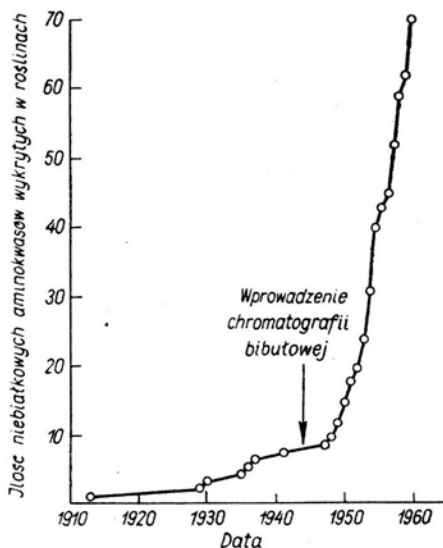


JANINA PRZYBYLSKA

## NOWE WOLNE AMINO- I IMINOKWASY ROŚLIN

W ciągu ostatnich kilkunastu lat obserwuje się niezwykle szybki postęp w dziedzinie wykrywania i identyfikowania «nowych» wolnych aminokwasów w roślinach. Zjawisko to zawdzięcza się przede wszystkim szybkiej i czułej metodzie chromatografii bibułowej. Przy pomocy tej metody z łatwością można wykryć ilości aminokwasów rzędu kilku mikrogramów, a w ciągu kilku dni otrzymuje się całkowity obraz wolnych aminokwasów danej rośliny. Wykres Fowdena (Rys. 1) najlepiej obrazuje w jakim stopniu wprowadzenie chromatografii bibułowej przyczyniło się do wykrywania nowych wolnych aminokwasów.

Określenie «nowe wolne aminokwasy» — w przeciwieństwie do pospolicie występujących wolnych aminokwasów — stosuje się do tych aminokwasów, które z reguły nie są składnikami białka. Obecnie znanych jest już ponad 80(!) takich



Rys. 1. Wpływ zastosowania chromatografii bibułowej na szybkość identyfikowania nowych niebiałkowych aminokwasów (Fowden, 1962)

związków. Ogromna ich większość występuje jedynie w stanie wolnym, a tylko niektóre stwierdzono również w stanie związanym.

Stwierdzenie w roślinach występowania tak znacznej liczby związków, których istnienia uprzednio nie podejrzewano, stawia szereg nowych problemów. Dotyczą one pochodzenia i roli tych związków w roślinach oraz ich ewentualnego znaczenia w taksonomii.

Jak się obecnie przypuszcza, występowanie specyficznych aminokwasów spowodowane jest genetycznie uwarunkowanymi zmianami aktywności enzymatycznej. Jak i inne jednak cechy organizmu, tak i obecność oraz względna zawartość tych związków w znacznym stopniu podlega wpływom warunków środowiska.

Badania nad rolą nowych wolnych aminokwasów w metabolizmie azotowym roślin — przeprowadzone dotychczas w stosunku do kilku tylko związków — zbyt są fragmentaryczne, by stanowić podstawę do uogólnień. Dodatkową trudność nasuwa możliwość różnej roli tego samego związku w różnych gatunkach roślin. Jak wykazano dla kilku nowych wolnych aminokwasów, spełniają one na ogół rolę substancji magazynujących i transportujących azot. Badania te zostały szczegółowo omówione w artykule Przybylskiej (1963). W tym samym artykule poruszono również zagadnienie znaczenia nowych wolnych aminokwasów dla taksonomii roślin. Jak stwierdza się na podstawie dotychczasowych danych rozpowszechnienie nowych wolnych aminokwasów jest raczej przypadkowe, tj. nie skorelowane z podziałem systematycznym roślin. Większość tych związków występuje w stosunkowo niewielu gatunkach czy rodzajach, często odległych systematycznie.

W roku 1959 ukazał się w Postęпах Biochemii artykuł «Nowe wolne aminokwasy roślin» (Kaniuga, 1959). Ponieważ od tego czasu liczba nowo wykrytych aminokwasów wzrosła więcej niż dwukrotnie wydaje się celowe ponowne ich zestawienie. Z uwagi na dużą liczbę znanych obecnie niebiałkowych aminokwasów zostały one omówione grupami obejmującymi związki o podobnej budowie, a wzory strukturalne oraz dane dotyczące wykrycia zestawiono w tabelach 1—8.

#### I. NOWE WOLNE AMINOKWASY I AMIDY POCHODNE KWASU GLUTAMINOWEGO I GLUTAMINY (TAB. 1)

W obrębie tej grupy aminokwasów szczególnie ciekawe są kwas  $\gamma$ -metylenoglutaminowy (1) \* i  $\gamma$ -metylenoglutamina (2). Oba związki wykazują znaczny udział w metabolizmie azotowym motylkowej rośliny *Arachis hypogea*, a  $\gamma$ -metylenoglutamina jest główną formą transportowania azotu w roślinie (Fowden, 1954). Związki  $\gamma$ -metylenoglutaminowe wykryto również w roślinach należących do innych rodzin. Zaskakujące jest jednak, że nie zawsze spełniają one tę samą rolę. Jak wykazały badania nad *Tulipa gesneriana*, związki  $\gamma$ -metylenoglutaminowe za-

\*) Liczba w nawiasie, umieszczona po nazwie aminokwasu, przedstawia kolejny numer danego związku w tabelach.

Tabela 1

Aminokwasy i amidy spokrewnione z kwasem glutaminowym i glutaminą oraz ich rozpowszechnienie

	Aminokwas	Rok wykrycia	Występowanie
1	$\text{HOOC}\cdot\text{C}(=\text{CH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ Kwas $\gamma$ -metylenoglutaminowy	1952 1953 1954 1957	Arachis hypogea (15) Humulus lupulus (40) Tulipa gesneriana (128) Różne rodzaje i gatunki Liliaceae (27)
2	$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OC}\cdot\text{C}(=\text{CH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ $\gamma$ -Metylenoglutamina	1952 1953 1954 1957	Arachis hypogea (15) Humulus lupulus (40) Pisum sativum (48), Phaseolus vulgaris (16), Tulipa gesneriana (128) Różne rodzaje i gatunki Liliaceae (27)
3	$\text{HOOC}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ Kwas $\gamma$ -metyloglutaminowy	1955 1957	Phyllitis scolopendrium (108) Różne rodzaje i gatunki Liliaceae (27)
4	$\text{HOOC}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ Kwas $\gamma$ -metylo- $\gamma$ -hydroksyglutaminowy	1955 1957	Adiantum pedatum (38), Phyllitis scolopendrium (108) Niektóre gatunki Liliaceae (27)
5	$\text{HOOC}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ Kwas $\gamma$ -hydroksyglutaminowy	1955 1957 1962	Phlox decussata (112) Niektóre gatunki Liliaceae (27) Linaria vulgaris (41)
6	$\text{HOOC}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ Kwas $\beta,\gamma$ -dwohydroksyglutaminowy	1957	Rheum rhaponticum, Lepidium sativum (110)
7	$(\text{H}_5\text{C}_2)\cdot\text{HN}\cdot\text{OC}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ Teanina ( $\gamma$ -glutamyl-octyloamid)	1950	Thea sinensis (89)

chowują się raczej biernie w trakcie najintensywniejszych procesów wzrostu i rozwoju roślin (Zacharius, Cathey i Steward, 1957) i nie obserwuje się zależności między ich stężeniem a czynnikiem środowiska (Fowden i Steward, 1957b). Dane te wskazują, iż ten sam związek pełnić może różne funkcje w różnych gatunkach roślin. Aminokwasy blisko spokrewnione ze związkami  $\gamma$ -metylenoglutaminowanymi to kwas  $\gamma$ -metyloglutaminowy (3) oraz kwas  $\gamma$ -metylo- $\gamma$ -hydroksyglutaminowy (4). Obecność wszystkich czterech aminokwasów stwierdzono w rodzinie *Liliaceae*, co stanowi przykład występowania pokrewnych związków w obrębie tej samej grupy roślin. Z drugiej jednak strony każdy z wymienionych aminokwasów występuje w odległych systematycznie gatunkach. Na podkreślenie zasługuje znaczne nagromadzenie kwasu  $\gamma$ -metylo- $\gamma$ -hydroksyglutaminowego u paproci *Adiantum pedatum* (Grobbelaar, Pollard i Steward, 1955), gdzie być może związek ten przejmuje częściowo rolę pospolitych amidów kwasowych.

