

2. Seneviratne, A. S. and Fowden, L. (1968) *Phytochemistry* 7, 1039.
3. Watson, R. and Fowden, L. (1973) *Phytochemistry* 12, 617.
4. Marlier, M., Dardenne, G. A. and Casimir, J. (1972) *Phytochemistry* 11, 2597.
5. Dardenne, G. A. (1975) *Phytochemistry* 14, 860.
6. Hutchinson, J. (1964) *The Genera of Flowering Plants*. Clarendon Press, Oxford.
7. Burtt Davy, J. and Hutchinson, J. (1923) *Kew Bull.* 129.
8. Hoyle, A. C. (1967) in *Flora of Tropical East Africa Leguminosae Pt. 2* (by Brenan, J. P. M.). Crown Agents for Overseas Governments and Administration, London.
9. Hoyle, A. C. and White, F. (1962) in *Forest Flora of Northern Rhodesia*, (White, F. ed.). Oxford University Press, Oxford.

Phytochemistry, 1976, Vol. 15, pp. 1983–1984. Pergamon Press. Printed in England.

PRUNASIN IN *HOLOCALYX BALANSAE*

ADOLF NAHRSTEDT

Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität D-7800 Freiburg im Breisgau, Germany

(Received 15 May 1976)

Key Word Index—*Holocalyx balansae*; Caesalpiniaceae; cyanogenic glucoside; prunasin; holocalin.

Die Samen des südamerikanischen Baumes *Holocalyx balansae* Mich. (Caesalpiniaceae) enthalten Holocalin (2- β -D-glucopyranosyloxy-2-(*m*-hydroxyphenyl)-2R-acetonitril) [1,2]. Das in [2] ebenfalls gefundene Zierin (2- β -D-glucopyranosyloxy-2-(*m*-hydroxyphenyl)-2S-acetonitril) ist offensichtlich ein Artefakt, für deren Bildung bei der Bearbeitung cyanogener Glykoside neben der Alkalikatalyse kürzlich weitere Gründe mitgeteilt wurden [3,4]. Zusätzliche Angaben über cyanogene Verbindungen in *H. balansae* fehlen. Als biogenetische Vorstufe für Holocalin und Zierin wird Phenylalanin diskutiert und *m*-Hydroxylierung im Verlauf der Biosynthese erwogen [5,6].

Aus den in [1] und [2] verwendeten Samen von *H. balansae* haben wir zwei Exemplare der Pflanze gezogen, die inzwischen ca 1m hoch sind. Die paarig gefiederten Blätter sind stark cyanogen; sie enthalten ca 0,85% mit β -Glucosidase freisetzbare Blausäure (bezogen auf Trockensubstanz). Die cyanogene Verbindung selbst ist gleichmäßig über das gesamte Blatt verteilt. GC-Untersuchungen methanolischer Extrakte des lyophilisierten Materials nach [2] zeigten, daß Holocalin nicht nachweisbar ist; dagegen war das Vorliegen von Prunasin (2- β -D-glucopyranosyloxy-2-phenyl-2R-acetonitril) wahrscheinlich. Die isolierte Verbindung ist dc, gc [2,7] sowie IR-spektroskopisch mit Prunasin identisch. Das Peracetat besitzt einen Fp (korr) von 135,5–137°, sein $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, in CDCl_3) ist bezüglich chemischer Verschiebung, Kopplungskonstanten und Integration identisch mit demjenigen von Prunasin-tetraacetat in [8]. Weitere cyanogene Glykoside, insbesondere Sambunigrin (2- β -D-glucopyranosyloxy-2-phenyl-2S-acetonitril) sind nicht nachweisbar. Prunasin liegt damit in den Blättern von *H. balansae* in hoher Konzentration von ca. 10% (bezogen auf Trockensubstanz) vor. Die Ordnung der Leguminosae (Fabales) zeichnet sich durch Cyanglykoside verschiedener Struktur aus (Linamarin, Lotaustralin, Acacipetalin, Dihydro-acacipetalin; Vicianin, Sambunigrin). Während dieser Arbeit wurde Prunasin aus der Mimosaceae *Acacia deanei* ssp. *paucijuga* isoliert und Mandelonitrilglykoside für weitere *Acacia* spec. wahrscheinlich gemacht [12]. Mit *Holocalyx balansae* wurde Prunasin erstmalig bei den Caesalpiniaceae nachgewiesen.

