

275. Emil Maaß: Beiträge zur Kenntnis des Cytisins.

[I. Mitteilung.]

(Eingegangen am 7. Mai 1908.)

Über das Cytisin, das zum ersten Male im Jahre 1864 von Husemann und Marme¹⁾ aus dem Goldregen — *Cytisus laburnum* — isoliert wurde, liegen eine Reihe von interessanten Untersuchungen²⁾ vor, die über manche Eigenschaften dieser in ihrer Konstitution noch wenig bekannten Base recht genaue Aufschlüsse geben. So ist u. a. aus dem Verhalten des Cytisins gegen Methyljodid, Essigsäureanhydrid und Salpetersäure mit Sicherheit festgelegt, daß eines der beiden Stickstoffatome ein sekundäres ist, während man das andere wohl in tertiärer Bindung annehmen muß.

Diesen Tatsachen entsprechend ließ sich vermuten, daß das Cytisin auch mit Schwefelkohlenstoff eine Verbindung eingehen und ein Dithiocarbaminat bilden würde. Da über letztere Reaktion in der Literatur noch keine Angaben vorliegen, wurde die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Cytisin untersucht.

Cytisinyl-dithiocarbaminsaures Cytisin,



Zur Darstellung der Schwefelkohlenstoffverbindung des Cytisins löst man die Base in absolutem Alkohol und läßt langsam Schwefelkohlenstoff hinzutropfen. Hat man nur wenig Alkohol genommen, so fällt sofort und fast quantitativ ein schneeweißer Niederschlag von cytisinyl-dithiocarbaminsaurem Cytisin heraus, ist dagegen eine größere Menge von Alkohol zur Lösung des Cytisins angewendet worden, so krystallisiert die Verbindung nur langsam in nadelförmigen Büscheln aus. Die Krystalle bringt man nun schnell auf ein Filter und wäscht tüchtig mit Äther aus, wobei man darauf zu achten hat, daß sie stets vom Äther bedeckt bleiben, da sonst leicht eine Bräunung eintritt. Ist das Auswaschen beendet, so empfiehlt es sich, das Reaktionsprodukt so rasch als möglich auf Ton zu streichen und im Luftpumpen-Exsiccator zu trocknen. Auf diese Weise wird jede Bräunung vermieden, und man erhält ein schneeweißes, sehr reines Pulver, welches scharf bei 197—198° schmilzt und sich bei 200° zersetzt.

¹⁾ Göttinger Nachrichten 1871.

²⁾ A. Partheil, diese Berichte **23**, **24** [1890]; Arch. d. Pharm. **230**, **231**; v. Buchka und Magalhaes, diese Berichte **24**, [1891]; Plugge, Arch. d. Pharm. **232**, **233**; M. Freund und A. Friedmann, diese Berichte **34**, **1** [1901].

0.1484 g Sbst.: 0.1488 g BaSO₄.

C₂₃H₂₈N₄O₂S₂. Ber. S 14.03. Gef. S 13.78.

Konzentrierte Salzsäure zerlegt die Verbindung schon in der Kälte sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und in salzsaures Cytisin. Dampft man nun die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich das Cytisin-chlorhydrat gut krystallisiert ab und wurde als solches identifiziert.

0.1223 g Sbst.: 0.0758 g AgCl.

C₁₁H₁₄N₂O.HCl. Ber. Cl 15.49. Gef. Cl 15.33.

Das cytisinylldithiocarbaminsaure Cytisin löst sich leicht im Alkohol, schwer dagegen im Äther und ist unlöslich in Ligroin, Aceton und Chloroform.

In der Lösung des Dithiocarbaminats erzeugt Kupferacetat einen rotbraunen, flockigen, Quecksilberchlorid einen weißen, krystallinischen Niederschlag, während Silbernitrat eine voluminöse, weiße Fällung hervorruft, die sich beim Erwärmen schnell schwärzt.

Verhältnismäßig leicht war also das Cytisin mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung eines Dithiocarbaminats in Reaktion getreten; und es ließ sich daher annehmen, daß es auch mit Benzoylchlorid reagieren würde. Diese Vermutung wurde dann auch bestätigt. Das Cytisin läßt sich nach der Schotten-Baumannschen Methode glatt benzoylieren.

