

SHORT COMMUNICATION

ISOLEMENT ET CARACTERISATION D'UN NOUVEL ACIDE AMINÉ, LA β -MÉTHYLÈNE-L-(+)-NORLEUCINE, DANS LES CARPOPHORES D'*AMANITA VAGINATA* VAR. *FULVA*

R. VERVIER et J. CASIMIR

Laboratoire de Chimie organique et biologique, Faculté des Sciences, agronomique de L'Etat, Gembloux, Belgium

(Received 17 January 1970)

Abstract— β -Methylenenorleucine was identified in the carpophores of *Amanita vaginata* var. *fulva*.

L'EXAMEN d'un chromatogramme bidimensionnel réalisé à partir d'un extrait alcoolique d'*Amanita vaginata* var. *fulva*, a permis de repérer une tache nouvelle due à un acide aminé inconnu, difficilement séparable de la leucine et de l'isoleucine. Cette nouvelle substance se révèle d'abord en jaune à la ninhydrine puis vire au violet avec le temps. Son comportement à l'électrophorèse à pH 5,6 indique qu'il s'agit d'un acide aminé neutre.

Un extrait purifié des acides aminés obtenus à partir d'*Amanita vaginata* est soumis à un premier fractionnement sur une colonne de Dowex 1×2 . La substance inconnue est obtenue en mélange avec d'autres acides aminés neutres. On effectue sur une colonne de Dowex $50W \times 4$, en éluant au moyen d'HCl 1,5 N, une séparation de la fraction neutre préalablement obtenue. On obtient ainsi l'acide aminé sous forme de chlorhydrate. Après passage sur une colonne de Dowex 1×8 l'acide aminé libre est recristallisé dans un mélange éthanol-eau.

PARTIE EXPERIMENTALE

Point de fusion: 171° . Poids moléculaire (osmométrie): 144.4. Calculé pour $C_7H_{13}O_2N$: 143.17. Analyse élémentaire: C, 58,53%; H, 8,9%; N, 10,05%; O, 22,57%. Calculé pour $C_7H_{13}O_2N$: C, 58,75%; H, 9,09%; N, 9,79%; O, 22,38%. Rotations optiques: $[\alpha]_{550}^{20} + 158^\circ$ (c. 0,51 dans HCl 1 N) et $[\alpha]_{550}^{20} + 149^\circ$ (c. 0,56 dans H₂O), suggèrent une configuration L. Ce résultat est confirmé par la réaction positive de l'acide aminé à la L amino oxydase.¹

Les essais au brome et au permanganate indiquent une insaturation. L'hydrogénation catalytique contrôlée, effectuée selon la méthode de Ogg et Cooper,² permet de conclure à l'existence d'une seule double liaison. La réaction au cuivre³ indique la présence d'un groupe α -aminé. L'oxydation catalytique au KIO_4 - $KMnO_4$, menée selon la technique de Lemieux et von Rudloff⁴ a permis d'isoler le formaldéhyde et de l'identifier par sa réaction spécifique avec l'acide chromotrope⁵ et par spectrographie i.r. de la DNPH correspondante. Le composé naturel étudié contient donc un groupement $=CH_2$.

¹ E. BALDWIN, *Dynamic Aspects in Biochemistry*, 2de édition, p. 151, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1953).

² C. L. OGG et F. J. COOPER, *Anal. Chem.* **21**, 1400 (1946).

³ P. O. LARSEN et A. KJAER, *Biochem. Biophys. Acta* **38**, 149 (1960).

⁴ R. U. LEMIEUX et E. VON RUDLOFF, *Can. J. Chem.* **33**, 1710 (1955).

⁵ E. EEGRIWE, *Z. Anal. Chem.* **22**, 110 (1937) dans F. FEIGL, *Spot Tests*, Vol. II (1954).

Une étude de la substance hydrogénée puis transformée en nitrile par action de l'hypochlorite de soude en milieu tamponné pH 10,8,^{6,7} conduit à l'isolement et à l'identification du 2-méthylpentane nitrile. L'acide aminé correspondant est donc le 2-amino-3-méthylhexanoïque.

Une étude spectroscopique en résonance magnétique nucléaire⁸ de l'acide aminé naturel dissous soit dans l'acide trifluoroacétique soit dans NaOD à 5% dans D₂O permet d'assigner à l'acide aminé inconnu isolé d'*Amanita vaginata*, après examen des différentes valeurs de déplacement chimique, des surfaces relatives et de l'aspect des divers schémas, la structure du 2-amino-3-méthylènehexanoïque, ou β -méthylène-L(+)-norleucine.

Remerciement—Les auteurs remercient Mr. le Professeur Heinemann (Gembloux, Belgique) qui a déterminé les carpophores d'*Amanita vaginata* var. *fulva*.

⁶ M. SEVERIN et M. RENARD, *Rivista Ital. Sost. Gras.* **12**, 649 (1963).

⁷ G. DARDENNE, M. SEVERIN et M. MARLIER, *J. Chromatog.* **47**, 176 (1970).

⁸ R. WARIN et R. VERVIER (sous presse).