Prunasin und Holocalin sind bereits in *Sambucus nigra* L. (Caprifoliaceae) nebeneinander gefunden worden [9]. Obwohl andere Biosynthesewege hierdurch nicht auszuschließen sind, macht es der erneute Nachweis des gemeinsamen Vorkommens sehr wahrscheinlich, daß eine *m*-Hydroxylierung auf einer späten Stufe der Biogenese erfolgt und dabei Prunasin die direkte Vorstufe für Holocalin darstellt.

EXPERIMENTELLES

7 ausgewachsene Blätter wurden in flüssigem Stickstoff pulverisiert, gefriergetrocknet (3,2 g Trockensubstanz), 1 hr mit Petrol und anschließend 12 hr mit H_2O -gesättigtem EtOEt extrahiert. Die EtOEt-Phase wurde bis zur Hälfte eingeeengt, 12 hr bei 4° belassen und der Niederschlag abzentrifugiert. Der Bodensatz wurde in H_2O gelöst, über wenig Kohle filtriert und das Filtrat lyophilisiert. Das erhaltene Präparat war dc (SiO_2 ; EtOAc–AcOH–MeOH– H_2O 12:3:3:2, Detektion: Feigl-Anger-Test, Anisaldehyd– H_2SO_4) und gc (2,7) rein und mit Prunasin R_f bzw. t_R gleich. Das IR-Spektrum (KBr-Pressling) war identisch mit dem von Prunasin (aus Amygdalin nach [10] hergestellt). Zur Darstellung des Peracetates wurde 18 hr in 0,7 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ und 0,7 ml Ac_2O acetyliert, der Ansatz getrocknet, mit 1 ml MeOH aufgenommen und mit 5 ml H_2O versetzt. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und aus MeOH– H_2O umkristallisiert: Fp(Korr) 135,5–137°, (Prunasin-tetraacetat 136–137° [11]).

Anerkennungen—Herrn Prof. Dr. R. Gmelin (Berlin) danke ich für die Überlassung von Samen, Frl. H. Eggs (Bot. Garten der Univ. Freiburg) für Anzucht und Pflege der Pflanzen.

LITERATUR

1. Gmelin, R., Schüler, M. und Bordas, E. (1973) *Phytochemistry* 12, 457.
2. Nahrstedt, A. (1973) *Phytochemistry* 12, 2799.
3. Nahrstedt, A. (1975) *Arch. Pharm.* 308, 903.
4. Schwarzmaier, U. (1975) *J. Chromatog.* 111, 430.
5. Schütte, H. R. (1973) *Fortschritte Bot.* 35, 103.
6. Seigler, D. S. (1974) *Phytochemistry* 14, 9.
7. Nahrstedt, A. (1973) *Planta Med.* 24, 83.
8. Towers, G. H. N., McInnes, A. G. und Neish, A. C. (1964) *Tetrahedron* 20, 71.

9. Jensen, S. R. und Nielsen B. J. (1973) *Act. Chem. Scand.* **27**, 2661.
10. Fischer, E. (1895) *Ber. Deut. Chem. Ges.* **28**, 1508.
11. *Beilstein's Handbuch der org. Chemie*, 4.Aufl., Bd. 31 (1938) p. 238, Springer Verlag, Berlin.
12. Secor, J. B., Conn, E. E., Dunn, J. E., Seigler, D. S. (1976) *Phytochemistry* **15**, (in press).

Phytochemistry, 1976, Vol. 15, p. 1984 Pergamon Press. Printed in England.

PRUNASIN AND AMYGDALIN FROM *SORBUS COMMIXTA*

KIYOKAZU TAKAISHI and HIROSHI KUWAJIMA
Faculty of Pharmacy, Kinki University, Higashiosaka, Japan

(Revised received 19 June 1976)

Key Word Index—*Sorbus commixta*; Rosaceae; prunasin; amygdalin; UV light hydrolysis; gentiobiose.