Z innych pochodnych kwasu glutaminowego znany jest obecnie z występowania w roślinach kwas  $\gamma$ -hydroksyglutaminowy (5). oraz kwas  $\beta,\gamma$ -dwohydroksyglutaminowy (6). Pierwszy z nich — podobnie jak i poprzednio omówione związki — występuje również w obrębie rodziny *Liliaceae*. Pochodną glutaminy jest występująca w liściach herbaty teanina czyli  $\gamma$ -glutamiloetyloamid (7).

## II. INNE NOWE AMINOKWASY DWUKARBOKSYLOWE ORAZ POCHODNE ASPARAGINY (TAB. 2)

Pochodne kwasu asparaginowego: kwas  $\beta$ -hydroksyasparaginowy (8) i kwas  $\beta$ -metyloasparaginowy (9) znane są obecnie jedynie jako produkty metabolizmu mikroorganizmów. Pochodne natomiast asparaginy:  $N^4$ -etylo-L-asparagina (10) i  $N^4$ -(2-hydroksyetylo)-L-asparagina (11) wyizolowane zostały ostatnio z roślin należących do rodziny *Cucurbitaceae*. N-etyloasparaginę, jeden z głównych wolnych aminokwasów kilku gatunków tej rodziny można uważać za zastępczą w stosunku do asparaginy formę magazynowania azotu.

Z wyższych homologów kwasu asparaginowego i glutaminowego w różnych gatunkach roślin występują kwasy:  $\alpha$ -aminoadypinowy (12) oraz  $\alpha$ -aminopimelinowy (13). Znanych jest również kilka pochodnych kwasu  $\alpha$ -aminopimelinowego: kwas  $\alpha,\varepsilon$ -dwoaminopimelinowy (14), kwas  $\beta$ -hydroksy- $\alpha,\varepsilon$ -dwoaminopimelinowy (15) kwas  $\gamma$ -hydroksy- $\alpha$ -aminopimelinowy (16) i jego lakton (17). Dwa pierwsze związki, jak dotąd, stwierdzone zostały jedynie jako produkty metabolizmu mikroorganizmów.

Inne znane obecnie dwukarboksyłowe aminokwasy to kwas  $\alpha\alpha'$ -dwoaminobursztynowy (18) — produkt metabolizmu *Streptomyces rimosus* oraz lizopina (19) występująca w tkankach nowotworowych różnych roślin.

Jak dotąd nie przeprowadzono żadnych badań nad rolą wymienionych wyżej aminokwasów w metabolizmie roślin.

## III. $\beta$ - I $\gamma$ -AMINOKWASY (TAB. 3)

Do grupy tej należą szeroko rozpowszechnione w roślinach  $\beta$ -alanina (20) i kwas  $\gamma$ -aminomasłowy (25). Aminokwasy te można rozpatrywać jako produkty dekarboksylacji odpowiednio kwasu asparaginowego i glutaminowego. Kwas  $\gamma$ -amino- $\alpha$ -metylenomasłowy (26), stwierdzony u *Arachis hypogea* może być z kolei produktem dekarboksylacji kwasu  $\gamma$ -metylenoglutaminowego — jednego z głównych wolnych aminokwasów tej rośliny.

Inne aminokwasy tej grupy to występujący w bulwach irysa kwas  $\beta$ -aminoizomasłowy (23) oraz kwas  $\gamma$ -amino- $\alpha$ -hydroksymasłowy (27) — produkt metabolizmu zmutowanego szczepu *Escherichia coli*.

Ciekawe jest, że wymienione wyżej dwa  $\beta$ -aminokwasy:  $\beta$ -alanina i kwas  $\beta$ -aminoizomasłowy występują nie tylko jako monoaminokwasy, ale również w formie dwupeptydów:  $\gamma$ -L-glutamilo- $\beta$ -alaniny (22) i kwasu  $\gamma$ -L-glutamilo- $\beta$ -aminoizomasłowego (24). Występowanie kwasu  $\beta$ -aminoizomasłowego, jak i jego  $\gamma$ -gluta-

Tabela 2

Aminokwasy i amidy spokrewnione z kwasem asparaginowym i asparaginą i inne aminokwasy dwukarboksylowe oraz ich rozpowszechnienie

	Aminokwas	Rok wykrycia	Występowanie
8	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ Kwas $\beta$ -hydroksyasparaginowy	1957	Substancje pozakomórkowe wytwarzane przez <i>Azotobacter</i> (118)
9	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ Kwas $\beta$ -metyloasparaginowy	1958	Produkt metabolizmu mikroorganizmów <i>Clostridium tetanomorphum</i> (2)
10	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ $\text{N}^4$ -Etylo-L-asparagina	1961	<i>Ecbalium elaterium</i> (36)
11	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ $\text{N}^4$ -(2-Hydroksyetylo)-L-asparagina	1961	<i>Bryonia dioica</i> (23)
12	$\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ Kwas $\alpha$ -aminoadypinowy	1951 1954	Białko nasion kukurydzy (123) <i>Pisum sativum</i> , <i>Lupinus angustifolius</i> , <i>Fraxinus excelsior</i> (7)
13	$\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ Kwas $\alpha$ -aminopimelinowy	1954	<i>Asplenium septentrionale</i> (8, 107), <i>Cerantonia siliqua</i> (8)
14	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ Kwas $\alpha, \epsilon$ -dwuaminopimelinowy	1950	Kwaśne hydrolizaty <i>Corynebacterium diphtheriae</i> (125)
15	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ Kwas $\beta$ -hydroksy- $\alpha, \epsilon$ -dwuaminopimelinowy	1952	Hydrolizaty toksyn <i>Pseudomonas tabaci</i> (124)
16	$\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ Kwas $\gamma$ -hydroksy- $\alpha$ -aminopimelinowy	1954	<i>Asplenium septentrionale</i> (119)
17	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OC} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \end{array}$ Lakton kwasu $\gamma$ -hydroksy- $\alpha$ -aminopimelinowego	1954	<i>Asplenium septentrionale</i> (119)
18	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \\   \\ \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \end{array}$ Kwas $\alpha\alpha'$ -dwuaminobursztynowy	1959	Produkt metabolizmu mikroorganizmów <i>Streptomyces rimosus</i> (43)
19	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array}$ Lizopina	1960	Tkanki nowotworowe różnych roślin (hodowla <i>in vitro</i> ) (9)

$\beta$ - i  $\gamma$ -Monoaminokwasy i ich rozpowszechnienie

	Aminokwas	Rok wykrycia	Występowanie
20	$\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ $\beta$ -Alanina	1950 1951	<i>Malus silvestris</i> (45) Różne rodzaje i gatunki Papilionaceae (47)
21	$\text{N} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ $\beta$ -Cjanoalanina	1962	<i>Vicia sativa</i> , <i>V. angustifolia</i> (83)
22	$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$   CO   NH $\cdot$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> $\cdot$ COOH $\gamma$ -L-Glutamylo- $\beta$ -alanina	1962	<i>Lunaria annua</i> (57)
23	$\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ Kwas $\beta$ -aminoizomasłowy	1959 1962	<i>Iris tingitana</i> (1) <i>Lunaria annua</i> (57)
24	$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$   CO   NH $\cdot$ CH <sub>2</sub> $\cdot$ CH(CH <sub>3</sub> ) $\cdot$ COOH Kwas $\gamma$ -L-glutamylo- $\beta$ -aminoizomasłowy	1961 1962	<i>Iris tingitana</i> (67) <i>Lunaria annua</i> (57)
25	$\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$ Kwas $\gamma$ -aminomasłowy	1949 1950 1951	<i>Solanum tuberosum</i> (97) <i>Malus silvestris</i> (45), <i>Beta vulgaris</i> (122), <i>Saccharomyces</i> (81) <i>Lolium perenne</i> (99) oraz różne rodzaje i gatunki Papilionaceae (47)
26	$\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(=\text{CH}_2) \cdot \text{COOH}$ Kwas $\gamma$ -amino- $\alpha$ -metylenomasłowy	1953	<i>Arachis hypogea</i> (26)
27	$\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ Kwas $\gamma$ -amino- $\alpha$ -hydroksymasłowy	1955	Produkt metabolizmu zmutowanego szczepu <i>Escherichia coli</i> (112)

mylo pochodnej ma charakter wyraźnie przypadkowy, co tak często zaznacza się w odniesieniu do niebiałkowych aminokwasów. Oba te związki wykryto w bulwach *Iris tingitana* z rodziny *Iridaceae*, jak i w nasionach *Lunaria annua* z odległej systematycznie rodziny *Cruciferae*.

