

Vergleichende Untersuchungen der Alkaloide in den Samen, ausgekeimten Samen und Keimpflanzen des Goldregens (*Cytisus laburnum*)*

Von
M. Pöhm

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 25. April 1957)

Beim Auskeimen der Goldregensamen wird das ursprünglich vorhandene Cytisin zum N-Methylecytisin methyliert.

Vor einiger Zeit konnten wir zeigen, daß das jahrzehntelang für das einzige Alkaloid des Goldregens gehaltene Alkaloid Cytisin durchaus nicht in allen Teilen der Pflanze das Hauptalkaloid vorstellt, sondern daß in den im Frühjahr austreibenden Sprossen wesentlich mehr N-Methylecytisin als Cytisin vorhanden ist¹; auch andere Pflanzenteile enthalten relativ viel N-Methylecytisin, ausgenommen die Samen, in denen praktisch nur das Cytisin gespeichert wird. Neben dem Cytisin finden sich in den Samen noch Spuren von N-Methylecytisin², Laburnin³ und von einem in seiner Konstitution noch unbekanntem Alkaloid, das zusammen mit dem Laburnin bei der Hochvakuumdestillation der Gesamtalkaloide als niedersiedende Fraktion anfällt⁴.

Schon auf Grund unserer ersten Ergebnisse hinsichtlich der Verteilung des N-Methylecytisins neben dem Cytisin in der Goldregenpflanze glaubten wir schließen zu können, daß dem N-Methylecytisin im Stoffwechsel dieser Pflanzen eine besondere Bedeutung zukommt¹, und wir versuchten daher, tiefer in das Problem einzudringen, indem wir zu verschiedenen

* Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* zum 60. Geburtstag ergebenst gewidmet.

¹ *M. Pöhm*, Mh. Chem. **86**, 875 (1955).

² *M. Pöhm* und *F. Galinovsky*, Mh. Chem. **84**, 1197 (1953).

³ *F. Galinovsky*, *H. Goldberger* und *M. Pöhm*, Mh. Chem. **80**, 550 (1949).

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

Jahreszeiten die Äste und Wurzeln eines Goldregenstrauches, und zwar getrennt jeweils Holz- und Bastteil, hinsichtlich des Gehaltes an Cytisin und N-Methylcytisin untersuchten⁵; andere Alkaloide fanden sich hierbei nur in geringsten Spuren. Die bis zu diesem Zeitpunkt erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Im Zuge einer ausführlichen Diskussion dieser Ergebnisse⁵ kamen wir zu dem Schluß, daß wahr-

Tabelle 1

Erntezeit	% Cytisin (obere Zahl) und N-Methylcytisin (untere Zahl) in den frischen Pflanzenteilen					
	Wurzel		Äste		Sprosse	Samen
	Bast	Holz	Bast	Holz		
April	0,75	0,17	0,36	0,05	0,008	—
	0,024	0,03	0,04	0,025	0,11	—
Juli	0,64	0,085	0,09	0,008	—	1,20
	0,03	0,015	0,01	0,012	—	0,04
November	0,47	0,13	0,40	0,04	—	—
	0,02	0,02	0,04	0,01	—	—

scheinlich das ursprünglich im Bast gebildete Cytisin als Folge der Stoffwechselfvorgänge eines lebhaft tätigen meristematischen Gewebes zum N-Methylcytisin methyliert wird.

Auf der Suche nach weiteren und überzeugenderen Beweisen für die N-Methylierung des Cytisins in Zusammenhang mit meristematischen Vorgängen haben wir Goldregensamen, deren Alkaloidgehalt und -zusammensetzung uns gut bekannt waren, auskeimen lassen und haben die Alkaloide aus den gekeimten Samen, 3 Tage nach Beginn des Auskeimens, untersucht und ebenso die Alkaloide der jungen Keimpflänzchen, die zirka 10 Tage alt waren. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

1 Stück enthält	Cytisin γ	N-Methyl- cytisin γ
Same	310	10
Gekeimter Same (Keimling 70 Stdn. alt)	200	90
Keimpflänzchen (250 Stdn. alt)	100	185

⁵ M. Pöhm, Vortrag auf der Arbeitstagung für „Biochemie und Physiologie der Alkaloide“ am 9. Oktober 1956 in Quedlinburg. Berlin: Akademie-Verlag. Im Druck.

