

DIE FREIEN AMINOSÄUREN IN SAMEN VON MIMOSACEAE

G.-J. KRAUSS und H. REINBOTHE

Sektion Biowissenschaften der Martin-Luther-Universität, Fachbereich Biochemie, Biologische Abteilung, Halle (Saale), G.D.R.

(Eingegangen 4. June 1972. Angenommen 5. Juli 1972)

Key Word Index—Mimosaceae; seeds; non-protein amino acids; chemosystematics.

Abstract—The occurrence and distribution of rare amino acids in 104 species and 40 genera of the Mimosaceae have been studied from a comparative phytochemical viewpoint. The amino acids may be divided into 5 different structural types and are largely restricted to this family and to certain of its taxa. The results reveal characteristic distribution patterns of these non-protein amino acids which obviously reflect specific features of tribes or genera of this family. Chemical data, when considered together with morphological criteria, may serve as a valuable tool for a more detailed classification of taxa.

Zusammenfassung—Vorkommen und Verbreitung seltener Aminosäuren in der Pflanzenfamilie Mimosaceae wurden vergleichend phytochemisch gewertet. Diese Aminosäuren können in 5 Gruppen strukturell verwandter Verbindungen eingeteilt werden und kommen größtenteils nur in dieser Familie oder einigen ihrer Taxa vor. Die Samen von 104 Mimosaceae aus 40 Gattungen wurden geprüft. Die Resultate geben charakteristische Verteilungsmuster von nichtproteinogenen Aminosäuren wieder, die spezifische Merkmale von Tribus und Gattungen sind. Chemische Charakteristika dienen im Vergleich mit morphologischen Kriterien als wertvolle Daten für eine genauere Klassifikation von Taxa.

EINLEITUNG

Das Vorkommen strukturell "ungewöhnlicher" (seltener) Verbindungen verweist auf besondere Syntheseleistungen der betreffenden Pflanzen. Arten der Mimosaceae enthalten zahlreiche Aminosäuren, die teilweise ein pflanzenfamilienspezifisches Vorkommen zeigen. Die bisher identifizierten Substanzen können 5 Gruppen chemisch verwandter Verbindungen zugeordnet werden^{1,2} (Abb. 1).

1. Thioätherderivate von L-Cystein ($R=HOOC-CH-CH_2-S-$)



L-Djenkolsäure $R-CH_2-S-CH_2-CH-COOH$ und Sulfoxide



N-Acetyl-L-djenkolsäure $R-CH_2-S-CH_2-CH-COOH$ und Sulfoxid



γ -Glutamyl-djenkolsäure $R-CH_2-S-CH_2-CH-COOH$



Dichrostachinsäure $R-CH_2-SO_2-CH_2-CHOH-COOH$

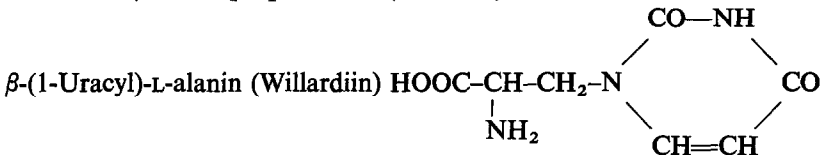
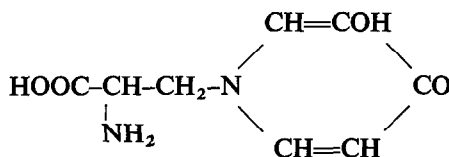
S-(β -Carboxyäthyl)-L-cystein $R-CH_2-CH_2-COOH$ und Sulfoxid

S-(β -Carboxyisopropyl)-L-cystein $R-CH-CH_2-COOH$.



¹ G.-J. KRAUSS und H. REINBOTHE, *Biochem. Physiol. Pflanz. (BPP)* **161**, 243 (1970).

² A. S. SENEVIRATNE und L. FOWDEN, *Phytochem.* **7**, 1039 (1968).

2. *Derivate von L- α,β -Diaminopropionsäure*L- α,β -Diaminopropionsäure $\text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  β -Acetyl- α,β -diaminopropionsäureL- α -Amino- β -ureidopropionsäure (Albizziin)3. *Derivate von L-Lysin*Pipicolinsäure, 4-Hydroxypipicolinsäure, 5-Hydroxypipicolinsäure, Mimosin (β -N-(3-hydroxy-4-pyridon)- α -aminopropionsäure):4. *Derivate von L-Glutaminsäure*L- γ -Methylglutaminsäure, γ -Methylglutamin,L- γ -Äthylidenglutaminsäure5. *Glucoside von L-Tyrosin*O-(β -D-Glucopyranosyl)-L-tyrosin3-O-(β -D-Glucopyranosyl)-4-hydroxyphenyläthylamin oder3-Hydroxy-4-O-(β -D-glucopyranosyl)-phenyläthylamin

(genaue Struktur unbekannt)

ABB. 1. STRUKTUR-GRUPPEN DER AMINOSÄUREN IN MIMOSACEAE.

Vergleichende Studien der Mimosaceen-Aminosäuremuster unternahm man bisher nur an Samen der Gattungen *Acacia*² und *Albizia*.¹ In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse der Untersuchungen von Samen weiterer 104 Arten aus 40 Gattungen der Mimosaceae mitgeteilt.

Bis heute sind 57 Gattungen^{3,4} der Mimosaceae mit etwa 2800 Arten beschrieben und klassifiziert worden. Das Untersuchungsmaterial stammte aus verschiedenen Herbarien der Welt und wurde nach einschlägiger systematischer Literatur bezeichnet.^{3,5-7} Die Einteilung der Familie in Tribus, die Abgrenzung der Gattungen und die Nennung der bekannten Artenzahlen erfolgte nach dem System von Hutchinson.³ Die Art *Prosopidastrum globosum* wurde von Burkart⁴ beschrieben. Eine Klassifizierung der Spezies innerhalb artenreicher Gattungen wurde nach dem System von Bentham⁸ vorgenommen.

³ J. HUTCHINSON, *The Genera of Flowering Plants (Angiospermae)*, Bd. I, S. 277, Clarendon Press, Oxford (1964).

⁴ A. BURKART, *Darwiniana* 13, 439 (1964).

⁵ *Index Kewiensis (Plantarum Phanerogamarum)*, Clarendon Press, Oxford (1893-1965).

⁶ A. BURKART, *Las Leguminosas Argentinas silvestres y cultivadas*, S. 569, Buenos Aires (1952).

⁷ J. P. M. BRENAN, in *Flora of Tropical East Africa* (Hrsgb. C. E. HUBARD und E. MILNEREDHEAD), H.M.S.O., London (1959).

⁸ G. BENTHAM, *Trans. Linn. Soc. Lond.* 30, 335 (1875).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Abb. 2 zeigt ein zweidimensionales Vergleichschromatogramm proteinogener und seltener Aminosäuren nach Entwicklung der Dünnschichten im Standardsystem.

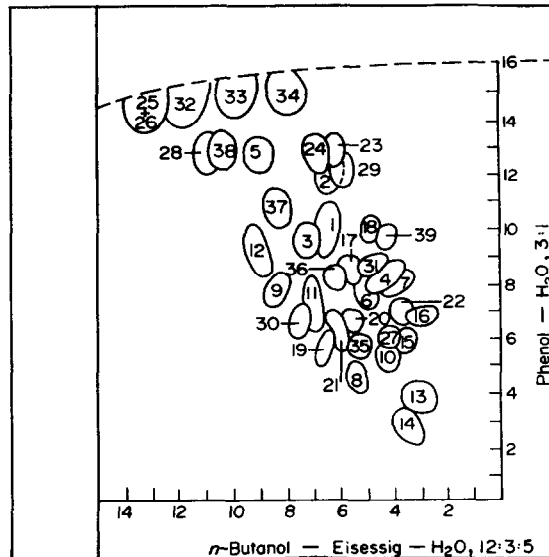


ABB. 2. MITTLERE POSITIONEN SELTENER UND PROTEINOGENER AMINOSÄUREN AUF DER MN 300 HR-CELLULOSE-DÜNNSCHEIT (Randmarkierung in cm).