W roku 1962 w nasionach *Vicia angustifolia* i *V. sativa* wykryty został silnie toksyczny aminokwas,  $\beta$ -cjanoalanina (21). Podejrzewa się, że związek ten jako składnik chwastu *Vicia sativa* L. var. *angustifolia* — stanowiącego w Indiach stałe zanieczyszczenie upraw *Lathyrus sativus* — był przyczyną chorobowych objawów

(latyryzm) obserwowanych po spożyciu mączki nasion lędźwianu siewnego (Resler, 1962).

Ciekawe są hipotetyczne powiązania  $\beta$ -cjanoalaniny z innymi związkami. Resler, Redstone i Erenberg (1961) sugerują, że z asparaginy powstaje przez utratę cząsteczki wody  $\beta$ -cjanoalanina, która z kolei jest prekursorem dwóch innych związków azotowych. Dekarboksylacja  $\beta$ -cjanoalaniny prowadziłaby do  $\beta$ -aminopropionitrylu, silnie toksycznego związku w nasionach *Lathyrus odoratus*, uwodorowanie — do kwasu  $\alpha,\gamma$ -dwuaminomasłowego (56) występującego w znacznych ilościach w nasionach *Lathyrus latifolius* i *Lathyrus silvester*.

#### IV. IMINOKWASY CYKLICZNE (TAB. 4)

Ostatnie lata przyniosły szczególnie szybki postęp w dziedzinie wykrywania nowych cyklicznych iminokwasów. Obok pospolicie występującej proliny znane są obecnie liczne jej pochodne (28—34). Ponadto stwierdzono również w roślinach występowanie homologów proliny: wyższego homologu — kwasu pipekolinoowego (35) i jego pochodnych (36—42) oraz niższego homologu — kwasu azytydino-2-karboksyłowego (43).

Z pochodnych proliny 4-hydroksyprolina (28) występuje nie tylko w stanie wolnym, ale częściej jeszcze spotykana jest jako składnik niektórych białek. W szczególnie dużych ilościach występuje w białkach nienormalnie rozwijających się tkanek roślinnych: izolowanych kultur tkankowych, względnie tkanek rakowatych (Steward i Pollard, 1956; Steward i Thmopson, 1954; Steward, Bidwell i Yemm, 1956). Ponadto iminokwas ten stwierdzony był w białkach błon komórkowych.

Kilka pochodnych proliny: 4-metyloprolinę (29), 4-metylenoprolinę (30), 4-hydroksy-4-metyloprolinę (31) i 4-hydroksy-metyloprolinę (32) stwierdzono w obrębie rodziny *Rosaceae*, co stanowi jeszcze jeden przykład występowania blisko pokrewnych związków w obrębie tej samej grupy roślin. Pozostałe znane dziś pochodne proliny: 3-karboksymetylo-4-izopropenyloprolina (33) i 3-karboksymetylo-4-(1-metylo-2-karboksy-heksa-1,3-dienylo)-prolina (34) występują jednak w odległych jednostkach systematycznych.

Wyższy homolog proliny — kwas pipekolinowy (35) szczególnie rozpowszechniony jest w obrębie rodziny *Papilionaceae*, gdzie być może pełni określoną funkcję w metabolizmie azotowym roślin. Oprócz kwasu pipekolinoowego znane są dzisiaj liczne jego pochodne: kwas 5-hydroksypipekolinowy (36), kwas 4-hydroksypipekolinowy (37), kwas 3-hydroksypipekolinowy (38), kwas 4-oksypipekolinowy (39), kwas 4-aminopipekolinowy (40) oraz częściowo nienasycone związki: bajkiaina (kwas 4,5-dehydropiperydino-2-karboksyłowy) (41) i guwacyna (kwas 3,4-dehydropiperydino-3-karboksyłowy) (42). Rozpowszechnienie tych związków ma charakter zdecydowanie przypadkowy; kwasy 3-hydroksypipekolinowy i 4-oksypipekolinowy są składnikami antybiotyków, pozostałe natomiast pochodne kwasu pipekolinoowego wykryte zostały w różnych gatunkach roślin wyższych, niejednokrotnie bardzo odległych systematycznie.

## Iminokwasy cykliczne i ich rozpowszechnienie

	Iminokwas	Rok wykrycia	Występowanie
28	$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{NH} \end{array}$ <p>4-Hydroksyprolina</p>	1954	Santalum album (80), białko tkankowych kultur: Daucus carota i Solanum tuberosum (96)
		1960	Białko błon komórkowych: Acer pseudo-platanus i Phaseolus vulgaris (56)
29	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{NH} \end{array}$ <p>4-Metyloprolina</p>	1952	Malus silvestris (46)
30	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{NH} \end{array}$ <p>4-Metylenoprolina</p>	1962	Eriobotrya japonica (37)
31	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HO} \cdot \text{C} - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{NH} \end{array}$ <p>4-Hydroksy-4-metyloprolina</p>	1954	Malus silvestris (44)
32	$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{NH} \end{array}$ <p>4-Hydroksymetyloprolina</p>	1955	Malus silvestris (104)
33	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{CH} - \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ / \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{NH} \end{array}$ <p>3-Karboksymetylo-4-izopropenyloprolina</p>	1953	Digenea simplex (70)
34	$\begin{array}{c} \text{Et} \cdot \text{CH} = \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} - \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ / \quad   \quad   \\ \text{HOOC} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{NH} \end{array}$ <p>3-Karboksymetylo-4-(1-metylo-2-karboksy-heksa-1,3-dienylo)-prolina</p>	1959	Chondria armata (12)



Tabela 4 (c. d.)

	Iminokwas	Rok wykrycia	Występowanie
35	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH} \cdot \text{COOH} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{NH}  \end{array}  $ <p>Kwas pipekolinowy (kwas piperydyno- -2-karboksylowy)</p>	1952 1953 1954	Phaseolus vulgaris (129), Malus silvestris (46) Trifolium repens (68) Pisum sativum (48)
36	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{HO} \cdot \text{CH} \quad \text{CH}_2 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH} \cdot \text{COOH} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{NH}  \end{array}  $ <p>Kwas 5-hydroksypipekolinowy</p>	1954 1955	Rhapis flabelliformis (113) Baikiaea (38)
37	$  \begin{array}{c}  \text{OH} \\    \\  \text{CH} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH} \cdot \text{COOH} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{NH}  \end{array}  $ <p>Kwas 4-hydroksypipekolinowy</p>	1955 1958 1959	Acacia pentadena (114) Armeria maritima (21) Acacia Willardiana, Lysiloma bahamense (111), Acacia excelsa (11)
38	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH} \cdot \text{OH} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH} \cdot \text{COOH} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{NH}  \end{array}  $ <p>Kwas 3-hydroksypipekolinowy</p>	1958 1959	Antybiotykt — etamycyna (93) Antybiotykt — stafylomycyna (73)
39	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\     \\  \text{C} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH} \cdot \text{COOH} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{NH}  \end{array}  $ <p>Kwas 4-oksopipekolinowy</p>	1959	Antybiotykt — stafylomycyna (106)
40	$  \begin{array}{c}  \text{NH}_2 \\    \\  \text{CH} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH} \cdot \text{COOH} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{NH}  \end{array}  $ <p>Kwas 4-aminopipekolinowy</p>	1961	Strophanthus scanden (91)