Plant. *Sorbus commixta* Hedl. (*S. aucuparia* var. *japonica* Max.) Rosaceae. *Previous work.* Prunasin was detected from *Sorbus aucuparia* by PC [1]. *Present work* Fresh plants of *Sorbus commixta* (2.7kg) were extracted with MeOH, the MeOH extract evaporated to dryness, and the residue extracted with water. The aqueous solution was extracted with Et₂O. From the Et₂O extract prunasin (1) was obtained (0.5% for seeds, 0.01% for leaves, 0.05% for barks, 0.003% for roots). 1 was recrystallized from EtOAc to give crystals, mp 147–148°, $[\alpha]_D^{20} - 27.2^\circ$. 1 was identified by mp, GLC, UV, IR and NMR. The aqueous solution (70g) was chromatographed over charcoal using 10–20% EtOH. The residue obtained from 20% EtOH fraction on rechromatography over Si gel using EtOAc–MeOH (4:1) gave amygdalin (2) (0.007g). 2 was identified by mp GLC, UV, IR and NMR. This is the first isolation of 2 in crystalline form from

Sorbus species. 2 was hydrolyzed by a new method developed by us [2,3]. Then, 2 (200 mg) in 0.2N H₂SO₄ (20 ml) was hydrolyzed by irradiating it with UV light (from a low voltage UV lamp, 120 W) for 3 hr at room temp. (20°) to give gentiobiose (10%) which was identified by TLC and GLC. Conventional acid hydrolysis of 2 gave 2 mol of glucose.

REFERENCES

1. Sendra, J., Oswiecimska, M. and Janeczko, Z. (1971) *Dissert. Pharm. Pharmacol.* XXIII, 1.
2. Takaishi, K., Kuwajima, H., Uematsu, M., Yaku, M. and Hatano, H. (1973) *Annual Meeting Japanese Society of Pharmacognosy*, 30.
3. Takaishi, K. and Kuwajima, H. (1975) *The 94th Annual Meeting Pharmaceutical Society of Japan*, II, 209.

Phytochemistry, 1976, Vol. 15, pp. 1984–1986. Pergamon Press. Printed in England

L- γ -GLUTAMYL-2-AMINO-3-HEXANONE DANS *RUSSULA OCHROLEUCA**

ANDRÉ WELTER†, JOSEPH JADOT†, GASTON DARDENNE†, MICHEL MARLIER† et
JEAN CASIMIR†

†Chimie Organique, Université de Liège, 1 bis, quai Roosevelt 4000 Liège; †Chimie Organique et Biologique, Faculté des Sciences Agronomiques, 5800 Gembloux, Belgique

(Received 5 June 1976)

Key Word Index—*Russula ochroleuca*; Basidiomycete; new aminoketone; L- γ -glutamyl-2-amino-3-hexanone.

Abstract—A new peptide, L- γ -glutamyl-2-amino-3-hexanone has been isolated from a mushroom *Russula ochroleuca*. The suggested structure is supported by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. It is the first natural α -aminoketone associated with glutamic acid.

Ce travail s'inscrit dans une série d'études sur la répartition des acides aminés et peptides libres des champignons*. Un nombre important de γ -glutamylamines ont été isolées du règne végétal [1]. Dans les Basidiomycètes, leur répartition est cependant plus limitée. Citons une

nouvelle substance, la γ -glutamyl-4-hydroxybenzène trouvée récemment par Weaver *et al.* [2] dans *Agaricus bisporus* et qui n'est autre que la γ -glutamyl-4-hydroxy-aniline isolée par Casimir *et al.* [3] en 1960 à partir de *A. hortensis*. *A. bisporus* contient aussi la γ -glutamyl-4-hydroxyméthylphénylhydrazine [4] tandis que la γ -glutamyl-4-formylphénylhydrazine et la γ -glutamyltyramine ont été identifiées dans *A. subrufescens* [5]. Un dérivé d'amine très simple a été trouvé dans *Xerocomus badius*, il s'agit de la γ -glutamyléthylamine [6].

* Casimir, J.; Jadot, J.; Dardenne, G. Publ. 10 Acides aminés et peptides des champignons. Publ. 9 voir Dardenne *et al.* (1974) *Phytochemistry* **13**, 1897.