(1) *N*-Acetyl-L-djenkolsäure; (2) β -Acetyl- α,β -diaminopropionsäure; (3) L- α -Alanin; (4) L-Albizziin; (5) γ -Aminobuttersäure; (6) L-Arginin; (7) L-Asparagin; (8) L-Asparaginsäure; (9) γ -Äthyliden-glutaminsäure; (10) L-Canavanin, H_2SO_4 ; (11) *S*-(β -Carboxyäthyl)-L-cystein; (12) *S*-(β -Carboxy-isopropyl)-L-cystein; (13) L-Cysteinsäure; (14) L- α,β -Diaminopropionsäure; (15) Dichrostachinsäure; (16) L-Djenkolsäure; (17) *O*-(β -D-Glucopyranosyl)-L-tyrosin; (18) L-Glutamin; (19) L-Glutaminsäure; (20) Glycin; (21) γ -Glutamyl-djenkolsäure; (22) L-Histidin.HCl; (23) *cis,trans*-4-Hydroxypipicolinsäure; (24) *cis,trans*-5-Hydroxypipicolinsäure; (25) L-Isoleucin; (26) L-Leucin; (27) L-Lysin.HCl; (28) L-Methionin; (29) L- γ -Methylen-glutamin; (30) L- γ -Methylen-glutaminsäure; (31) L-Mimosin; (32) L-Phenylalanin; (33) D,L-Pipecolinsäure; (34) L-Prolin; (35) L-Serin; (36) L-Threonin; (37) L-Tyrosin; (38) L-Valin; (39) L-Willardiin.

Die Cochromatographie der Extrakte mit Reinsubstanzen durch aufsteigende eindimensionale Entwicklung und die R_f -Wert-Bestimmung erlaubten die Erfassung auch geringer Mengen von Aminosäuren. Zur Identifizierung wurden weiterhin Ninhydrin-Reagenzien zur polychromatischen Sichtbarmachung⁹ sowie substanz- und gruppenspezifische Reagenzien und multiple Sprühtechniken¹ eingesetzt.

Die Zusammensetzung des Pools freier Aminosäuren der Samen kann zur Kennzeichnung von Gattungen und Tribus herangezogen werden und besitzt somit chemosystematischen Wert. Bemerkenswert ist die in fast allen untersuchten Arten geringere Konzentration der proteinogenen Aminosäuren gegenüber den seltenen Aminosäuren. Meist traten in den Samen in kaum veränderter Menge Asparaginsäure, Asparagin, Glutaminsäure, Glycin, Serin und Alanin auf. Prolin und Arginin wurden dagegen nur sporadisch gefunden.

In Samen verschiedener Mimosaceen-Arten kommen in höherer Konzentration insgesamt

⁹ G.-J. KRAUSS und H. REINBOTHE, *Biochem. Physiol. Pflanz. (BPP)* **161**, 577 (1970).

12 unbekannte Ninhydrin-positive Verbindungen (U1–U12) und eine reduzierende Substanz (UN) vor (siehe Experimentelles). Eine intensivere Untersuchung und Isolierung dieser Verbindungen war wegen der nur geringen verfügbaren Menge des Samenmaterials in keinem Falle möglich.

Die Familie der Mimosaceae wird heute allgemein auf Grund blütenmorphologischer Merkmale in 6 Tribus eingeteilt.^{3,10} Wegen der imbrikaten Knospenlage und dem Vorkommen von 10 oder 5 Staminodien in den Blüten vereinigt Melchior¹⁰ die Tribus Mimosygantheae mit der Tribus Parkieae unter einem gemeinsamen Schlüssel. Hutchinson³ betrachtet beide Gruppen als einfachste Taxa und Bindeglieder zu den Caesalpiniaceae. Die Samen von Spezies aus allen Gattungen der zwei Tribus sind durch relative Einheitlichkeit der Aminosäuremuster ausgezeichnet (Djenkolsäure, *N*-Acetyl-djenkolsäure, Dichrostachinsäure, 4-Hydroxypipicolinsäure).

Die Arten der Tribus Acacieae, Mimoseae, Adenanthereae und Ingeae zeigen in der Aminosäure-Zusammensetzung der Samen größere Heterogenität.

Das chemische Muster der Vertreter der Tribus Acacieae mit der einzigen Gattung *Acacia*² ist dem der Tribus Ingeae ähnlich (Tabelle 2). Da sich die Arten auch morphologisch ähneln, wurden Spezies der Gattungen *Acacia* (Tribus Acacieae), *Inga* und *Albizia* (Tribus Ingeae) häufig miteinander verwechselt. Besonders für *Albizia*- und *Acacia*-Arten existieren zahlreiche Synonyme. Charakteristikum für die Gattung *Acacia* und die meisten der Tribus Ingeae ist das starke Vorkommen von Albizziin.^{1,2} Dichrostachinsäure konnte in der Tribus Acacieae² und der Tribus Ingeae nicht nachgewiesen werden. In Gattungen der anderen Tribus ist diese Aminosäure dagegen stärker verbreitet. *S*-(β -Carboxy-äthyl)-cystein und *S*-(β -Carboxy-isopropyl)-cystein zeigen Hauptvorkommen in Vertretern der Tribus Acacieae und Ingeae.

Spezifische Leistungen von *Acacia*-Arten im Gegensatz zu Spezies der Tribus Ingeae stellen die Akkumulation von Willardiin, γ -Glutamyl-djenkolsäure, *N*-Acetyl-djenkolsäure und Sulfoxiden dar.² γ -Glutamyl-djenkolsäure und β -Acetyl- α,β -diaminopropionsäure kommen in *Acacia*-Samen in teilweise hoher Konzentration vor. Die erstere Aminosäure konnte in keiner anderen Mimosaceen-Art nachgewiesen werden. Eine Bestimmung der Aminosäure-Zusammensetzung weiterer Spezies der artenreichen Gattung *Acacia* ist notwendig. Danach könnte durch Vergleich mit dem Flavonoid-Muster¹¹ und dem Polysaccharid-Spektrum¹² diese Gattung besser charakterisiert werden.

Die Tribus Mimoseae, deren Spezies durch valvate Knospendeckung und freie Filamente ohne Drüsen an den Antheren ausgezeichnet sind, zeigt wieder ein Hauptvorkommen an Djenkolsäure, *N*-Acetyl-djenkolsäure und Dichrostachinsäure. Vertreter von 75% der Gattungen wurden untersucht. *S*-(β -Carboxy-isopropyl)-cystein und *S*-(β -Carboxy-äthyl)-cystein sind nur selten nachweisbar. Bis auf die Art *Mimosa bahamensis* akkumulieren die Samen kein Albizziin. Die artenreiche Gattung *Mimosa* besitzt, wie die ebenfalls artenreiche Gattung *Acacia*, gleichzeitig mit morphologischer Vielgestaltigkeit eine chemische Heterogenität im Aminosäure-Profil.

Wegen der sehr ähnlichen blüten- und fruchtmorphologischen Merkmale wurde die Gattung *Desmanthus* von Woodson und Schery¹³ als in den Genus *Leucaena* eingeschlossen betrachtet. Das Aminosäure-Muster der Vertreter dieser Gattungen ist jedoch unter-

¹⁰ H. MELCHIOR, in A. Engler's *Syllabus der Pflanzenfamilien etc.* (Hrsgb. H. MELCHIOR), Bd. II, S. 223, Berlin (1964).

¹¹ M. D. TINDALE und D. G. ROUX, *Phytochem.* 8, 1713 (1969).

¹² D. M. W. ANDERSON und I. C. M. DEA, *Chem. Plant Tax. Newsletter* No. 11, S. 8 (1968).

schiedlich. Neben dem Parallelvorkommen von Djenkolsäure, *N*-Acetyl-djenkolsäure und Dichrostachinsäure in beiden Gattungen fehlen in *Leucaena*-Samen im Gegensatz zu denen von *Desmanthus*-Arten 4-Hydroxypipicolinsäure, *S*-(β -Carboxy-äthyl)-cystein und *S*-(β -Carboxy-isopropyl)-cystein, sowie die unbekannten Substanzen U9 und UN. Die Akkumulation von Mimosin, Pipicolinsäure und 5-Hydroxypipicolinsäure stellt eine spezifische Fähigkeit von *Leucaena*-Arten dar.

Die dominierende Verbindung U10 in Samen von *Anadenanthera macrocarpa* ist möglicherweise ein halluzinogen wirkendes substituiertes Tryptamin.¹⁴ Auch die Art *Piptadenia macrocarpa* (Tabelle 1) enthält diese Substanz.

Spezifische Leistungen der *Mimosa*-Arten sind die Speicherung von Willardiin, Albizziin, α,β -Diaminopropionsäure und Mimosin (Spuren) in den Samen. Bedeutsam ist das für Mimosaceen einmalige Vorkommen von α,β -Diaminopropionsäure, die in der verwandten Gattung *Schranckia* neben β -Acetyl- α,β -diaminopropionsäure ebenfalls nachgewiesen werden konnte. Das Vorkommen dieser Aminosäuren könnte ein weiteres Kriterium für die Verwandtschaft beider Gattungen sein.

