

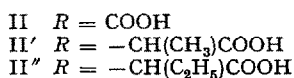
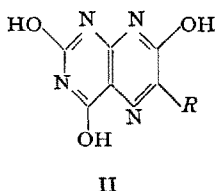
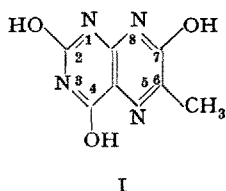
Synthèses des ptérines et une remarque sur la constitution d'une ptérine de *Bombyx mori*

POLONOVSKI et BUSNEL¹ ont nommé fluorescyanine, HÜTTEL et SPREGLING² ichtyoptérine une ptérine isolée des écailles de la carpe. D'après POLONOVSKI, la fluorescyanine est assez répandue dans la nature et elle joue un rôle physiologiquement important.

Nous avons aussi obtenu à l'état cristallisé une ptérine, dont le spectre d'absorption (fig. 1) et une valeur *R_f* coïncident avec ceux de la fluorescyanine, à partir des œufs et des larves fraîchement écloses du *Bombyx mori*³. Tout récemment, TSCHESCHE et KORTE⁴ ont annoncé qu'ils avaient réussi à synthétiser une ptérine, qu'ils considèrent comme identique à l'ichtyoptérine des écailles de la carpe. Nous avons aussi synthétisé la même ptérine, l'acide 4,7-di-oxy-2-amino-ptéridine-6-acétique (X), mais nous avons été conduits à la conclusion que cette ptérine, quoique très semblable, n'est pas tout à fait identique à la ptérine de *Bombyx mori*, voisine de la fluorescyanine.

Donc nous notons ici brièvement nos synthèses des ptérines et notre avis sur la constitution de la ptérine de *Bombyx mori*.

Au début nous avons synthétisé les ptérines (I, II, III, IV) avec la formule moléculaire proche de $C_7H_8O_8N_4$ proposée par HÜTTEL et SPREGLING pour l'ichtyoptérine, mais nous avons trouvé que leurs spectres d'absorption (fig. 2) sont assez différents de celui de la ptérine naturelle.



¹ M. POLONOVSKI, R. G. BUSNEL et M. PESSON, C. r. Acad. Sci. Paris 217, 163 (1943).

² R. HÜTTEL et G. SPREGLING, Ann. Chem. 554, 69 (1943).

³ Y. HIRATA et S. NAWA, C. r. Soc. Biol. 146, 661 (1951).

⁴ R. TSCHESCHE et F. KORTE, Ber. dtsch. chem. Ges. 84, 801 (1951).

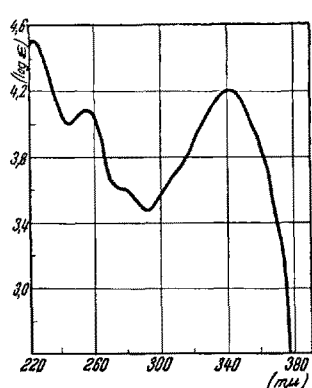


Fig. 1

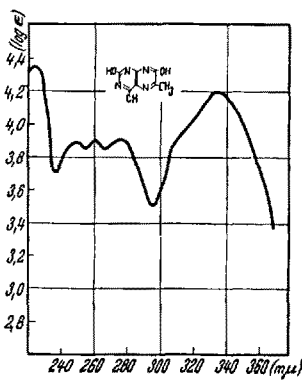


Fig. 2

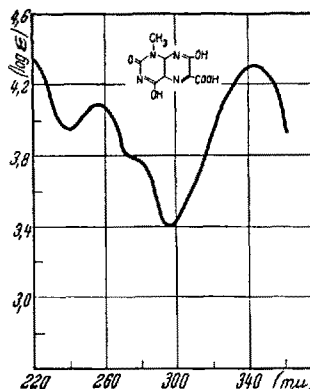


Fig. 3

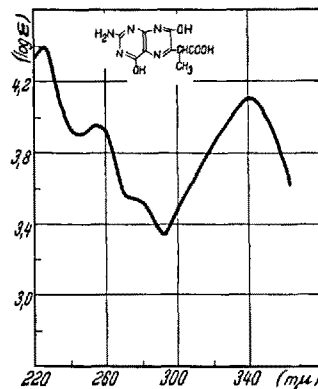
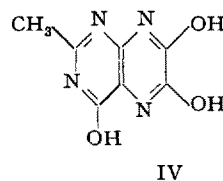
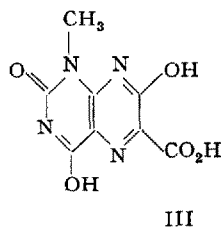


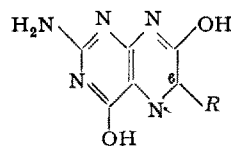
Fig. 4

Spectres d'absorption des ptérines naturelles de *Bombyx mori* et synthétisées.