	Iminokwas	Rok wykrycia	Występowanie
41	$  \begin{array}{c}  \text{CH} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH} \quad \text{CH}_2 \\    \quad   \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH} \cdot \text{COOH} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{NH}  \end{array}  $ <p>Bajkiaina (kwas 4,5-dehydropiperydino-2-karboksylowy)</p>	1950	Baikiaea plurijuga (54)
42	$  \begin{array}{c}  \text{CH} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH}_2 \quad \text{C} \cdot \text{COOH} \\    \quad   \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{NH}  \end{array}  $ <p>Guwacyna (kwas 3,4-dehydropiperydino-3-karboksylowy)</p>	1961	Areca catechu (50)
43	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH} \cdot \text{COOH} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{NH}  \end{array}  $ <p>Kwas azetydino-2-karboksylowy</p>	1955	Polygonatum officinale (116), Convallaria majalis (20)

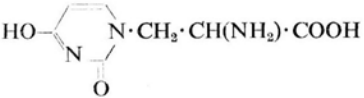
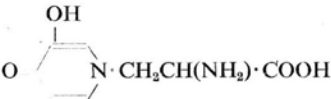

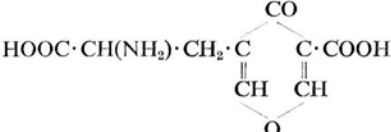
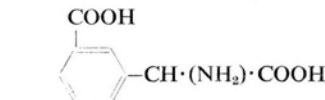
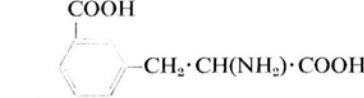
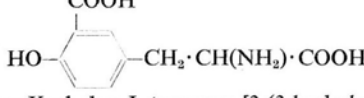
Niższy homolog proliny, kwas azetydino-2-karboksylowy (43) występuje w znacznych ilościach u wielu gatunków rodziny *Liliaceae* oraz w kilku gatunkach z pokrewnej rodziny *Amaryllidaceae*. Jak dotąd, iminokwas ten nie został wykryty w innych grupach roślin. Zmiany stężenia kwasu azetydino-2-karboksylowego w korzeniach i kłączach *Convallaria majalis* wykazują, że związek ten pełni tu funkcję magazynowania azotu (Fowden, 1962).

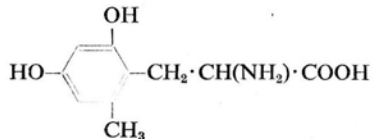
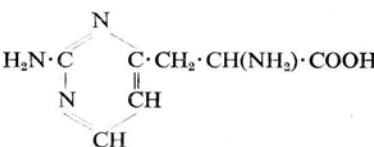
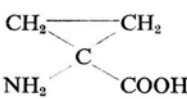
#### V. AMINOKWASY CYKLICZNE (TAB. 5)

Kilka białkowych aminokwasów posiadających benzenowy lub heterocykliczny pierścień związany z  $\beta$ -atomek węgla łańcucha alaniny (fenyloalanina, tyrozyna, tryptofan i histydyna) rozpatrywać można jako pochodne tego aminokwasu. W ostatnich latach wyizolowano z roślin wyższych szereg aminokwasów tego typu, przy czym jak dotąd stwierdzono je wyłącznie w stanie wolnym.

Za pochodną alaniny uważać można wykrytą ostatnio w rodzinie *Mimosaceae* wilardynę (L- $\beta$ -uracyl-3-yloalanina) (44). Związek ten jest szczególnie ciekawy biochemicznie z uwagi na obecność niezwyklej dla aminokwasów reszty uracylowej. Jak dotąd wilardynę stwierdzono w dwóch plemionach *Mimosaceae*: *Acacieae* i *Eumimoseae* (Gmelin, 1961). W obu grupach występuje ona z innym nowym

## Aminokwasy cykliczne i ich rozpowszechnienie

	Aminokwas	Rok wykrycia	Występowanie
44	 <p>Wilardyna (L-β-uracyl-3-ylalanina)</p>	1959 1961	Acacia Willardiana (29) Różne rodzaje i gatunki Mimosaceae (30)
45	 <p>Mimosyna (leucenol)</p>	1936	Mimosa pudica (82)
46	 <p>β-Pyrazol-1-ylalanina</p>	1960	Citrullus vulgaris, Cucurbita pepo, Cucumis melo (71)
47	 <p>Kwas stizolobiowy [β-(3-karboksy-γ-pyron-5-yl)-alanina]</p>	1959	Stizolobium hassjoo (42)
48	 <p>m-Karboksy-L-fenyloglicyna</p>	1959	Iris tingitana (66)
49	 <p>m-Karboksy-L-fenylalanina</p>	1961 1962	Iris tingitana (100) Lunaria annua (57)
50	 <p>m-Karboksy-L-tyrozyna [3-(3-karboksy-4-hydroksyfenilo)-L-alanina]</p>	1962	Reseda odorata (58), Lunaria annua, L. redeviva (57)

	Aminokwas	Rok wykrycia	Występowanie
51	 <p>2,4-Dwuhydroksy-6-metylofenyloalana</p>	1958	<i>Agrostemma githago</i> (92)
52	 <p>Tingitanina = latoryna [<math>\beta</math>-(2-aminopiry-midyno-4-ylo)-alanina]</p>	1961	<i>Lathyrus tingitanus</i> (5, 72) oraz różne gatunki <i>Lathyrus</i> (79)
53	 <p>Kwas 1-aminocyklopropano-1-karbo-ksyowy</p>	1957	<i>Vaccinium vitis-idea</i> (105), <i>Pirus</i> (10)

aminokwasem; u *Acacieae* towarzyszy albizynie (kwas L(-)- $\alpha$ -amino- $\beta$ -ureido-propionowy) (55), która przypuszczalnie jest jej biogenetycznym prekursorem, u *Eumimoseae* występuje razem z kwasem  $\alpha,\beta$ -dwuaminopropionowym (54), który z kolei zbliżony jest strukturalnie do albizyny. Związkiem pokrewnym wilardynie jest również wykryta stosunkowo wcześniej, w rodzinie *Mimosaceae*, mimozyna (leucenol) (45). Wszystkie opisane wyżej nowe aminokwasy uważa się za charakterystyczne dla tej rodziny (Gmelin, 1962).

Na uwagę zasługuje także wykryta niedawno u *Cucurbitaceae*  $\beta$ -pyrazol-1-yloalana (46). Obecny tu pierścień pyrazolowy nie został dotąd stwierdzony w żadnym naturalnie występującym związku, a aminokwas jest jedną z niewielu naturalnych substancji zawierających powiązane atomy azotu. W przypadku  $\beta$ -pyrazol-1-yloalaniny podobnie jak omówionej już wyżej wilardynie łańcuch alaniny wiąże się nie z atomem węgla — co obserwuje się u białkowych aromatycznych aminokwasów — ale z atomem azotu heterocyklicznego pierścienia.

Ciekawym aromatycznym aminokwasem jest również wykryty niedawno u *Stizobolium hassjoo* (*Leguminosae*) kwas stizolobiowy [ang. stizolobic acid;  $\beta$ -(3-karbo-ksy- $\gamma$ -pyron-5-ylo)-alanina] (47) — związek zawierający niespotykany dotąd u aminokwasów pierścień pyronowy.

Charakterystyczne, rzadkie lub nawet niespotykane dotąd w przyrodzie struktury obserwowane u niektórych nowych wolnych aminokwasów dowodzą nieprzewidywanych możliwości syntetycznych roślin. Jak dotąd niewiele jednak wiadomo o pochodzeniu jak i roli tych związków w roślinach.

Do najnowszych zdobyczy w dziedzinie nowych wolnych aminokwasów należy również wykrycie trzech pokrewnych aminokwasów aromatycznych z grupą karboksylową w pozycji meta: m-karboksy-L-fenyloglicyny (48), m-karboksy-L-fenylalaniny (49) i m-karboksy-L-tyrozyny (50). Dwa pierwsze aminokwasy wyizolowane zostały z bulw *Iris tingitana* z rodziny *Iridaceae*, m-karboksytyrozyna natomiast występuje w nasionach *Reseda odorata* z rodziny *Resedaceae* oraz *Lunaria annua* z rodziny *Cruciferae*. Dane te dowodzą szerszego niż sądzono rozpowszechnienia związków aromatycznych z grupą karboksylową w pozycji meta.

