

Die Überführung von (Ia) in REICHSTEIN'S «Substanz D» gelang uns durch katalytische Reduktion mit Raney-Nickel in Dioxan. Das primär gewonnene 21-Monoazetat (IIIa) (Schmelzpunkt 235–237°; $[\alpha]_D = +66^\circ$ [in Azeton]) wurde durch Azetylieren in das bekannte Diazetat (IIIb)¹ umgewandelt, welches in unseren Händen bei 218–220° schmolz und die spezifische Drehung von $[\alpha]_D = +78^\circ$ (in Dioxan) zeigte. Die Identität wurde durch Mischprobe mit authentischem Material bewiesen². Andere Produkte, insbesondere das 3 α -Isomere, konnten aus dieser Hydrierung nicht erhalten werden.

ST. KAUFMANN und J. PATAKI

Forschungslaboratorien der Syntex S.A., Laguna Mayrán 413, México 17 D.F., den 7. März 1951.

Summary

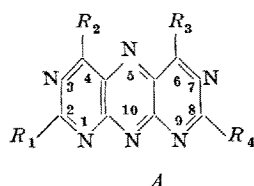
The synthesis of a new 11-oxygenated allopregnane-derivative, Δ^1 -allopregnane-17 α ,21-diol-3,11,20-trione-21-acetate and of REICHSTEIN'S compound D, starting from allopregnane-17 α ,21-diol-3,11,20-trione-21-acetate is reported.

¹ v. EUW und T. REICHSTEIN, *Helv. chim. acta* 25, 988 (1942) und frühere Mitteilungen.

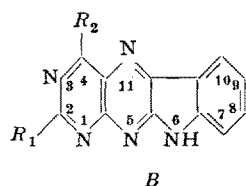
² Für die Ausführung der Mischprobe möchten wir Herrn Prof. Dr. T. REICHSTEIN auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Reaction of *o*-Diaminopyrimidines with Alloxan and Isatin¹

In the course of our studies on the reaction of *o*-diaminopyrimidines with dicarbonyl derivatives we became interested in the condensation of heterocyclic *o*-dicarbonyls in view of the possible interest they may have as vitamin B₉ or folic acid antagonists. A search of the literature did not yield any information on the existence of the following ring structures which we have obtained as the result of the condensation between the *o*-diaminopyrimidines and alloxan, on one hand, and isatin on the other (A and B). We propose the names 7,9-diaza-alloxazine (or pyrimido [4,5-*b*] pteridine) for A and indopterdine (or 6-indolo [2,3-*b*] pteridine) for B.



A
Where $R_1 = \text{NH}_2, \text{HO}, \text{HS}$
 $R_2 = \text{NH}_2, \text{HO}$
 R_3 and $R_4 = \text{HO}$



B
 $R_1 = \text{NH}_2, \text{HO}, \text{HS}$
 $R_2 = \text{NH}_2, \text{HO}$

The syntheses were accomplished by carrying out the condensations in 4 N acetic acid in presence of boric acid or under anhydrous condition and also in the presence of sulfuric acid, because of the possibility of isomer formation.

Results of the microanalysis and degradative work confirmed the structures of the condensates obtained in presence of acetic acid. (Examples of the results of microanalysis are: 2,4,6,8-tetrahydroxy-7,9-aza-allo-

xazine calculated for $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_4$: C: 38.70; H: 1.61; N: 33.87.—Found: C: 39.00; H: 1.86; N: 33.43— and the 2,4-dihydroxy indopterdine calculated for $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C: 53.16; H: 3.32; N: 25.83.—Found: C: 52.93; H: 3.24; N: 25.66. This latter compound was refluxed for six hours in excess of ammonium hydroxide solution and was reanalyzed giving C: 52.98; H: 3.54; N: 25.33.)

The condensation products are colored solids showing no melting point below 300° and are hard to purify, because of their poor solubility in most solvents, particularly those of group A. Some retain one molecule of water even at 170° under high vacuum drying. Their sodium salts are soluble only in boiling water. Their solutions change in color as the pH becomes acidic. They are precipitated from hot solutions of their sodium salts between pH 4–5 when acidified with glacial acetic acid. Their alkaline solutions and dry sodium salts exhibit under ultraviolet an intense blue to bright yellow fluorescence. The absorption spectrum for compounds of structure A show absorption maxima around 390 m μ and 250 m μ whereas those of structure B, around 400 m μ , 350 m μ , and 250 m μ .

The microanalytical work was carried out by Mr. CHARLES W. KOCH, Department of Chemistry, University of California. This work will be reported in detail at some future date.

EMERY M. GAL

Division of Biochemistry, School of Medicine, University of California Berkeley, March 23, 1951.