Man sieht, daß beim Auskeimen sowie bei der frühen Entwicklung des Keimlings zur jungen Keimpflanze die Summe von Cytisin und N-Methylcytisin, welche praktisch dem Gesamtalkaloidgehalt entspricht, weitgehend erhalten bleibt. Die Abnahme von zirka 10% des ursprünglichen Alkaloidgehaltes zu Beginn des Auskeimens könnte eventuell auf Verluste durch Diffusion zurückzuführen sein, da die Samen zum Zwecke des Quellens auf nasses Filtrierpapier gelegt worden waren; es ist aber auch möglich, daß ein Teil des Cytisins weitgehend verändert wird, besonders während der Zeit, wo die Kotylidonen noch in der Samenschale stecken und nicht selbst assimilieren. Betrachtet man das Verhältnis Cytisin zu N-Methylcytisin, so fällt das eindeutige Ansteigen des Gehaltes an N-Methylcytisin auf; hingegen sinkt der Gehalt an Cytisin ab. Die obige Hypothese der N-Methylierung im Zuge der Stoffwechselfvorgänge eines Meristems gewinnt durch vorliegende Ergebnisse weitere experimentelle Stützen: beim Auskeimen wurde ungefähr ein Drittel des vorhandenen Cytisins methyliert, in der jungen Keimpflanze ist die Methylierung noch viel weiter fortgeschritten. In beiden Fällen ist allerdings die Möglichkeit der direkten Neubildung des N-Methylcytisins nicht völlig auszuschließen, auf Grund unserer früheren Arbeiten (Tabelle I) ist sie jedoch unwahrscheinlich; wir werden versuchen, dieses Problem mit Hilfe von Kulturen isolierter Gewebe näher zu studieren. Hingegen kann im Falle der Boraginacee *Caulophyllum thalictroides*, die kein Cytisin enthält, die unmittelbare Bildung des N-Methylcytisins mit größter Wahrscheinlichkeit angenommen werden⁵.

Weiters haben wir im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen festgestellt, daß das kristallisierte, leicht flüchtige Nebenalkaloid aus den Goldregensamen⁴, das in den Samen selbst sowie im Keimling nur in Spuren vorkommt, in der jungen Keimpflanze deutlich vermehrt vorliegt. Die ursprünglich im Samen vorhandene Menge Laburnin scheint jedoch annähernd gleich zu bleiben.

Experimenteller Teil

Das mit Quarzsand unter Befeuchtung mit Methanol zerriebene Pflanzenmaterial wurde im Soxhlet-Extraktor mit Methanol erschöpfend extrahiert. Der nach Verdampfen des Methanols im Vak. erhaltene Rückstand wurde mit verd. Salzsäure ausgezogen, diese Lösung filtriert und mit Chloroform erschöpft. Sodann wurden aus der mit Natronlauge stark alkalisch gemachten Lösung die Alkaloide mit Chloroform extrahiert. Diese Chloroformlösung wurde mit einigen Tropfen einer wäßr. Suspension von Silberoxyd versetzt, wodurch die Bildung von Alkaloidhydrochloriden in der Chloroformlösung hintangehalten werden kann, und sodann mit Traganth getrocknet. Der Rückstand dieser Chloroformlösung wurde aus Kugelrohren bei 0,05 Torr destilliert, wobei zwei Fraktionen anfielen. Fraktion „A“ geht bei 80 bis 105° (Luftbadtemp.) über und besteht aus Laburnin und dem Alkaloid vom Schmp. 129°, Fraktion „B“ destilliert bei 135 bis 160° (Luftbadtemp.)

und besteht aus Cytisin und N-Methylcytisin. Die Fraktion „B“ wurde jeweils in Chloroform gelöst und eine Verdünnungsreihe dieser Lösung mit einer Verdünnungsreihe einer bekannten Lösung von reinstem Cytisin und N-Methylcytisin papierchromatographisch nach dem seinerzeit mitgeteilten Verfahren² verglichen.

Wir erhielten aus:

1. 780 ausgekeimten Samen, 70 Stdn. nach Beginn des Auskeimens (Keimlinge zirka 20 mm lang):

Fraktion „A“: 4 mg, vorwiegend Laburnin; beim Versetzen mit äther. Pikrinsäurelösung fällt das Laburnin pikrat aus, Schmp. 171 bis 173°.

Fraktion „B“: 226 mg Cytisin : N-Methylcytisin = 7 : 3.

2. 190 Keimpflänzchen, 250 Stdn. alt, vom Beginn des Auskeimens der Samen an gerechnet (Länge zirka 60 mm):

Fraktion „A“: 1,8 mg. Nur Spur Laburnin (Isolierung als Pikrat gelang nicht). Beim Behandeln mit wenig Äther werden die sublimierten Kristalle von anhaftendem Laburnin befreit. Schmp. 126 bis 127°. Reaktion nach *van de Moer* ist negativ.

Fraktion „B“: 54 mg Cytisin : N-Methylcytisin = 7 : 13.

Für die sorgfältige Durchführung der Keimversuche sei Herrn Dr. H. Sackl herzlichst gedankt.