Die Gattungen der Tribus Adenanthereae, deren Vertreter Antheren mit freien oder an der Basis kurz verwachsenen Filamenten sowie Drüsen an den Spitzen besitzen, zeichnen sich durch heterogene Aminosäure-Profile der Samen aus. Es konnten Vertreter von 63 % der Gattungen untersucht werden. Albizziin wurde nur in Samen der Gattungen *Piptadenia* und *Parapiptadenia* (morphologisch eng verwandt) sowie in Samen von *Prosopis juliflora* festgestellt. In *Elephantorrhiza*-Samen sind keine seltenen Mimosaceen-Aminosäuren nachweisbar.

Kennsubstanz für die Gattung *Stryphnodendron* ist Willardiin, das neben Djenkolsäure und *N*-Acetyl-djenkolsäure einmalig für diese Tribus in den Samen gespeichert wird. Das Vorkommen einer Aminosäure zusammen mit einer jeweils anderen kann eine wertvolle Klassifizierungshilfe sein. Willardiin kommt beispielsweise weiterhin in den Gattungen *Acacia* und *Mimosa* im Verband mit anderen Aminosäuren vor (Tabellen 1 und 2). *S*-(β -Carboxy-isopropyl)-cystein fehlt in den Arten der Tribus Adenanthereae. *S*-(β -Carboxy-äthyl)-cystein konnte nur in 4 der 19 untersuchten Gattungen nachgewiesen werden. Das Vorkommen von Dichrostachinsäure ist auf die Gattungen *Cyclicodiscus*, *Dichrostachys*, *Neptunia* und *Prosopidastrum* beschränkt. Bemerkenswert ist das dominierende Vorkommen von Dichrostachinsäure neben 4-Hydroxypipicolinsäure in *Dichrostachys*-Arten, deren besondere morphologische Eigenschaft die im oberen Teil bisexuellen und im unteren Teil sterilen Blütenstände sind.³

Alle untersuchten *Neptunia*-Spezies enthalten in teilweise sehr hoher Konzentration *N*-Acetyl-djenkolsäure und Dichrostachinsäure. Djenkolsäure, Pipicolinsäure und 5-Hydroxypipicolinsäure kommen nur vereinzelt vor. Die Aminosäure-Spektren sind sehr homogen. Ein Vergleich der Muster von *Desmanthus* (Tribus Mimoseae) und *Neptunia*-Arten zeigt Ähnlichkeiten und könnte ein weiteres Kriterium für die von mehreren Autoren auf Grund der Blüten-, Frucht- und Pollenmorphologie^{15,16} ausgesprochenen Verwandtschaft beider Gattungen sein.

Einige Gattungen der Tribus Adenanthereae weisen mit der Akkumulation von γ -Methylen-glutaminsäure, γ -Methylen-glutamin und γ -Äthyliden-glutaminsäure eine für die

¹³ R. E. WOODSON und R. W. SCHERY, *Flora of Panama*, Bd. II, *Ann. Miss. Bot. Garden* 37, 121 (1950).

¹⁴ R. E. SCHULTES, *Science* 163, 245 (1969).

¹⁵ D. R. WINDLER, *Austral. J. Bot.* 14, 379 (1966).

¹⁶ P. SORSA, *Ann. Bot. Fenn.* 6, 1 (1969).

TABELLE 1. ZUSAMMENSETZUNG DES POOLS ÄTHANOLLÖSLICHER

Klassifizierung	SCIC	SCÄC	Dje	AcDje	Dic	DAPS
(Hutchinson ³⁾)						
I. Mimosygantheae						
<i>Mimozyanthus carinatus</i>	—	—	++	++	+++	—
II. Parkieae						
<i>Pentaclethra macrophylla</i>	—	—	—	—	++	—
<i>Parkia filicoidea</i>	—	++	+	—	++	—
<i>P. clappertoniana</i>	—	—	—	++	++	—
<i>P. pendula</i>	—	—	++	++	+++	—
<i>P. javanica</i>	—	—	—	++	—	—
IV. Mimoseae						
<i>Desmanthus chacoensis</i>	—	(+)	(+)	(+)	++	—
<i>D. virgatus</i>	—	—	(+)	(+)	++	—
<i>D. depressus</i>	—	—	+	+	++	—
<i>D. jamesii</i>	—	—	++	++	+++	—
<i>D. brachylobus</i> (= <i>D. illinoensis</i>)	+	+	++	++	++	—
<i>Leucaena leucocephala</i> (= <i>L. glauca</i>)	—	—	—	—	+++	—
<i>L. retusa</i>	—	—	(+)	+	+++	—
<i>L. glabrata</i>	—	—	—	—	(+)	—
<i>L. pulverulenta</i>	—	—	—	—	++	—
<i>Anadenanthera macrocarpa</i>	—	—	—	—	—	—
<i>Mimosa pigra</i> (= <i>M. asperata</i>)	—	—	—	—	—	—
<i>Mimosa invisa</i>	—	—	—	—	—	++
<i>M. bahamensis</i> (= <i>M. hemiendyta</i>)	—	—	++	+++	—	++
<i>M. busseana</i>	—	—	++	+++	—	++
<i>M. pudica</i> L. var. <i>hispida</i>	—	—	—	—	—	—
<i>Schranckia chapmannii</i>	—	—	++	(+)	—	—
<i>S. uncinata</i>	—	—	++	+	—	+
<i>S. leptocarpa</i>	—	—	+	+	—	++
<i>S. quadrivalvis</i>	—	—	++	++	—	++
<i>S. argentinensis</i>	—	—	++	++	—	++
<i>Aubrevillea kerstingii</i>	—	—	—	—	—	—
V. Adenanthereae						
<i>Piptadenia macrocarpa</i>	—	—	(+)	++	—	—
<i>P. excelsa</i>	—	+	+	+++	—	—
<i>Parapiptadenia rigida</i>	—	+	(+)	+	—	—
<i>Goldmania platycarpa</i>	—	—	++	++	—	—
<i>Newtonia buchananii</i>	—	—	++	++	—	—

SELTENER AMINOSÄUREN IN SAMEN VON MIMOSACEEN-ARTEN

AcDAPS	Alb	Wil	Pip	4-HPip	5-HPip	Mim	MGlU	MGlUNH ₂	ÄGlu	UNBEK.
-	-	-	-	++ ++	-	-	-	-	-	UN++
-	-	-	(+)	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	U8++
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	U9++
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	U9+++
-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	UN+
-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
-	-	-	+	-	+	++	-	-	-	-
-	-	-	++	-	++	++	-	-	-	-
-	-	-	++	-	+	(+)	-	-	-	-
-	-	-	-	++	-	-	-	-	-	U10++
-	-	+	-	++	-	-	-	-	-	++
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	++	-	-	-	-	(+)	-	-	-	-
-	-	-	(+)	-	-	-	-	-	-	UN+
++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	UN+
+	-	-	++	-	-	-	-	-	-	UN+
+++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	U11+
++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	UN+
++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	U11+
++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	UN+
-	-	-	++	-	-	-	-	-	-	U11++
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	UN+
-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	U4+
-	+++	-	-	-	+++	-	-	-	-	U3+
-	++	-	+	+	+	-	-	-	-	U10++
-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	++	-	++ ++	-	-	-	-	-

TABLE 1.