Inne znane obecnie aminokwasy aromatyczne to: 2,4-dwuhydroksy-6-metylofenylalanina (51), tingitanina [latoryna,  $\beta$ -(2-aminopirymidyno-4-ylo)-alanina] (52) oraz kwas 1-aminocyklopropano-1-karboksylowy (53) — jedyny cykliczny aminokwas o trzywęglowym pierścieniu.

Szczegółowe badania przeprowadzone nad rolą tingitaniny w metabolizmie azotowym lędźwianu afrykańskiego (Przybylska, 1962a, 1962b, 1963 \*) wykazały, iż jest to jedna z głównych form magazynowania azotu w nasionach oraz wiązania wolnego amoniaku w etiolowanych roślinach tego gatunku.

#### VI. AMINOKWASY ZASADOWE I ICH POCHODNE (TAB. 6)

Dwa aminokwasy tej grupy występujące w rodzinie *Mimosaceae*: kwas  $\alpha,\beta$ -dwuaminopropionowy (54) i kwas L(-)- $\alpha$ -amino- $\beta$ -ureidopropionowy (albizyna) (55) wspomniane były już powyżej z uwagi na ich ewentualne biogenetyczne powiązania z aromatycznym aminokwasem wilardyną.

Szereg nowych zasadowych aminokwasów zdaje się spełniać rolę magazynowania azotu w roślinach, co wiąże się z dużym udziałem azotu w ich cząsteczkach. Wymienić tu należy kwas  $\alpha,\gamma$ -dwuaminomasłowy (56) występujący w bardzo dużych ilościach w nasionach dwóch gatunków lędźwianu: *Lathyrus latifolius* i *L. silvester*. Ten silnie toksyczny aminokwas — jak wspomniano już wyżej — stoi przypuszczalnie w bliskim biogenetycznym związku z  $\beta$ -cjanoalaniną. O szerszym rozpowszechnieniu kwasu  $\alpha,\gamma$ -dwuaminomasłowego świadczy wykrycie go w odległej systematycznie rodzinie *Liliaceae* oraz występowanie bliskiej jego pochodnej, kwasu N-acetylodwuaminomasłowego (57) w rodzinie *Euphorbiaceae*.

Rolę magazynu azotowego zdecydowanie odgrywa  $\delta$ -acetyloornityna (58) gromadząca się w wegetatywnych organach spichrzowych różnych rodzajów i gatunków *Papaveraceae* (Reuter, 1957c).

Na podkreślenie zasługuje również rola cytruliny (59) w roślinach. W rodzinie *Betulaceae* aminokwas ten pełni funkcję magazynowania i transportu azotu (Reuter,

\*) Badania nieopublikowane, w przygotowaniu do druku.

## Aminokwasy zasadowe i ich pochodne

	Aminokwas	Rok wykrycia	Występowanie
54	$\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ Kwas $\alpha, \beta$ -dwuaminopropionowy	1959	Mimosa palmeri (35)
55	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ Albizyna [kwas L(-)- $\alpha$ -amino- $\beta$ -ureido- propionowy]	1958 1959	Albizia julibrissin i inne rodzaje i ga- tunki Mimosaceae (34) Enterolobium cyclocarpum i inne rodzaje i gatunki Mimosaceae (35)
56	$\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ Kwas $\alpha, \gamma$ -dwuaminomasłowy	1958 1961	Polygonatum multiflorum (25) Lathyrus latifolius, L. silvester (83)
57	$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ $\begin{array}{c}   \qquad \qquad   \\ \text{NH} \qquad \text{NH} \\ \hline \text{H, COCH}_3 \end{array}$ Kwas N-acetylodwuaminomasłowy	1962	Euphorbia pulcherima (60)
58	$(\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ $\delta$ -Acetyloornityna	1937 1955 1957 1958	Corydalis ochotensis (61) Corydalis bulbosa, Asplenium nidus (115) Różne rodzaje i gatunki Papaveraceae (87) Brachypodium sylvaticum i inne rodzaje i gatunki Gramineae (22)
59	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ Cytrulina	1930 1957	Citrullus vulgaris (120) Różne rodzaje i gatunki Betulaceae i Juglandaceae, Freesia refracta, Gal- tonia candicans, Polypodium aureum (87), Triticum, Hordeum (52), Nico- tiana rustica (90), Nostoc musco- rum (59)
60	$\begin{array}{c} \text{HN} \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$ Kwas $\gamma$ -guanidynomasłowy	1955 1957	Enteromorpha intestinalis (69) Cucumis melo, Phoenix dactylifera, Fra- garia chiloensis i inne gatunki z róż- nych rodzin (49)
61	$\begin{array}{c} \text{HN} \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$ Kanawanina	1929 1939—1961	Canavalia ensiformis, C. lineata (55) Liczne rodzaje i gatunki Papilionaceae (3, 4, 13, 18, 78, 102, 103)
62	$\begin{array}{c} \text{HN} \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$ Homoarginina	1962	36 gatunków Lathyrus (6)

1957a, 1957b), a jak wynika z badań Miettinen i Virtanen (1953) możliwe jest, że bierze także udział w reakcjach transaminacji.

Pozostałe trzy związki tej grupy wykazujące obecność grupy guanidynowej to kwas  $\gamma$ -guanidynomasłowy (60), kanawanina (61) i homoarginina (62). Dwa ostatnie występują w obrębie rodziny *Papilionaceae*, przy czym kanawanina jest związkiem szeroko rozpowszechnionym w tej rodzinie, homoarginina natomiast dotychczas wykryta została jedynie w obrębie rodzaju *Lathyrus*.

Szczegółowe badania przeprowadzone nad rolą kanawaniny w metabolizmie azotowym niektórych roślin motylkowych wykazały, iż związek ten magazynując i transportując azot oraz wiążąc toksyczny dla roślin amoniak przejmując w pewnym zakresie rolę pospolitych amidów kwasowych (Tschiersch, 1959).

Homoarginina wykryta została w nasionach 36 gatunków lędźwianu (Bell, 1962). U wielu gatunków związek ten występuje obok innych nowych aminokwasów, z których znaczna część nie jest jeszcze zidentyfikowana. W nasionach tych gatunków, u których nie stwierdzono homoargininy występują inne, charakterystyczne, nowe wolne aminokwasy: tingitanina (latoryna), kwas  $\alpha, \gamma$ -dwuaminomasłowy, względnie niezidentyfikowane jeszcze związki o charakterze aminokwasów. Nagromadzenie tak dużej ilości nietypowych aminokwasów sugeruje, że w obrębie rodzaju *Lathyrus* wystąpiły genetycznie uwarunkowane zmiany aktywności szeregu enzymów włączonych w przemiany związków azotowych. Należy przypuszczać, że gromadzące się w nasionach specyficzne aminokwasy nie są to produkty uboczne bez znaczenia dla metabolizmu roślin. Jak można sądzić — przez analogię z innymi wolnymi aminokwasami nagromadzonymi w nasionach — związki te służą jako magazyn łatwo przyswajalnego azotu w trakcie kiełkowania nasion i wzrostu młodych roślin.

#### VII. AMINOKWASY ZAWIERAJĄCE SIARKE (TAB. 7)

Obok kilku białkowych aminokwasów zawierających siarkę: cystyny, cysteiny i metioniny znana jest obecnie duża grupa siarkowych aminokwasów występujących w stanie wolnym.

Występowanie S-metylo-L-cysteiny (63) u *Papilionaceae* i jej siarkotlenku (64) u *Cruciferae* i *Liliaceae* sugeruje szerokie rozpowszechnienie tych dwóch pokrewnych związków w świecie roślin. Możliwość ta łącznie z wstępnymi danymi odnośnie ich wzajemnego przekształcania (Thompson, Morris, Zacharius, 1956) przemawiają za ciekawą metaboliczną rolą systemu metyllocysteina — siarkotlenek metyllocysteiny.