Depuis lors nous avons synthétisé les dérivés substitués à la position 6 de l'isoxanthoptérine, puisque nous avons trouvé que la ptérine des larves de *Bombyx mori* donne par l'oxydation permanganique l'acide isoxanthoptérine-6-carboxylique (IX), qui se transforme en l'isoxanthoptérine (V) par la décarboxylation.

Voici les ptérines synthétisées:



V $R = H^*$	X $R = -CH_2COOH^{**}$
VI $R = CH_3^*$	XI $R = -CH_2COOCH_3$
VII $R = C_2H_5$	XII $R = -CH(CH_3)COOH^{**}$
VIII $R = n-C_3H_7$	XIII $R = -CH(C_2H_5)COOH$
IX $R = COOH^*$	XIV $R = -CH_2CH_2COOH$
	XV $R = -CH(COOH)CH_2COOH$

* Composés connus.

** Composés synthétisés par nous ainsi que par TSCHESCHE et KORTE.

Dans le tableau, les ptérines synthétisées sont comparées aux ptérines naturelles, la fluorescyanine des écailles de carpe et la ptérine de *Bombyx mori* qui ressemble à la fluorescyanine.

Dans notre dernière communication, nous étions d'avis que la ptérine des œufs de *Bombyx mori* et l'ichtyoptérine des écailles de carpe sont identiques. En effet, leurs spectres d'absorption et leur valeur *R_f* (solvant; butanol:acide acétique:eau 4:1:1) du chromatogramme sur papier sont les mêmes. Cependant nous avons récemment trouvé qu'elles donnent des chromatogrammes sur papier nettement différents avec d'autres solvants (NH_4Cl à 3 % ou acide acétique à 10 %). TSCHESCHE et

	Méthode de synthèse	Spectre d'absorption	Chromatogramme sur papier	
			a	b
Ptérines naturelles				
Carpe <i>Bombyx mori</i>		Identique à la figure 1 Figure 1	0,29 0,25	0,51 0,29
I	<chem>Nc1nc(NC(=O)OCC)c(O)c1</chem> + <chem>CCOC(=O)CC</chem> , hydrolysé par l'alcali	Figure 2. Tout à fait différent de la figure 1	0,24	0,31
II	<chem>Nc1nc(NC(=O)OCC)c(O)c1</chem> + <chem>CCOC(=O)C</chem> , hydrolysé par l'alcali	Tout à fait différent de la figure 1	0,04	
II'	<chem>Nc1nc(NC(=O)OCC)c(O)c1</chem> + <chem>CCOC(=O)CC</chem> , hydrolysé par l'alcali	Tout à fait différent de la figure 1	0,24	0,67
II''	<chem>Nc1nc(NC(=O)OCC)c(O)c1</chem> + <chem>CCOC(=O)CC</chem> , hydrolysé par l'alcali	Tout à fait différent de la figure 1	0,61	0,70
III	<chem>Cc1nc(NC(=O)OCC)c(O)c1</chem> + <chem>CCOC(=O)C</chem> , hydrolysé par l'alcali	Figure 3. Un peu semblable à la figure 1	0,08	
IV	<chem>Cc1nc(NC(=O)OCC)c(O)c1</chem> + <chem>OC(=O)O</chem>	Tout à fait différent de la figure 1		

a Chromatogramme sur papier avec le solvant: butanol, acide acétique, eau; b avec le solvant: solution de NH_4Cl à 3%. Et = C_2H_5 .