Klassifizierung	SCIC	SCÄC	Dje	AcDje	Dic	DAPS
<i>N. duparquetiana</i>	—	—	++	—	—	—
<i>N. hildebrandtii</i>	—	—	—	—	—	—
<i>N. paucijuga</i>	—	(+)	+	—	—	—
<i>Adenanthera pavonina</i>	—	—	—	—	—	—
<i>A. abrosperma</i>	—	—	—	—	—	—
<i>Pseudoprosopis fischeri</i>	—	—	—	—	—	—
<i>P. euryphylla</i>	—	—	—	—	—	—
<i>Elephantorrhiza goetzei</i>	—	—	—	—	—	—
<i>Cyclicodiscus gabunensis</i>	—	—	(+)	—	++	—
					++	
<i>Fillaeopsis discophora</i>	—	—	+	—	—	—
<i>Plathymenia foliolosa</i>	—	—	—	—	—	—
<i>Prosopis juliflora</i>	—	—	(+)	++	—	—
<i>P. tamarugo</i>	—	—	(+)	++	—	—
				++		
<i>P. kuntzei</i>	—	—	(+)	+++	—	—
<i>P. caldenia</i>	—	—	(+)	++	—	—
				++		
<i>Stryphnodendron guinaense</i>	—	—	++	++	—	—
				++		
<i>S. pulcherrimum</i>	—	—	++	++	—	—
				++		
<i>Tetrapleura tetraptera</i>	—	—	—	—	—	—
<i>Amblygonocarpus andongensis</i>	—	—	—	—	—	—
<i>Dichrostachys glomerata</i>	—	—	—	—	++	—
					++	
<i>D. cinerea</i>	—	—	—	—	++	—
					++	
<i>Xylia torreana</i>	—	—	—	—	—	—
<i>X. xylocarpa</i>	—	—	—	—	—	—
<i>Delaportea armata</i>	—	—	+++	++	—	—
<i>Neptunia pubescens</i>	—	—	—	(+)	++	—
					++	
<i>N. plena</i>	—	—	—	++	++	—
					++	
<i>N. prostrata</i>	—	—	+	++	++	—
<i>N. oleracea</i>	—	—	—	++	++	—
<i>N. gracilis</i>	—	—	—	+	++	—
<i>N. dimorphanta</i>	—	—	(+)	(+)	+	—
<i>Prosopidastrum globosum</i>	—	++	++	+++	++	—
(Bentham ⁸)						
VI. Ingeae						
<i>Inga</i>						
Leptinga						
<i>Inga heterophylla</i>	—	—	—	—	—	—
<i>I. sertulifera</i> (= <i>I. coriacea</i>)	—	—	—	—	—	—
Burtonia						
<i>I. fagifolia</i>	—	—	—	—	—	—

-continued

AcDAPS	Alb	Wil	Pip	4-HPip	5-HPip	Mim	MGlu	MGluNH ₂	ÄGlu	UNBEK.
-	-	-	+	-	++	-	-	-	-	-
-	-	-	+	-	++	-	-	-	-	U12++
-	-	-	++	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	+	-	-	-	++	(+)	(+)	UN+
-	-	-	+	-	-	-	++	+	-	UN+
-	-	-	+	-	-	-	++	-	-	UN+
-	-	-	++	-	++	-	-	-	-	-
-	-	-	+	-	++	-	-	-	-	-
-	+	-	++	++	-	-	-	-	-	-
-	-	-	+	++	-	-	-	-	-	-
-	-	-	(+)	++	-	-	-	-	-	UN+
-	-	-	-	++	-	-	-	-	-	-
-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	+	-	-	-	+++	+	++	UN+
-	-	-	-	(+)	-	-	++	-	-	UN++
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	+++	-	-	-
-	-	-	-	-	(+)	-	(+)	-	-	UN+
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	UN+
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	UN+
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	UN+
-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-
-	-	-	+	++	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	++	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	++	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	++	-	-	-	-	-	-
-	+++	-	-	++	-	-	-	-	-	UN+
-	+++	-	-	++	-	-	-	-	-	UN+
-	+++	-	-	+	-	-	-	-	-	U2++ UN+

TABLE 1.

Klassifizierung	SCIC	SCAC	Dje	AcDje	Dic	DAPS
<i>I. marginata</i>	—	+	—	—	—	—
<i>I. bourgoni</i>	—	—	—	—	—	—
<i>I. laurina</i>	—	—	—	—	—	—
<i>I. alba</i>	—	—	—	—	—	—
Pseudinga						
Glabriflorae						
<i>I. stipularis</i>	—	—	—	—	—	—
Gymnopodae						
<i>I. nobilis</i>	—	—	—	—	—	—
(Hutchinson ³)						
<i>Archidendron vaillantii</i>	—	—	—	—	—	—
<i>Serianthes grandiflora</i> (= <i>S. dilmyi</i>)	(+)	++	++	—	—	—
<i>Samanea saman</i>	—	—	(+)	—	—	—
<i>Enterolobium contortisiliquum</i>	—	+++	—	—	—	—
<i>E. cyclocarpum</i>	—	—	—	—	—	—
<i>Pseudosamanea guachapele</i>	—	—	++	—	—	—
<i>Cedrelinga catenaeformis</i>	—	++	—	—	—	—
<i>Zygia cauliflora</i>	—	—	—	—	—	—
<i>Lysiloma thornberi</i>	(+)	++	+	—	—	—
<i>L. schiedeana</i>	(+)	(+)	+	—	—	—
<i>L. microphylla</i>	(+)	(+)	+	—	—	—
(Bentham ⁸)						
<i>Pithecellobium</i>						
Unguis-cati						
<i>Pithecellobium dulce</i>	—	—	++	—	—	—
<i>P. unguis-cati</i>	—	—	++	—	—	—
<i>P. excelsum</i>	—	—	+	—	—	—
Abaremotemo						
<i>P. auaremotemo</i>	—	—	—	—	—	—
Samanea						
<i>P. filicifolium</i>	—	—	—	—	—	—
Ortholobium						
<i>P. acatlense</i>	(+)	+++	—	—	—	—
Caulanthon						
<i>P. latifolium</i>	—	—	—	—	—	—
<i>Calliandra</i>						
Macrophyllae						
<i>Calliandra umbrosa</i>	—	—	—	—	—	—
Laetevirentes						
<i>C. capillata</i>	—	(+)	++	—	—	—
<i>C. tetragona</i>	—	—	—	—	—	—

-continued

AcDAPS	Alb	Wil	Pip	4-HPip	5-HPip	Mim	MGlu	MGluNH ₂	ÄGlu	UNBEK.
-	+	-	-	-	+++	-	-	-	-	U2+ UN+
-	-	-	-	+++	-	-	-	-	-	U2++ UN+
-	+	-	++	+++	-	-	-	-	-	UN+
+	+	-	-	+++	-	-	-	-	-	UN+
-	-	-	-	+++	-	-	-	-	-	U2++ UN++
-	-	-	-	(+)	-	-	-	-	-	UN(+)
-	-	-	+++	-	-	-	-	-	-	U4+++ UN+
++	+++	-	(+)	++	-	-	-	-	-	-
-	++	-	(+)	++	-	-	-	-	-	-
-	++	-	+	-	-	-	-	-	-	-
-	+++	-	+++	-	-	-	-	-	-	-
-	++	-	(+)	-	-	-	-	-	-	-
-	++	-	++	++	-	-	-	-	-	-
-	++	-	+	++	-	-	-	-	-	-
+	++	-	-	+++	-	-	-	-	-	U5++ U6++
-	++	-	-	++	-	-	-	-	-	U6++
+	+++	-	-	++	-	-	-	-	-	U6+++
-	+++	-	(+)	+	-	-	-	-	-	-
-	+++	-	-	+++	-	-	-	-	-	-
-	++	-	(+)	+++	-	-	-	-	-	-
-	++	-	-	+++	-	-	-	-	-	-
-	++	-	+	++	-	-	-	-	-	U4+
-	-	-	(+)	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	++	+++	-	-	-	-	-	U7++ U4+
-	-	-	+++	(+)	-	-	-	-	-	U4+ UN+
-	-	-	-	(+)	++	-	-	-	-	U3+ U4+
-	-	-	(+)	-	+	-	-	-	-	UN+ U3+ U4+

TABLE 1.

Klassifizierung	SCIC	SCÄC	Dje	AcDje	Dic	DAPS
Nitidae						
<i>C. surinamensis</i>	++	++	—	—	—	—
<i>C. selloi</i>	++	++	(+)	—	—	—
<i>C. parvifolia</i>	++	++	—	—	—	—
		++				
<i>C. tweedii</i>	++	++	++	—	—	—
		++				
Racemosae						
<i>C. houstoni</i>	(+)	++	—	—	—	—
<i>C. grandiflora</i>	+	++	—	—	—	—
		++				
Systematische Einordnung unbekannt						
<i>C. santanderensis</i>	+	++	—	—	—	—
<i>C. penduliflora</i>	—	(+)	—	—	—	—
(Hutchinson³)						
<i>Cathormion altissimum</i>	(+)	++	—	—	—	—
<i>C. polycephalum</i>	(+)	++	—	—	—	—
<i>C. polyanthum</i>	(+)	++	—	—	—	—

Vorhandene Aminosäure-Menge: ++ dominierend; +++ stark; ++ mittelstark; + schwach; (+) ++

Spuren; — nicht nachweisbar.

