

N-Methyleytisin als mögliche Vorstufe des Cytisins im Goldregen (*Cytisus laburnum*).

Von
M. Pöhm.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 5. Juli 1955.)

Es konnte gezeigt werden, daß junge Sprosse des Goldregens als Hauptalkaloid das N-Methyleytisin enthalten.

Aus den Samen des schon seit alters her als giftig bekannten Goldregens konnten im Jahre 1865 *Husemann* und *Marmé* erstmalig ein Alkaloid, das sie Cytisin nannten, in reiner Form gewinnen¹. Über 80 Jahre konnten im Goldregen keine weiteren Alkaloide aufgefunden werden; sodann wurde in kurzen Zeitabständen über drei weitere Alkaloide berichtet, die in sehr geringer Menge neben dem Cytisin in den Goldregensamen vorliegen; es sind dies das Laburnin², das N-Methyleytisin³ und ein in seiner Konstitution noch unbekanntes, kristallisiertes Alkaloid, das zusammen mit Laburnin als niedersiedende Fraktion bei der Hochvakuumdestillation der aus den Goldregensamen erhältlichen Alkaloide anfällt⁴.

Ausgehend von der Beobachtung, daß in einer Probe nicht zur Gänze ausgereifter Samen etwas mehr N-Methyleytisin im Verhältnis zu Cytisin nachgewiesen werden konnte (siehe Tabelle 1), haben wir auch andere Pflanzenteile untersucht und dabei feststellen können, daß das N-Methyleytisin stets einen wesentlich größeren Prozentsatz des Gesamtalkaloidgehaltes ausmacht als in den Samen. In den frischen, zeitlich im Frühjahr geernteten Sprossen erwies sich das N-Methyleytisin sogar durchaus

¹ *A. Husemann* und *W. Marmé*, Z. Chem. 1865, 161.

² *F. Galinovsky*, *H. Goldberger* und *M. Pöhm*, Mh. Chem. 80, 550 (1949).

³ *M. Pöhm* und *F. Galinovsky*, Mh. Chem. 84, 1197 (1953).

⁴ *F. Galinovsky*, *O. Vogl* und *H. Nesvadba*, Scient. Pharmaceut. 21, 256 (1953).

als das Hauptalkaloid und konnte ohne komplizierte Trennung vom Cytisin durch Acetylierung des letzteren³ nach zweimaliger Hochvakuumsublimation kristallisiert erhalten werden.

Einzelne Pflanzenteile des Goldregens sind schon von *Partheil* hinsichtlich ihres Gehaltes an Alkaloiden untersucht worden, doch wurde von diesem Autor nur ein „Gesamtalkaloidgehalt“ angegeben⁵. Später wurden von verschiedenen Seiten zum Zwecke der Alkaloidgewinnung immer nur die Samen des Goldregens extrahiert.

Wir glauben aus unseren Untersuchungen schließen zu können, daß dem N-Methyleytisin im Stoffwechsel der Goldregenpflanze eine besondere Bedeutung zukommt und daß erst die entmethylierte Alkaloidform, nämlich das Cytisin, in den Samen gespeichert wird.

Erwähnt sei noch, daß die von uns zur Entmethylierung von N-Methyleytisin *in vitro* mittels verschiedener Extrakte von Pflanzenteilen angestellten Versuche bisher erfolglos verlaufen sind.

Experimenteller Teil.

Zur Untersuchung wurden stets Pflanzenteile desselben Goldregenstrauches verwendet. Das im Trockenschrank bei 60° weitgehend konstant getrocknete Pflanzenmaterial wurde nach Zerkleinerung jeweils in einem *Soxhlet*-Extraktor mit Methanol erschöpfend extrahiert. Die Extrakte wurden eingedampft, die Rückstände mit 2 n HCl aufgenommen, filtriert und mit Chloroform erschöpft. Sodann wurde stark alkalisch gemacht und mit Chloroform extrahiert. Die Rückstände dieser Chloroformlösungen wurden aus Kugelhöhren destilliert. Die in der Tabelle 1 angeführten Alkaloidmengen stellen die zwischen 130 und 170° bei 0,1 Torr destillierenden Fraktionen (Cytisin + N-Methyleytisin) dar. Niedriger siedende Fraktionen, die jedoch gewichtsmäßig praktisch keine Rolle spielen, wurden außer bei den Samen nur bei den Alkaloiden aus Blüten beobachtet. Von den obigen, destillierten Alkaloiden wurden 1%ige Lösungen in Chloroform hergestellt, von denen jeweils 1 bis 20 µl zur Papierchromatographie³ verwendet wurden; zum Vergleich wurden Standardlösungen von beiden Alkaloiden mitlaufen gelassen (spot dilution); die mit Eisenchlorid³ entwickelten Farbflecke können sodann gut miteinander verglichen werden.

Tabelle 1.

Pflanzenmaterial	Frischgewichte g	Trockengewichte g	Erntezeit	Alkaloidmenge		Verhältnis N-Methyl- cytisin zu Cytisin
				mg	% der Trocken- droge	
Samen	10	9	Ende August	110	1,22	1 : 30
Samen	—	5	Oktober	70	1,40	1 : 50
Blüten	360	60	Mai	230	0,38	1 : 8
Äste und Zweige .	81	70	September	140	0,20	1 : 5
Frische Sprosse . .	45	9	Anfang April	40	0,44	15 : 1

⁵ A. *Partheil*, Arch. Pharmaz. **230**, 448 (1892).