

Isolierung und Identifizierung von Canalin in den Unreifen Samen von *Astragalus sinicus* L.

Im Verlaufe von den Untersuchungen der freien Aminosäuren in den unreifen Samen von *Astragalus sinicus* L, konnten wir eine unbekannte Ninhydrin-positive Aminosäure in Form geeigneter Salze kristallisiert gewinnen und als L- γ -Aminoxy- α -aminobuttersäure (Canalin) charakterisieren, worüber wir nachfolgend berichten.

50 kg unreife Samen wurden mit 60 proz. Methanol extrahiert und der Extrakt wurde zur Abtrennung der Aminosäuren über den stark sauren Kationenaustauscher Amberlite IR-120 gereinigt. Aus den durch Verdrängung mit verdünntem Ammoniak gewonnenen, eingeneigten Eluat wurde das Aminosäure-gemisch, das überwiegend aus Arginin und Canavanin bestand, durch Zugabe von Flaviansäure als Flavianat ausgefällt und abgeseitigt. Die über Pikrat sowie Kupfer-Komplex gereinigte Aminosäure wurde aus Alkohol umkristallisiert. Amorphisches Pulver (I) vom Schmp: 212—214° (Zers., unkorrt.) $[\alpha]_D^{20}$ -8.00° ($c=1\%$, H₂O), C₄H₁₀O₃N₂. Ausbeute: 0.2 g. Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmp: 193—194° (Zers.) und das Dihydrochlorid farblose Nadeln vom Schmp: 167° (Zers.)

Im 100 M-Hz-NMR Spektrum (D₂O, Standard: DSS) lassen sich, ein mässig aufgelöstes Multiplett (2H) mit Mittelpunkt bei 2.20 ppm, ein Triplett (1H) zentriert bei 3.82 ppm, sowie ein Triplett (2H) bei 4.15 ppm erkennen.

Das Triplett bei 3.82 ppm ist einem α -Proton einer α -Aminosäure zuzuordnen und das NMR



spricht somit für das Vorliegen der folgenden Partialgruppierung (-O-CH₂-CH₂-CH-COOH). Die Hydrierung dieser Aminosäure mit Adams Pt-Katalysator in Alkohol führt zu Homoserin, analog zu der Hydrierung von Canalin.¹⁾ Unter Berücksichtigung der Summenformel und der übrigen Daten ist das NMR-Spektrum nur mit der Struktur γ -Aminoxy- α -aminobuttersäure vereinbar.

Ebenso übereinstimmend sind die Infrarot-Spektren von (I) und Canalin, das bei der enzymatischen Spaltung von Canavanin durch das Enzym Canavanase²⁾ aus Schweineleber gewonnen wird.

In den unreifen Samen konnten wir auch Canavanin und Homoserin papierchromatographisch nachweisen. Canalin ist nur als ein Enzymhydrolyseprodukt³⁾ von Canavanin, sowie als ein Säurehydrolyseprodukt⁴⁾ von Desaminocanavanin bekannt und zwar wurde bisher noch in keiner Pflanze aufgefunden.

Canavanin lässt sich biogenetisch durch Guanidinierung von Canalin herleiten und das stellt möglicherweise die Vorstufe für Canavanin dar. Die hier erstmalige Isolierung von Canalin aus den unreifen Samen darf als ein weiterer Hinweis für die Richtigkeit der Canavanin-Biogenese-Hypothese gelten.

Faculty of Agriculture,
Meiji University,
5158, Ikuta, Kawasaki.

HIDEO INATOMI
FUMITO INUGAI

Faculty of Pharmaceutical Sciences,
Science University of Tokyo,
Funagawara, Shinjuku-ku, Tokyo.

TAKAO MURAKAMI

Eingegangen am 28. August 1968

- 1) M. Kitagawa und S. Monobe, *J. Agr. Chem. Japan*, **9**, 845 (1933).
- 2) M. Kitagawa und K. Yamada, *J. Agr. Chem. Japan*, **8**, 1201 (1932).
- 3) M. Damodaran und K. Narayanan, *Biochem. J.*, **34**, 1449 (1940).
- 4) M. Kitagawa und J. Tsukamoto, *J. Biochem. Japan*, **26**, 373 (1937).