Abkürzungen: SCIC—*S*-(β -Carboxy-isopropyl)-cystein; SCÄC—*S*-(β -Carboxy-äthyl)-cystein; Dje—Djenkolsäure; AcDje—*N*-Acetyl-djenkolsäure; GluDje— γ -Glutamyl-djenkolsäure (Tabelle 2); Dic—Dichrostachinsäure; DAPS— α,β -Diaminopropionsäure; AcDAPS— β -Acetyl- α,β -diaminopropionsäure; Alb—Albizziin; Wil—Willardiin; Pip—Pipicolinsäure; 4-HPip—4-Hydroxypipicolinsäure; 5-HPip—5-Hydroxypipicolinsäure; Mim—Mimosin; MGlu— γ -Methylen-glutaminsäure; MGluNH₂— γ -Methylen-glutamin; ÄGlu— γ -Äthyliden-glutaminsäure; UNBEK.—Unbekannte Ninhydrin-positive Verbindungen (U1–U12, UN).

Familie Mimosaceae besondere Leistung auf. γ -Methylen-glutamin kann erstmalig für diese Familie beschrieben werden. Das gleichzeitige Auftreten von γ -Methylen-glutaminsäure und seinem Amid wurde für verschiedene Vertreter anderer Pflanzenfamilien berichtet.^{17–19}

Die morphologisch wegen ihrer racemösen Blütenstände und nicht geflügelten Samen³ eng verwandten Gattungen *Adenantha* und *Pseudoprosopis* enthalten beide γ -Methylen-glutaminsäure. Die Aminosäure wird auch von Arten der miteinander verwandten Gattungen *Tetrapleura* und *Amblygonocarpus* in den Samen gespeichert und konnte weiterhin in *Xylin*-Samen nachgewiesen werden.

¹⁷ B. TSCHERSCH, *Phytochem.* **1**, 103 (1962).

¹⁸ E. A. BELL, in *Comparative Phytochemistry* (Hrsgb. T. SWAIN), S. 195, Academic Press, London (1966).

¹⁹ R. N. PAL und M. M. LALORAYA, *Physiol. Plant.* **20**, 789 (1967).

—continued

AcDAPS	Alb	Wil	Pip	4-HPip	5-HPip	Mim	MGlu	MGluNH ₂	AGlu	UNBEK.
—	—	—	(+)	—	++	—	—	—	—	U3(+)
—	—	—	—	—	+++	—	—	—	—	U4(+)
—	—	—	+	++	++	—	—	—	—	—
—	—	—	+	—	++	—	—	—	—	—
—	—	—	(+)	—	+++	—	—	—	—	—
—	—	—	(+)	—	++	—	—	—	—	—
—	—	—	(+)	++	++	—	—	—	—	U3(+)
—	—	—	—	—	++	—	—	—	—	U4+
—	—	—	—	—	++	—	—	—	—	U3+
—	—	—	—	—	++	—	—	—	—	U4+
++	++	—	(+)	++	—	—	—	—	—	—
—	++	—	—	++	—	—	—	—	—	—
—	++	—	—	++	—	—	—	—	—	—
—	++	—	—	++	—	—	—	—	—	—
—	++	—	—	++	—	—	—	—	—	—

Tyrosin-Glucoside, die aus *Entada scandens*—Samen isoliert wurden,²⁰ konnten mit unserer Methodik in anderen Mimosaceen-Spezies nicht identifiziert werden.

Die Arten der Tribus Ingeae zeichnen sich durch Filamente aus, die mehr oder weniger röhrenförmig verwachsen sind. Die Zahl der Staubblätter beträgt, wie auch in der Tribus Acacieae, bei fast allen Vertretern mehr als 10.¹⁰

Die untersuchten Vertreter von 86% der Gattungen der Tribus Ingeae sind durch relativ große prozentuale Einheitlichkeit der Aminosäure-Spektren gekennzeichnet. Dominierend sind die Aminosäuren Albizziin, Pipecolinsäure, 4-Hydroxypipicolinsäure, *S*-(β -Carboxy-isoropyl)-cystein, *S*-(β -Carboxy-äthyl)-cystein und Djenkolsäure nachweisbar. Das Vorkommen von β -Acetyl- α,β -diaminopropionsäure beschränkt sich auf die Gattungen *Inga*, *Serianthes*, *Albizia*, *Lysiloma* und *Cathormion*. Die Verbreitung von 5-Hydroxypipicolinsäure ist auf die Art *Inga marginata* und die Gattung *Calliandra* begrenzt, wo alle Arten diese Aminosäure als gute Kennsubstanz akkumulieren.

Einfach gefiederte Blätter und zahlreiche Staubblätter charakterisieren die Morphologie der artenreichen Gattung *Inga* sowie der nahe verwandten Gattung *Affonsea*. Die Untersuchung weiterer *Inga*-Arten ist für eine Gesamteinschätzung der Aminosäure-Verteilungsmuster notwendig. Nur Samen der Art *Inga marginata* (Sektion *Burgonia*) akkumulieren in geringer Menge eine schwefelhaltige Aminosäure, *S*-(β -Carboxy-äthyl)-cystein. In Spezies

²⁰ P. O. LARSEN, H. SØRENSEN und P. SØRUP, *IV Internat. Symp. Biochem. u. Physiol. d. Alkaloide*, Halle, 1969, Abh. Dtsch. Akad. Wiss. *Symposiumsbericht Band 6* (Hrsgb. K. MÖTHES und H. R. SCHÜTTE). S. 113. Akademie-Verlag, Berlin (1972).

TABELLE 2. VARIATIONSBREITE GATTUNGSTYPISCHER AMINOSÄUREN-VERTEILUNGSMUSTER VON MIMOSACEEN-SAMEN

Klassifizierung nach Hutchinson ³	SCIC	SCAC	Dje	AcDje	GluDje	Dic	DAPS	AcDAPS	Alb	Wil	Pip	4-H Pip	5-H Pip	Mim	MGlu	MGluNH ₂	AGlu	UNBEK.
I. Mimosygantheae <i>Mimosyganthus</i> (1) B:1			●	●		●						●						UN●
II. Parkieae <i>Pentaclethra</i> (2) B:1						●					●							
<i>Parkia</i> (60) B:4		▲	○	○		●						▲						U8▲
III. Acacieae <i>Acacia</i> (ca. 900) B:34	●	●	●	○	●			●	●	△	●	●	●					
IV. Mimoseae <i>Desmanthus</i> (22) B:5	▲	○	●	●		●						○						U9○ UN▲
<i>Leucaena</i> (50) B:4			▲	▲		●					●		●	●				
<i>Anadenanthera</i> (4) B:1												●						U10●
<i>Mimosa</i> (ca. 600) B:6			○	○			●		▲	▲	▲	▲		▲				UN▲
<i>Schranckia</i> (20) B:5			●	●			●	●			▲							U11●
<i>Aubrevillea</i> (2) B:1											●							UN●
V. Adenanthereae <i>Piptadenia</i> (11) B:2		○	●	●					○		○	○	●					U3○ U4○ U10○
<i>Parapiptadenia</i> (2) B:1		●	●	●					●		●	●	●					
<i>Newtonia</i> (ca. 14) B:4		▲	●								●		○					U12▲
<i>Goldmania</i> (2) B:1			●	●														
<i>Adenanthera</i> (12) B:2															●	●	○	UN○
<i>Pseudoprosopis</i> (3-4) B:2											●	○			●			UN●
<i>Elephantorrhiza</i> (9-10) B:1			●			●					●		●					
<i>Cyclocodiscus</i> (1) B:1			●								●		●					
<i>Fillaeopsis</i> (1) B:1			●										●					
<i>Plathymenia</i> (3-4) B:1											●							
<i>Prosopis</i> (45) B:4			●	●					▲		▲	●						UN▲
<i>Stryphnodendron</i> (15) B:2			●	●						●								
<i>Tetrapleura</i> (1) B:1															●	●	●	
<i>Amblygonocarpus</i> (1) B:1											●				●			UN●
<i>Dichrostachys</i> (ca. 7) B:2						●						○						
<i>Xylia</i> (ca. 12) B:2															●			
<i>Delaportea</i> (1) B:1			●	●														UN●
<i>Neptunia</i> (15) B:6			○	●		●					○		○					UN○
<i>Prosopidastrum</i> (1) B:1		●	●	●		●					●	●						
VI. Ingeae <i>Inga</i> (350) B:9		△						△	●		△	●	△					U2○ UN● UN● U4●
<i>Archidendron</i> (ca. 30) B:1											●							
<i>Serianthes</i> (10) B:1	●	●	●					●	●		●	●						
<i>Samanea</i> (18) B:1			●						●		●	●						
<i>Enterolobium</i> (10) B:1		○							●		●							
<i>Albizia</i> ¹ (145) B:29	●	●	○					○	●		○	○						U1△ U2△