W obrębie rodziny *Papilionaceae* stwierdzono dwie inne jeszcze pochodne cysteiny:  $\gamma$ -L-glutamyl-S-metylo-L-cysteinę (65) i jej siarkotlenek (66).

Kilka nowych siarkowych aminokwasów wyizolowano ostatnio z *Allium sativum* i *A. cepa*: allinę (siarkotlenek-S-allilo-L-cysteiny) (67) oraz jej pochodne: dwuhydroalliinę (68) i cykloalliinę (69). Ettala i Virtanen (1962) po wprowadzeniu do cebuli (*Allium cepa*) siarczanu znaczonego  $^{35}\text{S}$  stwierdzili znaczną radio-

## Aminokwasy zawierające siarkę i ich rozpowszechnienie

	Aminokwas	Rok wykrycia	Występowanie
63	$\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ S-Metylo-L-cysteina	1956	Phaseolus vulgaris (101)
64	$\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ ↓ O Siarkotlenek-S-metylo-L-cysteiny	1955 1959	Brassica oleracea (99) Allium cepa (117)
65	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot$ $\cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ γ-L-Glutamyl-S-metylo-L-cysteina	1959	Phaseolus vulgaris (127)
66	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot$ $\cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ ↓ O Siarkotlenek-γ-L-glutamyl-S-metylo-L-cysteiny	1957	Faba vulgaris (88)
67	$\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ ↓ O Alliina (siarkotlenek-S-allilo-L-cysteiny)	1947	Allium sativum (98)
68	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ ↓ O Dwuhydroalliina (siarkotlenek-S-n-propylocysteiny)	1959	Allium cepa (117)
69	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH} \quad \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ Cykloalliina	1959	Allium cepa (117)
70	$\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ S-2-Karboksyetylo-L-cysteina	1958	Albizzia julibrissin (34)
71	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot$ $\cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ S-(2-Karboksyizopropyl)-L-cysteina	1960	Albizzia Willardiana (32)
72	$\text{CH}_2 \cdot [\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}]_2$ Kwas djenkolowy	1959	Acacia Willardiana (29)



Tabela 7 (c. d.)

	Aminokwas	Rok wykrycia	Występowanie
73	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{COCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ Kwas N-acetylo-L-djenkolowy	1962	Acacia farnesiana, A. horrida, A. karro, Mimosa acanthocarpa (33)
74	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ Kwas dichrostachynowy [S-(β-hydroksy-β-karboksyetanosulfonylometylo)-L-cysteina]	1962	Dichrostachys glomerata, Neptunia oleacea (31)
75	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{S}^+ \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \right] \text{OH}^-$ Wodorotlenek metylosulfoniowy metioniny	1954	Brassica oleracea (62)

aktywność cykloalliiny — głównego wolnego aminokwasu. Wynik tego doświadczenia sugeruje dużą aktywność metaboliczną cykloalliiny.

Szczególne nagromadzenie nowych siarkowych aminokwasów stwierdzono w obrębie *Mimosaceae* uznając to za charakterystyczną cechę rodziny (Gmelin, 1962). Aminokwasy niestwierdzone dotąd poza tą grupą roślin opisuje się w literaturze jako aminokwasy rodziny *Mimosaceae* (*Mimosaceae* Aminosäuren). Należą do nich: S-2-karboksyetylo-L-cysteina (70), S-(2-karboksyizopropyl)-L-cysteina (71), kwas djenkolowy (72), kwas N-acetylo-L-djenkolowy (73) oraz kwas dichrostachynowy (niem. Dichrostachinsäure) (74).

Kwas N-acetylo-L-djenkolowy jest jednym z niewielu N-acetylopo pochodnych aminokwasów, kwas dichrostachynowy natomiast jest pierwszym, wykrytym dotąd, naturalnie występującym aminokwasem zawierającym grupę sulfonową.

Z pochodnych metioniny wykryto w liściach *Brassica oleracea* wodorotlenek metylosulfoniowy metioniny (75).

Jak dotąd nie ma jeszcze bliższych danych o roli nowych siarkowych aminokwasów w metabolizmie roślin.

#### VIII. INNE NOWE AMINOKWASY (TAB. 8)

Do tej grupy aminokwasów włączono te wszystkie związki, których nie można było zaliczyć do żadnej z poprzednio omawianych grup.

Najszerzej rozpowszechnionym z przedstawionych tu związków jest homoseryna (76) — wyższy homolog seryny. Aminokwas ten występuje na ogół w niewielkich ilościach i często stwierdzany był jedynie na drodze chromatografii bibulowej.

Inne nowe aminokwasy i ich rozpowszechnienie

	Aminokwas	Rok wykrycia	Występowanie
76	$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ Homoseryna	1953 1954	Pisum sativum (64) Różne rodzaje i gatunki (7)
77	$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ $\begin{array}{c}   \\ \text{O} \\   \\ \text{COCH}_3 \end{array}$ O-Acetylohomoseryna	1958	Pisum sativum (39)
78	$\begin{array}{c} (\text{HO})\text{H}_2\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \quad \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ $\gamma$ -Hydroksywalina	1958	Kalanchoe daigremontiana (74)
79	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \quad \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ $\beta$ -Hydroksyleucyna	1958	Składnik antybiotyku produkowanego przez szczep Paecilomyces (53)
80	$\text{HOOC} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ $\begin{array}{c}   \\ \text{NH} \\   \\ \text{HN}=\text{C} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \end{array}$ Kwas argininobursztynowy	1952	Chlorella (121)
81	$\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ $\begin{array}{c}   \\ \text{NH} \\   \\ \text{CH}(\text{COOH}) \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$ Sacharopina (kwas $\omega$ -N-lizynoglutarowy)	1961	Saccharomyces cerevisiae (14)
82	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \quad \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ Kwas $\alpha$ -aminoizomasłowy	1958	Składnik antybiotyku produkowanego przez szczep Paecilomyces (53)

Badania nad metabolizmem azotowym *Pisum sativum* wykazały, że homoseryna, nie występująca w nasionach tej rośliny, pojawia się w dużych ilościach w trakcie kiełkowania nasion i w ciągu pierwszego dnia wzrostu młodych roślin jest dominującym wolnym aminokwasem (Virtanen, Berg i Kari, 1953; Miettinen, 1955). Dane te sugerują, że homoseryna bierze udział w przemianach aminokwasów związanych z przekształcaniem białek nasion w białka tkanek wegetatywnych.

Możliwe jest również, że homoseryna pełni funkcję transportowania azotu do rozwijających się organów na co z kolei wskazuje występowanie jej w strączynach w ciągu całego okresu rozwoju strąków *Pisum sativum* (Hyde, 1954). Podobną rolę spełniać może jej pochodna, O-acetylohomoseryna (77), której znaczne ilości stwierdzono także w strączynach *Pisum sativum* (Grobbelaar i Steward, 1958).

Odnosnie homoseryny na uwagę zasługuje jeszcze fakt wykrycia jej w stanie związanym w jagodach i liściach *Vaccinium vitis idaea* L. oraz w jagodach *Oxycoccus quadripetalus* (Vahätälö i Virtanen, 1957).

Z innych hydroksykwasy do grupy tej zaliczono również  $\gamma$ -hydroksywalinę (78) wykrytą u *Kalanchoe daigremontiana* (Crassulaceae) oraz  $\beta$ -hydroksyleucynę (79) — produkt metabolizmu mikroorganizmów.

Z pozostałych nowych aminokwasów o różnej budowie kwas argininobursztynowy (80) wykryto u *Chlorella*, sacharopinę (ang. saccharopine; kwas  $\omega$ -N-lizynoglutarowy) (81) u drożdży *Saccharomyces cerevisiae*, a kwas  $\alpha$ -aminoizomasłowy (82) znany jest jako składnik antybiotyku produkowanego przez szczep *Paecilomyces*.

