270 m μ (ϵ = 2000) und wurde noch einmal hydriert. Sdp._{0.1} 165–180°. Ausb. 1.3 g, λ bei 270 m μ (ϵ = 700). Das IR-Spektrum zeigt die Ester- und Lactambande.

2. Glutarsäureperoxyd¹⁰⁾ wurde mit Diazomethan verestert. Das erhaltene Peroxyd des Glutarsäure-halbesters zersetzt sich ab 120°. 50 g Dinicotinsäure-dimethyl-

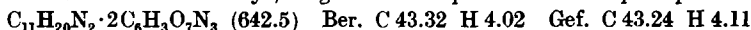
¹⁰⁾ A. Clover u. A. Houghton, Amer. chem. J. **82**, 65 [1904].

ester erhitzte man auf 150° und tropfte innerhalb 1 Stde. 55 g des Peroxyds in 50 ccm Äther hinzu. Dann erwärmte man noch 2 Stdn. auf 150–160° und löste nach dem Erkalten in Äther. Nach Abtrennung von ungelösten Harzen extrahierte man mit Salzsäure, neutralisierte mit Natriumcarbonat und nahm in Chloroform auf. Der sehr dunkle Eindampfrückstand wurde i. Vak. destilliert. Zuerst gingen 34 g Ausgangsmaterial über und dann bei 0.01 Torr zwischen 150 und 180° der Ester XIII. Ausb. 13.5 g, $\lambda_{\max} = 230$, 271 m μ ($\epsilon = 11700$, 4100).

Wie oben mußte der Ester XIII in Dioxan mit Raney-Nickel zweimal bei 210° und 200 at hydriert werden. Ausb. 60% d. Th., Sdp_{0.01} 160–170°, Restabsorption bei 270 m μ ($\epsilon = 800$). Das IR-Spektrum war identisch mit dem von III.

7.9-Bis-hydroxymethyl-chinolidon-(4) (V): 1.8 g Diester III wurden in äther. Lösung mit 1.5 Moll. Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Nach 1 Stde. war im IR-Spektrum die Esterbande weitgehend abgebaut. Es wurde mit Wasser zersetzt, der Niederschlag mehrfach mit Methanol ausgekocht und die vereinigten Lösungen i. Vak. eingedampft. Das zurückgebliebene gelbliche Öl zeigte im IR-Spektrum die Lactambande, die OH-Bande und noch eine schwache Esterbande. Nach Überführung in das Dibromid mit Bromwasserstoff, Ringschluß mit Ammoniak und Wasserabspaltung konnte ebenfalls Tetrahydrocytisin erhalten werden (vergl. S. 797).

Tetrahydro-desoxycytisin (XVI): 1. 80 mg Tetrahydrocytisin (XIX) wurden in 10 ccm Tetrahydrofuran mit 100 mg Lithiumaluminiumhydrid 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde mit Kalilauge zersetzt und mit Wasserdampf destilliert. Nach Ansäuern mit Salzsäure wurde das Destillat (200 ccm) eingedampft und der Rückstand alkalisch gemacht. Die Base XVI isolierte man mit Chloroform. Sdp_{0.01} 90–95°. Ausb. 44 mg. Mit Pikrinsäure in Alkohol wurde ein Dipikrat erhalten, das mit einem nach F. Galinovsky⁴⁾ dargestellten Präparat keine Schmp.-Depression gab.



2. 600 mg Diester III wurden mit 500 mg Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran reduziert. Nach dem Zersetzen mit Wasser konnten 390 mg Diol XIV⁴⁾ isoliert werden. Nach Umsetzung mit Bromwasserstoff im Rohr und Ringschluß mit alcoholischem Ammoniak⁴⁾ erhielt man 88 mg Tetrahydro-desoxyeytisin (XVI). Das Dipikrat gab mit dem nach F. Galinovsky⁴⁾ dargestellten keine Depression des Schmelzpunktes.