

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 \times 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 \times 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 C₇H₁₃O₂N: 143.17. Analyse élémentaire: C, 58,53%; H, 8,9%; N, 10,05%; O, 22,57%. Calculé pour C₇H₁₃O₂N: C, 58,75%; H, 9,09%; N, 9,79%; O, 22,38%. Rotations optiques: $[\alpha]_{D}^{20} + 158^{\circ}$ (c. 0,51 dans HCl 1 N) et $[\alpha]_{D}^{20} + 149^{\circ}$ (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'hydrogénéation 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 KIO₄-KMnO₄ 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 chromotropique⁵ et par spectrographie i.r. de la DNPH correspondante. Le composé naturel étudié contient donc un groupement =CH₂.

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. EGGRIWE, *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).