Résumé

Deux nouveaux corps hétérocycliques à noyaux, 7,9-diaza-alloxazine et indopterdine, étaient obtenus et leurs structures établies.

Sur l'existence, dans la molécule des acides nucléiques, d'une structure secondaire à liaisons labiles

L'hypothèse d'une participation de liaisons labiles telles que des ponts d'hydrogène, à la structure des acides nucléiques, a été avancée il y a quelques années déjà, par GULLAND¹ pour expliquer la brusque chute de la viscosité des acides désoxyribonucléiques en dehors de certaines limites de pH et l'irréversibilité de leur courbe d'électrotitration.

Une étude du coefficient d'extinction de ces substances pour le maximum d'absorption dans l'ultra-violet nous a conduit à une conception analogue. Le coefficient d'extinction des acides désoxyribonucléiques est très nettement inférieur à la valeur calculée en admettant une additivité des absorptions des nucléotides, comme le permettrait une structure polynucléotidique par liens uniquement phosphoesters. Il a été remarqué d'autre part qu'une hydrolyse enzymatique² ou chimique³ ou une «dépolymérisation» thermique³ donnaient lieu à un accroissement de ce coefficient. Ces effets ont été attribués à la chute massive du degré de polymérisation par suite de l'hydrolyse. Soupçonnant plutôt la rupture de liaisons labiles intéressant directement les cycles puriques et pyrimidiques, nous avons soumis des solutions d'acides désoxyribonucléiques (de thymus de veau et de testicules d'Asterias) à des actions plus douces. Une chute progressive du pH, d'abord sans effet sensible,

¹ J. M. GULLAND, Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. 12, 95 (1947).

² K. K. TSUBOI et R. E. STOWELL, Bioch. et biophys. acta 6, 192 (1950).

³ N. S. KURNICK, Arch. Biochem. 29, 41 (1950).

¹ This work was supported by a grant from the National Cancer Institute, U.S. Public Health Service to D. M. GREENBERG.

produit vers pH 3,2 un brusque accroissement du coefficient d'extinction (par atome-gramme de P), accroissement presque immédiat (maximum après quelques minutes) et irréversible. Cette augmentation est de l'ordre de 30 % et conduit à des valeurs du coefficient d'extinction voisines de celles qui correspondraient à l'activité des absorptions des nucléotides.

L'exposition de la solution à des températures croissantes donne lieu à un effet semblable débutant vers 35° et croissant, pour un temps donné, avec la température.

Etant donné la douceur et la faible durée des conditions utilisées, ces résultats ne peuvent être interprétés comme résultant d'une dépolymérisation massive. On peut supposer qu'il s'agit plutôt de la rupture de liaisons labiles, tels que des liens électrovalents ou des ponts d'hydrogène, au niveau même des cycles azotés. Deux faits indépendants peuvent être cités à l'appui de cette hypothèse:

1° L'apparition d'une bande d'absorption autour de 250 m μ lors de l'énolisation de liaisons peptidiques couplés par ponts d'hydrogène, fait observé sur des protéines fibreuses¹.

2° Une chute de l'absorption des bases puriques exposés à l'air en couche mince et attribuée à la formation d'une mosaïque cristalline par formation de liens d'hydrogène entre des molécules de base².

La grande ressemblance de composition en bases des divers acides désoxyribonucléiques suggère l'idée que leur différenciation fonctionnelle pourrait reposer sur des détails de structure. Une structure secondaire résultant de la formation, au sein d'une molécule polynucléotidique, de liaisons labiles du type proposé plus haut, permettrait de concilier une étroite spécialisation des molécules d'acides nucléiques avec l'apparente constance de leur composition.

Ce qui a été dit des acides désoxyribonucléiques paraît applicable aux acides ribonucléiques. Dans ce cas cependant les conditions d'extraction et de purification comportent jusqu'ici l'exposition à des conditions qui rompraient la structure secondaire. C'est peut-être la raison pour laquelle les coefficients d'extinction donnés par la littérature³ sont notablement plus élevés que ceux des acides désoxyribonucléiques.

BRACHET⁴ a attribué les arrêts de développement par hybridation létale ou choc thermique, à une inactivation des granules ribonucléoprotéiques. Le fait que la dénaturation des acides nucléiques commence à des températures voisines de celle où les chocs thermiques arrêtent la morphogenèse pourrait n'être pas due au hasard.

R. THOMAS

Laboratoire de morphologie animale, Université libre de Bruxelles, le 9 février 1951.