TABELLE 2.—continued

Klassifizierung nach Hutchinson ₃	SCIC	SCAC	Dje	AcDje	GluDje	Dic	DAPS	AcDAPS	Alb	WII	Pip	4-HPip	5-HPip	Mim	MGlu	MGluNH ₂	AGlu	UNBEK
<i>Pseudosamanea</i> (1) B:1			●						●		●							
<i>Cedrelinga</i> (1) B:1		●							●		●	●						
<i>Zygia</i> (15) B:1											●	●						
<i>Lysiloma</i> (50) B:3	●	●	●					●	●			●						U5○ U6●
<i>Pithecellobium</i> (100) B:7	Δ	Δ	○						●		●	●						U4○ U7Δ
<i>Calliandra</i> (ca. 200) B:11	●	●	○								●	○	●					U3○ U4● UNΔ
<i>Cathormion</i> (10) B:3	●	●						○	●		○	●						

Zeichenerklärung: Vorkommen der Aminosäuren innerhalb der Gattungen, ausgedrückt in Prozent der untersuchten Artenzahl: ● 50–100%; ○ 25–50%; ▲ 10–25%; Δ bis 10%; () Beschriebene Arten; B: Untersuchte Arten. Abkürzungen: vgl. Tabelle 1.

der Sektionen Burgonia und Pseudinga kommt teilweise mittelstark eine unbekannte Substanz U2 vor.

Die Gattung *Zygia* wurde von Bentham⁸ der Gattung *Pithecellobium*, Sektion *Caulanthon*, zugeordnet. Die Samen zeigen als seltene Aminosäuren 4-Hydroxypicolinsäure (dominierend) und Picolinsäure (geringe Konzentration). Das chemische Profil ähnelt dem Aminosäure-Spektrum der Samen von *Pithecellobium latifolium* (Sektion *Caulanthon*) (Tabelle 1).

Samen der Art *Archidendron vaillantii* weisen in ihrem Aminosäure-Muster nur Picolinsäure sowie die unbekannte Verbindung U4 auf. Die Zusammensetzung der äthanol-löslichen Fraktion läßt keine Beziehung zu den Gattungen *Albizia*, oder *Pithecellobium* erkennen, mit denen der Genus oft vereinigt wurde.^{21–23}

Das chemische Muster der *Lysiloma*-Samen ist mit dem Gehalt an Albizziin, *S*-(β-Carboxy-isopropyl)-cystein, *S*-(β-Carboxy-äthyl)-cystein, Djenkolsäure, 4-Hydroxypicolinsäure sowie den unbekannten Substanzen U5 und U6 sehr ähnlich.

Für die meisten Spezies der artenreichen Gattung *Pithecellobium* ist das Auftreten von 4-Hydroxypicolinsäure typisch.

Aussagen über die phylogenetische Bedeutung der seltenen Aminosäuren in Mimosaceae können erst nach Untersuchung weiterer Gattungen dieser Familie und der Familie Caesalpinieaceae, bei entsprechendem Stand einer Biogenese-Forschung und Kenntnis weiterer Merkmale dieser Pflanzengruppe gemacht werden. Eine Verwandtschaft in der Blütenmorphologie besteht zwischen den Mimosaceae und den Tribus Dimorphandreae und Caesalpinieae der Familie Caesalpinieaceae.¹⁰ Vertreter der Gattungen *Erythrophleum*, *Gleditsia* und *Schizolobium* speichern in den Samen große Mengen an Picolinsäure, 4-Hydroxypicolinsäure und 5-Hydroxypicolinsäure.²⁴

Die vergleichende Wertung chemischer Muster ist ein Beitrag für die schrittweise Vervollkommnung eines natürlichen Pflanzensystems mit dem Endziel einer phylogenetischen Klassifikation, die einem komplex zu sehenden Evolutionsgeschehen gerecht wird.

²¹ H. C. D. DE WIT, *Reinwardtia* 2, 69 (1952).

²² A. J. G. H. KOSTERMANS, *Organiz. Sci. Res. Indones. Bull.* 20, 1 (1954).

²³ R. H. MOHLENBROCK, *Reinwardtia* 6, 429 (1963).

²⁴ G.-J. KRAUSS, unveröffentlicht.

EXPERIMENTELLES

Herkunft des Samenmaterials. *Royal Botanic Gardens, Kew (England)*; *Pentaclethra macroloba* (Willd.) Kuntze (Marshall, 1927, Trinidad); *Parkia filicoidea* Welw. (Fanshawe 3914, Sambia, Lake Mweru); *P. clappertoniana* Keay (FHI 34652, Nigeria); *P. pendula* Benth. ex Walp. (28167, Venezuela); *P. javanica* (Lam.) Merr.; *Desmanthus jamesii* Torr. et Gr. (Palma 641, Mexico); *Leucaena retusa* Benth. (Emary 318, Mexico); *L. glabrata* Rose (Hinton 7287, Mexico); *L. pulverulenta* (Schlecht.) Benth.; *Mimosa pigra* L. (= *M. asperata* L.) (C. Vigne 1095, Ghana); *M. invisa* Mart. ex Colla (Balansa 1450, Paraguay); *M. bahamensis* Benth. (= *M. hemiendytia* Rose et Robinson) (Brace 443, 13.2.1880, Bahamas); *M. busseana* Harms; *M. pudica* L. var. *hispidula* (Latilo, FHI 43494); *Schranckia leptocarpa* DC. (Fendlar 370, Venezuela); *S. uncinata* Willd. (Stevens 1622, U.S.A.); *S. quadrivalvis* (L.) Merrill. (Ramos, Philippinen); *Aubrevillea kerstingii* (Harms) Pellegr. (Jones, F. H. J. 7481); *Goldmania platycarpa* Rose ex Micheli (Hinton 3811); *Newtonia buchananii* (Bak.) Gilbert et Boutique (Milne-Redhead und Taylor 10445, 25.5.1956, Tanzania, Matengo Hills); *N. duparquetiana* (Baill.) Keay (Voorhoeve 845, Feb. 1962, Liberia); *N. hildebrandtii* (Vatke) Torre (Burt 1397, 10.3.1928, Tanzania); *N. paucijuga* (Harms) Brenan (Baldock H 82/35, 18.12.1935, Tanzania, Uluguru und Nguru Mts.); *Adenanthera pavonina* L. (Jamaica); *A. abrosperma* F. Muell. (Brass 19763, 31.7.1948, N. Queensland); *Pseudoprosopis fischeri* (Taub.) Harms; *P. euryphylla* Harms.; *Elephantorrhiza goetzei* (Harms) Harms (Codd 9477, 27.1.1956, South Africa, Transvaal, Letaba); *Cyclicodiscus gabunensis* (Taub.) Harms (Ariwodo, A. R. S. 1105, 18.2.1966, Nigeria, Uzuaboli); *Fillaeopsis discophora* Harms (Louis 9241, Kongo); *Plathymenia foliolosa* Benth. (Steinbach 7161, Bolivien); *Prosopis juliflora* DC. (Palmer 288, Texas, U.S.A.); *Tetrapleura tetraptera* (Schum. et Thonn.) Taub. (Brasnett, Uganda); *Amblygonocarpus andongensis* (Welw. ex Oliv.) Exell et Torre; *Dichrostachys cinerea* (L.) Wight et Arnott; *Xylia torreana* Brenan (Whellan 360, 12.8.1948, Rhodesia, Mtoko); *X. xylocarpa* (Roxb.) Taub. (Wight 906, 1852, India, Madras); *Delaportea armata* Thorel ex Gagnep (Siam); *Neptunia oleracea* Lour. (Saville 41, Tanzania); *Inga heterophylla* Willd. (Burchell 9731, Brasilien); *I. fagifolia* Willd. ex Benth. (Fanshawe 6310); *I. marginata* Willd. (Skutch 4288, Costa Rica); *I. alba* (SW.) Willd. (4440, Guayana); *I. stipularis* DC. (2797, Surinam); *Archidendron vaillantii* (F. Muell.) F. Muell. (F. Mueller, Australien); *Samanea saman* (Jacq.) Merrill. (Koorders 902, 17.9.1915, Java, Buitenzorg); *Pseudosamanea guachapele* (H.B. et K.) Harms (Asplund 15409, 11.2.1955, Ecuador, Guayas, Guayaquil); *Lysiloma thornberi* Britton et Rose (Kearney 10458, 6.10.1934, Arizona, U.S.A.); *L. schiedeana* Benth. (Hinton 9162, 27.7.1936, Mexico); *L. microphylla* Benth. (Carter 2679, 9.4.1949, Mexico); *Cathormion altissimum* Hutch. et Dalz. (Baldwin 11028, 1.2.1948, Liberia, Ganta); *Pithecellobium dulce* Benth. (Hinton 3931, Mexico); *P. unguis-cati* (L.) Benth. (Small 1105, Florida, U.S.A.); *P. excelsum* Mart. (657, S. America); *P. auaremotemo* Mart. (Burchell); *P. filicifolium* Benth. (Maxon 9518, Jamaica); *P. acatense* Benth. (Hinton 5658, Mexico); *P. latifolium* Benth. (675, Martinique); *Calliandra umbrosa* Benth. (Hooker fil. und Thoms, Silhet, Bengal); *C. capillata* Benth. (Hinton 11626, 30.2.1937, Mexico); *C. tetragona* Benth. (Hinton 7101, 1934, Mexico); *C. surinamensis* Benth. (Maguire und Fanshawe 32299, British Guiana); *C. houstoni* (Mill.) Benth. (Hinton 6772, 19.10.1934, Mexico); *C. grandiflora* Benth. (Tucker 668, 30.12.1941, El Salvador); *C. santanderensis* Britton et Rose (Killip und Smith 16205, 28.12.1926, Colombia); *C. penduliflora* Rose (Hinton 6878, 1934, Mexico).

