

Biochemische Studien über Stickstoffverbindungen in Pilzen, V¹

Eine weitere neue Aminosäure vom Acetylen-Typ aus *Tricholomopsis rutilans* (Fr.) Sing.

Biochemical Studies on Nitrogen Compounds of Fungi, V¹

Another New Amino Acid of Acetylene-Type from *Tricholomopsis rutilans* (Fr.) Sing.

S.-I. Hatanaka, Y. Niimura, und K. Taniguchi

Department of Biology, College of General Education, University of Tokyo, Komaba, Meguro-ku, Tokyo

(Z. Naturforsch. **28 c**, 475 [1973]; received March 13, 1973)

Tricholomopsis rutilans, basidiomycetes, 2-amino-3-hydroxyhex-4-ynoic acid

Während unserer papierchromatographischen Untersuchungen der non-Protein Aminosäuren aus Fruchtkörpern der höheren Pilze haben wir beobachtet, daß *Tricholomopsis rutilans* (Fr.) Sing. (Tricholomataceae, Basidiomycetes) einige ungewöhnliche Ninhydrin-positive Substanzen enthält. Unter anderem wurde eine davon kürzlich isoliert und als L-2-Amino-4-hexinsäure (TX₁), eine neue natürliche Aminosäure vom Acetylen-Typ, identifiziert².

In vorliegender Mitteilung wird die Struktur einer weiteren neuen Aminosäure berichtet (TX₂). TX₂ ist eine β -Hydroxy-Form von TX₁.

$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_3^+) - \text{COO}^-$ TX₁
 $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{NH}_3^+) - \text{COO}^-$ TX₂
 Aminosäure TX₂ reagiert, ebenso wie TX₁, mit Ninhydrin-Reagenz zuerst braun, und die Farbe des Reaktionsprodukts ändert sich allmählich ins Violette. Zur Isolierung diente der Teil der basischen und neutralen Aminosäurefraktionen, der TX₂ enthielt². Er wurde zuerst mit einer Säule von Cellulose-Pulver fraktioniert (Laufmittel: *n*-Butanol-Eisessig-H₂O, 63 : 10 : 27, v/v). Weil die so erhaltene TX₂-Fraktion noch kleine Mengen von Glycin und Alanin enthielt, wurde sie auf einer Cellulosesäule chromatographisch (Laufmittel: *n*-Amylalkohol-Pyridin-H₂O, 7 : 7 : 6, v/v) gereinigt. Es wurden 67 mg rohe

Kristalle aus 3 kg Fruchtkörper gewonnen und aus wäßrigem Äthanol viermal umkristallisiert. C₆H₉NO₃ Schmp. > 155 °C (Zers.)

Ber. C 50,35 H 6,34 N 9,79,
 Gef. C 50,16 H 6,39 N 9,36.

Absorptionen im IR-Spektrum zeigten außer der Amino- und Carboxylgruppe, Acetylenbindung (2220 cm⁻¹). TX₂ bildete einen Kupfer-Komplex, welcher mit Ninhydrin nicht mehr reagierte, was auf die Struktur der α -Monoaminocarbonsäure hindeutete³. In der Reaktion mit Ninhydrin wurden 0,99 Mol NH₃ und 1,00 Mol CO₂ je 1 Mol TX₂ produziert⁴. Die β -Stellung einer Hydroxygruppe wurde durch Nachweis von Ammoniak nach Behandlung mit KIO₄ festgestellt. Bei Anwesenheit von Adams-Platinosyd absorbierte TX₂ 2,1 Mol Wasserstoff, und bei Gebrauch von Lindlars Katalysator⁵ wurden nur 0,9 Mol absorbiert. Das Hydrogenisierungsprodukt mit Adams-Katalysator wurde weiter mit HI und rotem Phosphor reduziert, und das Produkt konnte mit Cellulosedünnschichtchromatographie als Norleucin identifiziert werden (Laufmittel: *n*-Butanol-Methyläthylketon-NH₄OH (28%)-H₂O, 15 : 9 : 4 : 2, v/v)⁶.

Die R_{Ala}-Werte von TX₁ und TX₂ in zwei verschiedenen Laufmitteln sind wie folgt:

	<i>n</i> -Butanol-Eisessig-H ₂ O (63 : 10 : 27, v/v)	Phenol-H ₂ O (NH ₃) (100 : 36, w/w)
TX ₁	1,76	1,24
TX ₂	1,12	1,08

Die Struktur des TX₂ konnte von oben erwähnten experimentellen Resultaten als 2-Amino-3-hydroxy-4-hexinsäure identifiziert werden. Es ist nun die Frage, ob diese natürliche Aminosäure in der *threo*- oder der *erythro*-Form vorkommt. Untersuchungen über dieses Problem befinden sich zur Zeit in Arbeit.

Wir danken Herrn S. Masuda, Department of Chemistry, University of Tokyo, für seine Durchführung der Elementaranalyse und Dr. Y. Nagai und Dr. E. Wada, Institute of Medical Science, University of Tokyo, für ihre Hilfe bei der Messung des IR-Spektrums.

Sonderdruckanforderungen an Dr. S.-I. Hatanaka, Department of Biology, College of General Education, University of Tokyo, Komaba, Meguro-ku, Tokyo, Japan.

¹ IV. Mitt.: S.-I. Hatanaka, Sci. Pap. Coll. gen. Educat., Univ. Tokyo **22**, 117 [1972].

² S.-I. Hatanaka, Y. Niimura u. K. Taniguchi, Phytochem. **11**, 3327 [1972].

³ P. O. Larsen u. A. Kjær, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **38**, 148 [1960].

⁴ P. Linko, Suomen Kemistilehti **28 B**, 96 [1955].

⁵ H. Lindlar, Helv. Chim. Acta **35**, 446 [1952].

⁶ Mit diesem Laufmittel können Leucin, Isoleucin und Norleucin voneinander unterschieden werden.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.