Dotychczasowy etap badań nad niebiałkowymi aminokwasami roślin ma charakter wyraźnie wstępny. Pobieżne choćby zapoznanie się z pracami związanymi z tym zagadnieniem pozwala zauważyć, iż jest to dziedzina nauki w początkowym okresie rozwoju. W szeregu prac obok określonych już nowych wolnych aminokwasów opisuje się niezidentyfikowane plamy na chromatogramach nieodpowiadające żadnemu ze znanych aminokwasów. Niektóre z nich mogą reprezentować wykryte w ostatnich latach związki, a tylko brak odpowiednich standardów utrudnia identyfikację. Z pewnością jednak wiele tych zagadkowych plam określonych często jako «x» i «y» przedstawia nieznane nam jeszcze aminokwasy, których wyodrębnienie i określenie struktury będzie przedmiotem prac w najbliższej przyszłości. Nie ulega wątpliwości, że następne lata wzbogacą listę tych związków i trudno przewidzieć, kiedy krzywa obrazująca wykrywanie nowych aminokwasów osiągnie swój szczyt.

Wykrywanie nowych aminokwasów jest wyraźnie przypadkowe i nie może być inaczej. Trudno przewidzieć, jaka grupa roślin będzie stanowić źródło nowych aminokwasów. Dlatego też często wykrywa się je przy okazji innych badań. Z chwilą wykrycia jednego lub kilku nowych, nietypowych aminokwasów w określonej grupie roślin ma się na ogół tendencję przypisywać im pewne znaczenie w taksonomii roślin, a występowanie ich traktować jako cechę charakteryzującą dany gatunek, rodzaj czy rodzinę. Należy tu jednak zachować ostrożność. Dostępne nam dane wskazują na występowanie wielu nowych aminokwasów w bardzo odległych systematycznie jednostkach. Można zatem oczekiwać, że aminokwas, dzisiaj zdający się ograniczać do danego gatunku, jutro zostanie wykryty w odległej rodzinie.

Po wykryciu, wyizolowaniu i określeniu struktury nowego aminokwasu nadchodzi drugi etap badań. O ile w pierwszym okresie główna rola przypada chemikowi, w drugim dochodzi również do głosu fizjolog i genetyk — teraz bada się

biosyntezę nowo wykrytego związku, jego biogenetyczne powiązania oraz rolę w metabolizmie rośliny. Kompleksowość tych badań i bogactwo problemów stwarzają pasjonujący obiekt pracy. O ile drugi etap badań jest o wiele ciekawszy, o tyle też jest znacznie trudniejszy. Z góry można przewidzieć, że w tym okresie postępy nie będą tak błyskawiczne jak we wstępnej fazie, z drugiej jednak strony prace te wyjaśniają wiele problemów z dziedziny biochemii, fizjologii i genetyki.

*Zakład Genetyki Roślin PAN w Poznaniu. Pracownia Biochemiczna*

#### LITERATURA

- 1 Asen S., Thompson J. F., Morris C. J., Irreverre F., 1959, *J. Biol. Chem.* **234**, 343
- 2 Barker H. A., Smyth D. R., Wawszkiewicz E. J., Lee M. N., Wilson R. M., 1958, *Arch. Biochem. Biophys.*, **78**, 468.
- 3 Bell E. A., 1958, *Biochem. J.* **70**, 617.
- 4 Bell E. A., 1960, *Biochem. J.* **75**, 618.
- 5 Bell E. A., 1961, *Biochim. Biophys. Acta*, **47**, 602
- 6 Bell E. A., 1962, *Biochem. J.*, **83**, 225.
- 7 Berg A. M., Kari S., Alfthan M., Virtanen A. I., 1954, *Acta Chem. Scand.* **8**, 358.
- 8 Berg A. M., Virtanen A. I., 1954, *Acta Chem. Scand.* **8**, 1725.
- 9 Biemann K., Lioret C., Asselineau J., Lederer E., Polonsky J., 1960, *Biochim. Biophys. Acta* **40**, 369.
- 10 Burroughs L. F., 1957, *Nature* **179**, 360.
- 11 Clark-Levis J. W., Mortimer P. J., 1959, *Nature* **184**, 1234.
- 12 Daigo K., 1959, *J. Pharm. Soc. Japan* **79**, 353, 356.
- 13 Damodaran M., Narayanan K. G. A., 1939, *Biochem. J.* **33**, 1740.
- 14 Darling S., Larsen P. C., 1961, *Acta Chem. Scand.* **15**, 743.
- 15 Done J., Fowden L., 1952, *Biochem. J.* **51**, 451.
- 16 Engelbrecht L., 1954, *Flora* **142**, 25.
- 17 Ettala T., Virtanen A. I., 1962, *Acta Chem. Scand.* **16**, 2061.
- 18 Fearon W. R., Bell E. A., 1955, *Biochem. J.* **59**, 221.
- 19 Fowden L., 1954, *Ann. Bot.* **18**, 417.
- 20 Fowden L., 1955, *Nature* **176**, 347.
- 21 Fowden L., 1958a, *Biochem. J.* **70**, 629.
- 22 Fowden L., 1958b, *Nature* **182**, 406.
- 23 Fowden L., 1961, *Biochem. J.* **81**, 154.
- 24 Fowden L., 1962, *Endeavour* **21**, 35.
- 25 Fowden L., Bryant M., 1958, *Biochem. J.* **71**, 626.
- 26 Fowden L., Done J., 1953, *Biochem. J.* **55**, 548.
- 27 Fowden L., Steward F. C., 1957a, *Ann. Bot.* **21**, 53.
- 28 Fowden L., Steward F. C., 1957b, *Ann. Bot.* **21**, 69.
- 29 Gmelin R., 1959, *Z. Physiol. Chem.* **316**, 164.
- 30 Gmelin R., 1961, *Acta Chem. Scand.* **15**, 1189.
- 31 Gmelin R., 1962, *Z. Physiol. Chem.* **327**, 186.
- 32 Gmelin R., Hietala P. K., 1960, *Z. Physiol. Chem.* **322**, 278.
- 33 Gmelin R., Kjaer A., Larsen P. O., 1962, *Phytochemistry* **1**, 233.
- 34 Gmelin R., Strauss G., Hasenmaier G., 1958, *Z. Naturforsch.* **13b**, 252.