Summary

The existence of labile bonds participating in the macromolecular structure and the biological activity of nucleic acids is suggested. Mild conditions (pH 3.2 or heating to 38°C) induce an increase in molecular extinction which might be due to the destruction of such bonds. The critical temperatures are of the same order as those inducing thermal shock responsible for inhibition of embryonic morphogenesis.

¹ O. KRATKY et E. SCHAUENSTEIN, Z. Naturforsch. 5b, 281 (1950).

² R. L. SINSHEIMER, J. R. SCOTT et J. R. LOOFBOUROW, J. biol. Chem. 187, 313 (1950).

³ J. M. GULLAND, Cold Spring Harbor Symp. quant. Biol. 12, 95 (1947).

⁴ J. BRACHET, Pubbl. Staz. Zool. Napoli, suppl. 21, 77 (1949).

Répartition et variations des auxines dans les racines de *Lens culinaris* Medikus

1° Avant-propos

Le problème de la croissance des racines en relation avec les hormones végétales a fait l'objet de travaux relativement récents¹. Mais une interprétation claire des nombreux faits signalés manque encore. L'étude des auxines radiculaires est fort complexe; les quelques publications présentées sur ce sujet offrent tant de contradictions qu'il convenait de reprendre complètement le problème. Le travail qui fait l'objet de cette note est une petite partie d'une vaste étude que j'ai entreprise à propos des auxines des racines de *Lens* (étude de leur répartition, circulation, origine et rôle²). Les résultats auxquels je suis arrivé confirment mes travaux antérieurs³.

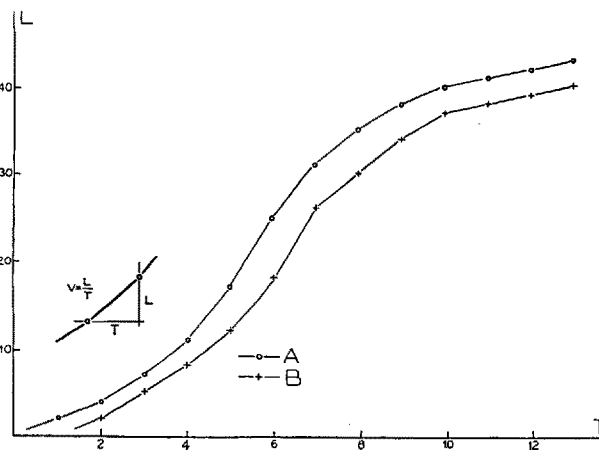


Fig. 1.

L Longueur des racines en mm.

T Durée des essais en jours.

V Vitesse de croissance en mm/24 h.

A Croissance de 50 racines. Germination dès le 1^{er} jour.

B Croissance de 50 racines. Germination dès le 2^e jour.

2° Développement des racines

a) *Racines à l'obscurité*. Lorsqu'on étudie la croissance des racines de *Lens* sur sciure humide (température: 18° ± 1; degré hygrométrique: 75 % ± 5), on constate que le développement est d'abord faible, augmente, puis diminue à nouveau (fig. 1). Traduites en mm/24 h (vitesse), ces variations sont exprimées par une courbe en cloche (fig. 2, A).

b) *Racines à la lumière (radiations ultra-violettes)*. L'action de la lumière varie suivant l'âge de la racine. Ainsi j'ai constaté que des racines de 5 mm irradiées par une lampe de Wood (longueur d'onde 3600 Å ± 50) ont une vitesse de croissance plus faible que les témoins (fig. 2, C), tandis que des racines traitées à 20 mm ont une vitesse de croissance supérieure (fig. 2, B).

¹ A. ALMESTRAND, Physiol. plantarum 2, 4 (1949). – J. BONNER et J. B. KOELFELI, Amer. J. Bot. 26, 557 (1939). – N. A. BROWN et J. F. SUTCLIFFE, J. exp. Bot. 1, 1 (1950). – W. C. COOPER, Bot. Gaz. 99, 599 (1938). – L. DELARGE, Soc. Roy. Sci., Liège 2, 4 (1941). – R. J. GAUTHERET, Thèse (Paris 1935). – A. LEJOUR, Bull. Soc. Roy. Belg. 77, 59 (1945). – F. W. WENT, Amer. J. Bot. 26, 24 (1939).

² P. E. PILET, Mém. Soc. vaud. Sci. nat. 10, no 64 (1951).

³ P. E. PILET, Rev. hort. suisse 10, 278 (1948); Bull. Soc. vaud. Sci. nat. 64, 185 (1949); Rev. hort. suisse 10, 330 (1949); Act. Soc. helv. Sci. nat. 129, 155 (1949); Bull. Soc. vaud. Sci. nat. 64, 433 (1950); Bull. Soc. bot. suisse 60, 5 (1950); Rev. hort. suisse 10, 307 (1950).