Instituto de botanica Darwinion, San Isidro, Argentinien: *Desmanthus chacoensis* Burk. (Pierotti 9, 21.11.1942, Argentinien, Formosa); *D. virgatus* (L.) Willd. (Burkart 5920, 11.11.1933, Argentinien, Prov. Santa Fe, Reconquista); *D. depressus* H. et B. ex Willd. (Burkart 5921, 11.11.1933, Argentinien, Prov. Santa Fe, Reconquista); *Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) Brenan (Burkart 14995, Juli 1927, Argentinien, Misiones); *Schranckia argentinensis* Burk. (Burkart 15002, August 1927, Argentinien, Misiones, Posadas); *Parapiptadenia rigida* (Benth.) Brenan (Catena. 107, 2.1.1944, Argentinien, La Plata); *Prosopis tamarugo* Phil. (Zöllner 3969, 25.1.1970, Nord-Chile, Igvigve, Pozo Almonte); *P. kuntzei* Harms. (Bowes, Sept. 1968, Argentinien, Chaco, Pampa del Infierno); *P. caldenia* Burk. (Burkart, 2.10.1968, Argentinien, San Luis, Monte; *Neptunia pubescens* Benth. (Kraporickas 663, Dez. 1944, Argentinien, Prov. Santa Fe, San Cristobal); *Prosopidastrum globosum* (H. et A.) Burk. (Ruiz Leal, 23.12.1953, Argentinien, Mendoza); *Enterolobium cotortisiliquum* (Vell.) Morong (Burkart 20096, Dez. 1956, Buenos Aires); *E. cyclocarpum* (Jacq.) Gris. (Burkart 16134, März 1946, Venezuela, Guarico); *Cathormion polycephalum* (Griseb.) Burk. (Ragonex und Castiglioni 202, Jan. 1949, Argentinien, Chaco, Fortin Lavalle); *C. polyanthum* (Sprengel) Burk. (Maradona 50, März 1944, Argentinien, Formosa); *Calliandra tweedii* Benth. (Cozzo 622, Argentinien).

Instituut voor Systematische Plantkunde, Botanisch Museum en Herbarium van de Rijksuniversiteit, Utrecht (Niederlande): *Mimozyanthus carinatus* (Griseb.) Burk. (Brizuela 360, Prov. Catamarca, La Paz, Tucuman); *Leucaena leucocephala* (Lam.) De Wit. (= *L. glauca* (L.) Benth.) (Stoffers 2272, Insula St. Maarten); *Schranckia chapmannii* (Small.) Hermann (Crayton 17156, North Carolina); *Stryphnodendron guianense* (Aubl.) Benth. (Kuhlmann 17599, Amazonas, Brasilien); *S. pulcherrimum* (Willd.) Hoehne (Krukhoff 5426, Amazonas, Brasilien); *Neptunia plena* Benth. (Mennega 182, Suriname); *N. prostrata* Baill. (Black 48-2917, Brasilien); *Inga sertulifera* DC. (*I. coriacea* Desv.) (Bafog 7805, French Guyana); *I. bourgoni* (Aubl.) DC. (Stahel BW 3021, Suriname); *I. laurina* Willd. (Baldwyn 483 B, Ned Antillen); *I. nobilis* Willd. (Pires und Cavalcante 52099, Brasilien); *Serianthes grandiflora* (Wall.) Benth. (= *S. dilmyi* Fosberg) (H.B. 4472, Soemba, Indien);

Cedrelinga catenaeformis (Ducke) Ducke (Schunke 2810, Perú, Huánuco, Bosque Nacional de Iparia); *Zygia cauliflora* (Willd.) Killip (B.W. 3802, Suriname).

Royal Botanic Gardens, Sydney, Australien: *Neptunia gracilis* Benth. (Carter, 1/1966; NSW 81660, Tamworth); *N. dimorphanta* Domin. (Hoult, 17.5.1963, NSW 70886, Quilpie Common, Queensland); Keine genauen Angaben über das Herbarmaterial.

Jardín Botánico 'Carlos Thays', Buenos Aires, Argentinien: *Piptadenia macrocarpa* Benth.; *P. excelsa* (Gris.) Lillo; *Calliandra seloi* (Spreng.) Macbr.; *C. parvifolia* (H. et Arn.) Speg.

Botany Department, University of Ghana, Legon, Ghana: *Dichrostachys glomerata* (Forsk.) Hutch et Dalz.

Jardin des plantes, Montpellier, Frankreich: *Desmanthus brachylobus* Benth.

Extraktion. 200 mg Samenmaterial wurde zur Entfernung des Beizmittels (HgCl_2 /Phenol bzw. HCN) mit 2×5 ml $\text{Ät}_2\text{O}$ je 5 min geschüttelt. Die Extraktion des Samenmehls erfolgte $2 \times$ je 10 min mit je 10 ml 70% igem ÄtOH . Nach 15 Stunden Aufbewahrung im Kühlschrank wurde zentrifugiert, der Rückstand mit 10 ml 70% igem ÄtOH nochmals aufgenommen und nach erneuter Zentrifugation die beiden vereinigten Überstände auf eine Dowex 50 WX 4 (100–200 mesh)—Säule (2 cm Höhe, 0,8 cm Durchmesser) gegeben. Die am Kationenaustauscher fixierten Aminosäuren wurden mit 20 ml 10% igem NH_3 in 70% igem ÄtOH eluiert. Nach Aufnahme des Eluat-Trockenrückstandes mit 1 ml 70% igem ÄtOH gelangten aliquote Teile der Lösung zur Chromatographie (entsprechend 2,5, 5 oder 10 mg Samenmaterial).

Präparation der Trennschichten. MN 300 HR-Cellulosepulver wurden auf Glasplatten (20×20 cm) mit einer Schichtdicke von 250μ gestrichen. Nach Lufttrocknung erfolgte die Vorbereitung der Schichten für die einund zweidimensionale Entwicklung.^{1,9}

Chromatographie. Es wurde aufsteigend in folgenden mobilen Phasen entwickelt:

Standardsystem für zweidimensionale Chromatographie. (1) $n\text{-BuOH-HOAc-H}_2\text{O}$ (12:3:5, v/v/v) 1. Laufrichtung = Streichrichtung; (2) Phenol- H_2O (3:1, v/v).