- 35 Gmelin R., Strauss G., Hasenmaier G., 1959, *Z. Physiol. Chem.* **314**, 28.
- 36 Gray D. O., Fowden L., 1961, *Nature* **189**, 401.
- 37 Gray D. O., Fowden L., 1962, *Nature* **193**, 1285.
- 38 Grobbelaar N., Pollard J. K., Steward F. C., 1955, *Nature* **175**, 703.
- 39 Grobbelaar N., Steward F. C., 1958, *Nature* **182**, 1358.
- 40 Harris G., Tatchell A. R., 1953, *J. Inst. Brewing* **59**, 371.
- 41 Hatanaka S. I., 1962, *Acta Chem. Scand.* **16**, 513.
- 42 Hattori S., Komamine A., 1959, *Nature* **183**, 1116.
- 43 Hochstein F. A., 1959, *J. Org. Chem.* **24**, 679.
- 44 Hulme A. C., 1954, *Nature* **174**, 1055.
- 45 Hulme A. C., Arthington W., 1950, *Nature* **165**, 716.
- 46 Hulme A. C., Arthington W., 1952, *Nature* **170**, 659.
- 47 Hunt E. G., 1951, *Chem. Abstr.* **45**, 9624.
- 48 Hyde T. G., 1954, *Proc. Roy. Soc., Edinburgh* **65B**, 299.
- 49 Irreverre F., Evans R. L., Hayden A. R., Silber R., 1957, *Nature* **180**, 704.
- 50 Jahns E., 1891, *Ber.* **24**, 2615. Cyt. za: Greenstein J. P., and Winitz M., 1961, *Chemistry of the Amino Acids*, New York, London, John Willey and Sons, Inc.
- 51 Kaniuga Z., 1959, *Postępy Biochemii* **V** (3), 335.
- 52 Kasting R., Delwiche C. C., 1957, *Plant Physiol.* **32**, 471.
- 53 Kenner G. W., Sheppard R., C. 1958, *Nature* **181**, 48.
- 54 King F. E., King T. J., Warwick A. J., 1950, *J. Chem. Soc.*, 3590, Cyt. za: Greenstein (patrz poz. 50).
- 55 Kitagawa M., Tomiyama T., 1929, *J. Biochem. Japan* **11**, 265.
- 56 Lamport D. T. A., Northcote D. H., 1960, *Nature* **188**, 665.
- 57 Larsen P. O., 1962, *Acta Chem. Scand.* **16**, 1511.
- 58 Larsen P. O., Kjaer A., 1962, *Acta Chem. Scand.* **16**, 142.
- 59 Linko P., Hansen O. H., Bassham J. A., Calvin M., 1957, *J. Exptl. Botany* **8**, 147.
- 60 Liss I., 1962, *Phytochemistry* **1**, 87.
- 61 Manske R. H. F., 1937, *Canad. J. Res.* **15**, 84.
- 62 McRorie R. A., Sutherland C. L., Lewis M., S., Barton A. D., Clazener R. M., Shive W., 1954, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 115.
- 63 Miettinen J. K., 1955, *Biochemistry of Nitrogen A. II*, **60**, 520 Helsinki, Suomalainen Tiedeakatemia.
- 64 Miettinen J. K., Kari S., Moisio T., Alfthan M., Virtanen A. I., 1953, *Acta Chem. Fenn.* **B. 26**, 26.
- 65 Miettinen J. K., Virtanen A. I., 1953, *Acta Chem. Scand.* **7**, 1243.
- 66 Morris C. J., Thompson J. F., Asen S., Irreverre F., 1959, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 6069.
- 67 Morris C. J., Thompson J. F., Asen S., Irreverre F., 1961, *J. Biol. Chem.* **236**, 1181.
- 68 Morrison R. I., 1953, *Biochem. J.*, **53**, 474.
- 69 Mourgue M., Dokhan R., 1955, *Chem. Abstr.* **49**, 5588. Cyt. za Karrer W., 1958, *Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenprodukten*, Birkhäuser Verlag, Basel u. Stuttgart.
- 70 Murakami S., Takemoto T., Shimuzu Z., 1953, *J. Pharm. Soc. Japan* **73**, 1026.
- 71 Noe F., Fowden L., 1960, *Biochem. J.*, **77**, 543.
- 72 Nowacki E., Przybylska J., 1961, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Biol.* **9**, 279.
- 73 Plieninger H., Leonhäuser S., 1959, *Chem. Ber.* **92**, 1579.
- 74 Pollard J. K., Sondheimer E., Steward F. C., 1958, *Nature* **182**, 1356.
- 75 Przybylska J., 1962a, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Biol.* **10**, 157.
- 76 Przybylska J., 1962b, *Acta Soc. Bot. Polon.* **31**, 471.
- 77 Przybylska J., 1963, *Post. Biochem.* **IX**(1), 105.
- 78 Przybylska J., Nowacki E., 1961, *Genetica Polonica* **2**, 39.
- 79 Przybylska J., Hurich J., 1960, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Biol.* **8**, 505.
- 80 Radhakrishnan A. N., Giri K. V., 1954, *Biochem. J.*, **58**, 57.

- 81 Reed L. J., 1950, *J. Biol. Chem.* **183**, 451
- 82 Renz J., 1936, *Z. Physiol. Chem.*, **244**, 153. Cyt. za: Greenstein (patrz poz. 50).
- 83 Ressler Ch., 1962, *J. Biol. Chem.*, **237**, 733.
- 84 Ressler Ch., Redstone P. A., Erenberg R. H., 1961, *Science* **134**, 188.
- 85 Reuter G., 1957a, *Die Naturwiss.* **44**, 45.
- 86 Reuter G., 1957b, *Flora* **144**, 420.
- 87 Reuter G., 1957c, *Flora* **145**, 326.
- 88 Rinderknecht H., 1957, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1384.
- 89 Sakato Y., 1950, *J. Agric. Chem. Soc. Japan* **18**, 262.
- 90 Scarascia G. T., Scarascia-Venezian M. E., Gievannozi-Sermanni G., 1957, *Ref. Žurnat Chim., Biolog. Chim.* 17806.
- 91 Schenk W., Schütte H. R., 1961, *Naturwiss.* **48**, 223.
- 92 Schneider G., 1958, *Biochem. Z.* **330**, 428.
- 93 Sheehan J. C., Zachau H. G., Lawson W. B., 1958, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 3349.
- 94 Steward F. C., Pollard J. K., 1956, *Plant Physiol.* **31**, ix.
- 95 Steward F. C., Bidwell R. G. S., Yemm E. W., 1956, *Nature* **178**, 734.
- 96 Steward F. C., Thompson J. F., 1954, *Proteins and protein metabolism in plants. The proteins V. II A.* Neurath H., Bailey, New York: Acad. Press.
- 97 Steward F. C., Thompson J. F., Dent C. E., 1949, *Science* **110**, 439.
- 98 Stoll A., Seebeck E., 1947, *Experientia* **3**, 114.
- 99 Syngé R. L. M., Wood J. C., 1955, *Biochem. J.*, **60**, xv.
- 100 Thompson J. F., Morris C. J., Asen S., Irreverre F., 1961, *J. Biol. Chem.* **236**, 1183.
- 101 Thompson J. F., Morris C. J., Zacharius R. M., 1956, *Nature* **178**, 593.
- 102 Tschiersch B., 1959, *Flora* **147**, 405.
- 103 Tschiersch B., 1961, *Flora* **150**, 87.
- 104 Urbach G., 1955, *Nature* **175**, 170.
- 105 Vähätalo M. L., Virtanen A. I., 1957, *Acta Chem. Scand.* **11**, 741.
- 106 Vanderhaeghe H., Parmentier G., 1959, *Symposium on Peptide Antibiotics*, 17-th, Congr. Pure Appl. Chem., s. 56.
- 107 Virtanen A. I., Berg A. M., 1954, *Acta Chem. Scand.* **8**, 1085.
- 108 Virtanen A. I., Berg A. M., 1955, *Acta Chem. Scand.* **9**, 553.
- 109 Virtanen A. I., Berg A. M., Kari S., 1953, *Acta Chem. Scand.* **7**, 1423.
- 110 Virtanen A. I., Ettala T., 1957, *Acta Chem. Scand.* **11**, 182.
- 111 Virtanen A. I., Gmelin R., 1959, *Acta Chem. Scand.* **13** **9**, 1244.
- 112 Virtanen A. I., Hietala P. K., 1955, *Acta Chem. Scand.* 175.
- 113 Virtanen A. I., Kari S., 1954, *Acta Chem. Scand.* **8**, 1290
- 114 Virtanen A. I., Kari S., 1955, *Acta Chem. Scand.* **9**, 170.
- 115 Virtanen A. I., Linko P., 1955a, *Acta Chem. Scand.* **9**, 531.
- 116 Virtanen A. I., Linko P., 1955b, *Acta Chem. Scand.* **9**, 551.
- 117 Virtanen A. I., Matikkala E. J., 1959, *Acta Chem. Scand.* **13**, 1898.
- 118 Virtanen A. I., Saris N. L., 1957, *Acta Chem. Fenn. B.* **30**, 100.
- 119 Virtanen A. I., Uksila E., Matikkala E., 1954, *Acta Chem. Scand.* **8**, 1091.
- 120 Wada M., 1930, *Biochem. Z.*, **224**, 420.
- 121 Walker J. B., 1952, *Proc. Natl. Acad. Sci. US*, **38**, 561.
- 122 Westall R. G., 1950, *Nature* **165**, 717.
- 123 Windsor E., 1951, *J. Biol. Chem.* **192**, 595.
- 124 Wooley D. W., Schaffner G., Braun A. C., 1952, *J. Biol. Chem.* **198**, 807.
- 125 Work E., 1950, *Nature* **165**, 74.
- 126 Zacharius R. M., Cathey H. M., Steward F. C., 1957, *Ann. Bot.* **21**, 193.
- 127 Zacharius R. M., Morris C. J., Thompson J. F., 1959, *Arch. Biochem. Biophys.* **80**, 199.
- 128 Zacharius R. M., Pollard J. K., Steward F. C., 1954, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 1961.
- 129 Zacharius R. M., Thompson J. F., Steward F. C., 1952, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 2949.