Benzoyl-cytisin, C₁₁H₁₃N₂O.CO C₆H₅.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 7 g Cytisin in 7 g Wasser gelöst und zu der stark gekühlten Lösung allmählich und in kleinen Portionen 6 g Kalihydrat, gelöst in der gleichen Menge Wasser, und 6 g Benzoylchlorid unter starkem Schütteln hinzugegeben, worauf sich die Benzoylverbindung als dickes, zähes Öl am Boden absetzte.

Nun wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde zweimal mit natronlaugehaltigem Wasser, sodann mit salzsäurehaltigem und schließlich mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt. Nach Abdunsten des Äthers zeigte sich aber, daß keine Spur der Benzoylverbindung aufgenommen war. Es wurde deshalb die Extraktion mit Chloroform versucht. Hierin löste sich das Benzoylcytisin sehr leicht, und es hinterblieb beim Abdestillieren des Chloroforms ein außerordentlich zähes und hygroskopisches Öl, das sich beim Absaugen im Luftpumpen-Exsiccator zu einer schaumigen, stark lichtbrechenden Masse aufblähte. Mehrtägiges Stehen im Exsiccator ließ das Reaktionsprodukt eine etwas festere Konsistenz annehmen; an der Luft jedoch zerfloß dasselbe wieder zu einem zähen, klebrigen Öl. Dieses wurde nun unter trocknen Äther gebracht und mehrmals verrieben.

Schon nach einigen Stunden konnte man deutlich eine Neigung zum Festwerden beobachten. Der überstehende, leicht getrübe Äther, der, wie

eine Probe zeigte, Verunreinigungen aus der Benzoylverbindung herausgelöst hatte, wurde wiederholtlich durch neuen ersetzt, und das Durchkneten des Benzoylcytisins so lange fortgesetzt, bis der Äther beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterließ. Das auf diese Weise gereinigte Benzoylcytisin war bereits nach kaum 24-stündigem Stehen unter trockenem Äther vollständig erstarrt und konnte zu einem krystallinischen Pulver verrieben werden. Da sich aber an der Luft noch eine leichte Neigung zum Zerfließen bemerkbar machte, wurde es schnell auf Ton gestrichen und im Luftpumpen-Exsiccator getrocknet. So gelang es dann schließlich nach vielen Mühen, ein sehr reines und luftbeständiges Produkt zu erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 116°.

Bemerkenswert ist noch, daß sich das ölige Benzoylcytisin beim Stehen unter Äther nach längerer Zeit in kurze, derbe, anscheinend prismatische Krystalle verwandelt, die ein hohes Luftbrechungsvermögen besitzen.

Das Benzoylcytisin löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, ist dagegen unlöslich in Äther.

0.1325 g Sbst.: 11.5 ccm N (25°, 756 mm).

$C_{18}H_{18}N_2O_2$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.62.

Weitere Untersuchungen über das Cytisin, auch besonders darüber, ob sich die Benzoylverbindung mit Hilfe einer alkalischen Permanganatlösung zu einer Amidobenzoessäure oxydieren läßt, sind im Gange.

Der Firma E. Merck, die mir in liebenswürdigster Weise Material zur Verfügung stellte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Chemisches Institut der Kgl. Kriegsakademie.

276. H. Ley: Über auffällige Fluorescenz-Erscheinungen bei Pikrylverbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. April 1908.)

Die hier mitzuteilenden Fluorescenz-Erscheinungen stehen im Zusammenhang mit der schon vor mehreren Jahren¹⁾ gemachten Beobachtung, daß der Pikryläther des 1.2-Diphenyl 3-benzyl-oxyamidins:



sowie analoge Verbindungen in Lösungen auffallend starke Fluorescenz besitzen. Diese Tatsache ist deshalb bemerkenswert, weil im allgemeinen Nitrogruppen der Fluorescenz hinderlich zu sein scheinen²⁾,

¹⁾ Diese Berichte 34, 2620 [1901].

²⁾ s. z. B. Kauffmann, Beziehungen zwischen Fluorescenz und chem. Konstitution, Ahrens Sammlung Bd. 11, 80.