Systeme für eindimensionale Chromatographie. (3) IsoPrOH-HCOOH (85%)- H_2O (20:1:5, v/v/v),²⁵ (4) $n\text{-BuOH-Aceton-NH}_3$ (25%)- H_2O (10:10:5:2, v/v/v/v),²⁶ (5) IsoPrOH-NH_3 (25%)- H_2O (12:1:3, v/v/v),²⁶ (6) $\text{CHCl}_3\text{-MeOH-NH}_3$ (25%) (4:4:1, v/v/v),²⁷ (7) $\text{IsoPrOH-Aceton-konz. HCl}$ (12:3:5, v/v/v) verändert nach,²⁸ Bei zweidimensionalen Trennungen im Standardsystem wurde die Schicht zwischen dem (I) und (II). Lauf in horizontaler Lage an der Luft getrocknet. Die Entfernung des Phenols aus der Schicht erfolgte bei 80°. Nach eindimensionaler Entwicklung in den mobilen Phasen 3–7. wurde der Nachweis nach Lufttrocknung vorgenommen. 200 ml der mobilen Phasen wurden unmittelbar vor der Chromatographie in die Kammer gefüllt.²⁵

Vergleichs-Aminosäuren. 0,1%ige Lösungen der Testaminosäuren fanden Verwendung.⁹ β -Acetyl- α,β -diaminopropionsäure wurde synthetisiert.² Die Positionsbestimmung von γ -Äthyliden-glutaminsäure auf dem Chromatogramm, von der keine Reinsubstanz verfügbar war, erfolgte nach den Befunden über das Aminosäure-Muster der Samen von *Tetrapleura tetraptera* und *Adenantha pavonina* im Vergleich mit den Ergebnissen von Gmelin und Larsen²⁹ an der erstgenannten Art. Die Lage von γ -Glutamyl-djenkolsäure wurde nach ihrem Vorkommen in Samen von *Acacia karroo* und *A. melanoxylon* im Vergleich mit den Ergebnissen von Seneviratne und Fowden² festgelegt.

Detektion. (1) Ninhydrin-Reagenzien zum polychromatischen Nachweis aller Aminosäuren;⁹ (2) Jodplatinat-Reagens^{1,30}—S-haltige Aminosäuren; (3) Kaliumpermanganat^{31,32}— γ -Methylen-glutaminsäure, γ -Methylen-glutamin; (4) p -Dimethylaminobenzaldehyd^{1,2}—Albizzin; (5) p -Dimethylaminozimtaldehyd^{1,2}—Albizzin; (6) FeCl_3 ³³—Mimosin; (7) $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ -Reagens³⁴—Mimosin; (8) o -Diacetylbenzol³⁵—0,3% ige Lösung in Methanol: Mimosin, α,β -Diaminopropionsäure; (9) Folin-Reagens¹—Pipicolinsäure, 4-Hydroxypipicolinsäure, 5-Hydroxypipicolinsäure; (10) Alloxan³⁶— γ -Methylen-glutaminsäure, γ -Methylen-glutamin; (11) Isatin-Kupfer-Uranylacetat-Reagens^{37,38}—Thioätherderivate von L-Cystein—blau, S-(β -

²⁵ E. VON ARX und R. NEHER, *J. Chromatog.* **12**, 329 (1963).

²⁶ N. NYBOM, *Acta Agric. Scand. Suppl.* **16**, 210 (1966).

²⁷ J. PUSKÁS und E. TYIHÁK, *Period. Polytechn. Budapest* **13**, 261 (1969).

²⁸ C. HAWORTH und J. G. HEATHCOTE, *J. Chromatog.* **41**, 380 (1969).

²⁹ R. GMELIN und P. O. LARSEN, *Biochim. Biophys. Acta* **136**, 572 (1967).

³⁰ G. TOENNIS und J. J. KOLB, *Analyt. Chem.* **23**, 823 (1951).

³¹ O. B. MAXIMOV und L. S. PANTHINKHINA, *J. Chromatog.* **20**, 150 (1965).

³² I. M. HAYS und K. MACEK, *Handbuch der Papierchromatographie*, Bd. I, S. 735, VEB Gustav Fischer, Jena (1958).

³³ J. RENZ, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **244**, 153 (1936).

³⁴ M. P. HEGARTY, P. G. SCHINCKEL und R. D. COURT, *Aust. J. Agric. Res.* **15**, 168 (1964).

³⁵ G.-J. KRAUSS, *J. Chromatog.* im Druck.

³⁶ G. HARRIS und J. R. A. POLLOCK, *J. Inst. Brewing* **59**, 29 (1953).

³⁷ R. P. MOROPOVA, *Ukr. Biokhim. Z.* **37**, 290 (1965).

³⁸ J. G. HEATHCOTE, R. J. WASHINGTON, C. HAWORTH und S. BELL, *J. Chromatog.* **51**, 267 (1970).

Caorbxy-äthyl)-cystein und *S*-(β -Carboxyisopropyl)-cystein doppelt intensiv. Willardiin, Albizziin, γ -Methylen-glutamin—lila. Pipecolinsäure, 4-Hydroxypipicolinsäure, 5-Hydroxypipicolinsäure—türkisblau. Mimosin, α,β -Diaminopropionsäure, β -Acetyl- α,β -diaminopropionsäure—lilarot; (12) Phthaldialdehyd^{38,39} (0,2%ige Lösung in Aceton)— α,β -Diaminopropionsäure—Tageslicht braunoliv, UV 254 nm, UV 360 nm gelbe Fluoreszenz; Djenkolsäure, *N*-Acetyl-djenkolsäure Dichrostachinsäure—Tageslicht grau, UV 254 nm gelbgrüne Fluoreszenz, UV 360 nm lilarote Fluoreszenzlöschung. Albizziin—Tageslicht grau, UV 254 nm dunkelblaue Fluoreszenzlöschung, UV 360 nm dunkelgrüne Fluoreszenzlöschung. Willardiin—Tageslicht grauer Ring, weiße Mitte, UV 254 nm lilapurpur Fluoreszenzlöschung, UV 360 nm karminrote Fluoreszenzlöschung. Pipecolinsäure, 4-Hydroxypipicolinsäure, γ -Methylen-glutaminsäure, γ -Methylenglutamin—Tageslicht-grau, UV 254 nm, 360 nm dunkelblaue Fluoreszenzlöschung; (13) Sakaguchi-Reagens¹—Arginin; (14) Einfaches Ninhydrin-Reagens—0,2%ige Lösung in Methanol: Nachweis von Aminosäure-Spurenvorkommen; zusätzliche Charakterisierung unbekannter Ninhydrin-positiver Verbindungen.

Folgende unbekannte Substanzen wurden in einigen äthanolischen Samenextrakten in höherer Konzentration dünnschichtchromatographisch erfaßt: Zeichenerklärung: (I) = *n*-BuOH-HOAc-H₂O (12:3:5) (II) = Phenol-H₂O (3:1) (—) = nicht bestimmt; O = negativ.

Substanz	hR _F -Wert		MLV-Reagens ⁹	Einfaches Ninhydrin-Reagens		Sakaguchi-Reagens
	I	II				
U1	39	84	Blaugrau	—		O
U2	32	56	Graugrün	—		O
U3	19	43	Grau	Grau		O
U4	24	49	Grau-violett	Citronengelb		O
U5	14	25	Rotviolett	—		O
U6	14	19	Braunviolett	—		O
U7	53	96	Orangerot	—		O
U8	31	44	Braunoliv	—		O
U9	6	40	Rotviolett	—		Rot
U10	61	91	Gelbbraun	—		Rotter Rand, Mitte gelblich
U11	50	96	Braunviolett	—		O
U12	36	48	Rot	—		O
UN*	56	54	Negativ	Bräunlich		O

* Positiv (weiß) mit Jodplatinat-reagents.

Anerkennungen—Für die Überlassung von Samen aus Herbarmaterial sind wir folgenden Herren und Einrichtungen zu größtem Dank verpflichtet: Sir George Taylor und Dr. J. P. M. Brenan Royal Botanic Gardens, Kew, England; Professor Dr. A. Burkart, Instituto de botanica Darwinion, San Isidro, Argentinien; Ing. Agr. J. L. Ochoa, Jardin botánico 'Carlos Thays', Buenos Aires, Argentinien; Dr. K. U. Kramer, Institut voor systematische Plantkunde, Botanisch Museum en Herbarium van de Rijksuniversiteit, Utrecht, Niederlande; Royal Botanic Gardens, Sydney, Australien; Botany Department, University of Ghana, Legon, Ghana; Jardin des plantes, Montpellier, Frankreich. Für die freundliche Überlassung von Proben 'seltener' Aminosäuren danken wir sehr herzlich den Herren, Professor Dr. R. Gmelin, Institut für Pharmakognosie, Berlin-Dahlem; Professor Dr. P. O. Larsen und Professor Dr. A. Kjaer, Royal Veterinary and Agricultural College, Organic Chemical Laboratory, Kopenhagen, Dänemark; Dr. P. Müller, Institut für Biochemie der Pflanzen der DAW, Halle, G.D.R.

³⁹ A. R. PATTON und E. M. FOREMAN, *Science* **109**, 339 (1949).