KORTE¹ ont donné la formule constitutionnelle (X) pour la fluorescynine des écailles de carpe. Cependant la substance X que nous avons synthétisée n'est pas identique avec la ptérine de *Bombyx mori*. En effet la ptérine de *Bombyx mori* ne peut être décarboxylée et ne peut être estérifiée par le méthanol en courant de gaz chlorhydrique sec, tandis que la ptérine (X) synthétisée se décarboxyle facilement et peut être estérifiée dans les conditions indiquées plus haut. Tous ces faits nous ont conduits à la conclusion que la ptérine des œufs ou des larves de *Bombyx mori* ne sont pas de la constitution X. De plus nous avons trouvé que la ptérine de *Bombyx*

mori est résistante à l'alcali et au chlorure de thionyle, qu'elle est sensible à l'iodure d'hydrogène et qu'elle peut être facilement acétylée. Nous considérons donc maintenant que la ptérine de *Bombyx mori* doit être un dérivé substitué à la position 6 de l'isoxanthoptérine, sans groupement carboxylique.

Ce travail a été exécuté sous la direction de M. le professeur F. EGAMI avec la subvention pour les recherches scientifiques du Ministère de l'Éducation.

Y. HIRATA, S. NAWA, S. MATSUURA et H. KAKIZAWA

Institut de chimie de la Faculté des sciences de l'Université de Nagoya, Japon, le 15 mai 1952.

¹ R. TSCHESCHE et F. KORTE, Ber. dtsch. chem. Ges. **84**, 801 (1951).

	Méthode de synthèse	Spectre d'absorption	Chromatogramme sur papier	
			a	b
V	Décarboxylation de IX	Un peu différent de la figure 1	0,25	0,28
VI	Décarboxylation de X	Identique à la figure 1	0,34	0,24
VII	Décarboxylation de XII	Identique à la figure 1	0,54	0,30
VIII	Décarboxylation de XIII	Identique à la figure 1	0,70	0,34
IX	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{N} \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{Et} \\ \\ \text{CO}-\text{CO}_2\text{Et, hydrolysé par l'alcali} \end{array}$	Identique à la figure 1	0,08	0,37
X	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{N} \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et} \\ \\ \text{CO}-\text{CO}_2\text{Et, hydrolysé par l'alcali} \end{array}$	Identique à la figure 1	0,22	0,55
XI	Estérification de X	Identique à la figure 4	0,47	0,52
XII	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{N} \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et} \\ \\ \text{CO}-\text{CO}_2\text{Et, hydrolysé par l'alcali} \end{array}$	Identique à la figure 4	0,35	0,63
XIII	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{N} \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et} \\ \\ \text{CO}-\text{CO}_2\text{Et, hydrolysé par l'alcali} \end{array}$	Identique à la figure 4	0,73	0,68
XIV	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{N} \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et} \\ \\ \text{CO}-\text{CO}_2\text{Et, hydrolysé par l'alcali ou la} \\ \text{décarboxylation de XV} \end{array}$	Identique à la figure 4	0,23	0,42
XV	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{N} \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{EtO}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et} \\ \\ \text{CO}-\text{CO}_2\text{Et, hydrolysé par l'alcali} \end{array}$	Identique à la figure 4	0,24	0,75

a Chromatogramme sur papier avec le solvant: butanol, acide acétique, eau; b avec le solvant: solution de NH_4Cl à 3%. Et = C_2H_5 .

Summary

A pterin obtained from the larvae of *Bombyx mori* just after hatching is very similar to ichthyopterin, but not quite identical. It may be a derivative substituted at the position 6 of isoxanthopterin, but without carboxyl group.

Submicroscopic Structure of Reticular Tissue Fibres

There are few electron optical pictures of reticular tissue fibres in the recent literature. REED and RUDAL¹

have published pictures from sarcolemma, FERNANDEZ MORAN¹ from neurolemma, and GROSS² from subcutaneous tissue fibres of new-born mice.

This paper deals with some typical cases of reticular tissue of spleen stroma and lymphatic nodules. Before isolation of stroma, the spleen was thoroughly washed with Ringer's solution. Then the pieces were fixed in acetone and sectioned with the freezing microtome. The frozen sections underwent digestion in an alkaline (pH 7-8) pancreatine medium. Time-controls of the grids were made with the phase-contrast and polarized-

¹ H. FERNANDEZ-MORAN, *Exper. Cell. Res.* 1, 309 (1950).

² J. GROSS, *J. Gerontology* 5, 343 (1950).

¹ R. REED and K. M. RUDAL, *Bioch. Biophys. Acta* 2, 19 (1948).