

In order to investigate the mass spectrometric behaviour of peptides containing pyrimidylornithine residue, we synthesized the following compounds:

- N^{α} -Dec- N^{δ} -Pyr-Orn-Leu-Ala-OMe (2)
- N^{α} -Dec- N^{δ} -Pyr-Orn-Leu-Gly-Leu-Ala-OMe (3)
- N^{α} -(Dec-Phe)- N^{δ} -Pyr-Orn-Leu-OMe (4)
- N^{α} -Dec- N^{δ} -Me₂Pyr-Orn-Leu-Ala-OMe (5)
- N^{α} -(Dec-Phe)- N^{δ} -Me₂Pyr-Orn-Leu-OMe (6)
- N^{α} -(Dec-Phe-Phe)- N^{δ} -Me₂Pyr-Orn-OMe (7)

Compounds (2)–(7) were prepared by acylating the free peptides with the N-hydroxysuccinimide ester of decanoic acid in aqueous bicarbonate solution and further condensation of the resultant N^{α} -decanoyleptides with tetraethoxyp propane (acetylacetone) in methanol saturated with dry HCl (10–15 h, 20°). Under such conditions both heterocyclization of the guanidine residue and esterification of the carboxyl group of the peptide take place. In case the condensation cannot be carried out under such conditions owing to the instability of the arginine-containing peptide in acid medium, it can be achieved with the aid of tetraethoxyp propane in the presence of triethylamine, the resultant N^{δ} -pyrimidylornithine containing N^{α} -acylpeptide then being esterified by a suitable reactant (for instance, diazomethane).

In the mass spectra of the N^{δ} -pyrimidylornithine-containing peptides (2)–(7), the amino acid type of fragmentation is usually predominant (see Figure 2, upper). The fact that herein the molecular peak is often among the most prominent bears evidence of the high thermal stability of these peptide derivatives. All the earlier described specificities introduced into the mass spectra by the other amino acid residues are retained in the N^{δ} -pyrimidylornithine-containing peptides. A characteristic feature of all the mass spectra investigated is

the presence of a group of peaks which correspond to the fragments formed in the stepwise breakdown of the N^{δ} -pyrimidylornithine residue (m/e 79, 96, 108, 122, 136, 148, 163). Because of the presence in the N^{δ} -pyrimidylornithine residue of a secondary amino group which under the mass spectrometric conditions can undergo intermolecular methylation, the molecular peaks are ordinarily accompanied by + 14 m.u. satellites, similar to the behaviour of histidine- and tryptophane-containing peptides^{1–3}. All such specificities in the mass spectrometric behaviour of N^{δ} -pyrimidylornithine-containing peptides are manifested also in the respective derivatives of N^{δ} -dimethylpyrimidylornithine.

From the viewpoint of application, it is of particular importance that the mass spectra of the methyl esters of N^{α} -decanoyleptides containing N^{δ} -pyrimidylornithine residues prepared from microquantities of free arginine peptides without purification at any stage of the transformation give mass spectra that in no way differ from those of the analytically pure samples (Figure 2).

Выводы. Показано, что аргинин-содержащие пептиды перед их масс-спектрометрированием следует превращать в соответствующие орнитиновые или пиридилорнитиновые пептиды путем гидразинолиза или гетероциклизации с β -дикарбонильными соединениями.

M. M. SHEMYAKIN, Yu. A. OVCHINNIKOV,
E. I. VINOGRADOVA, M. Yu. FEIGINA,
A. A. KIRYUSHKIN, N. A. ALDANOVA,
Yu. B. ALAKHOV, V. M. LIPKIN
and B. V. ROSINOV

*Institute for Chemistry of Natural Products, USSR
Academy of Sciences, Moscow (USSR),
6th February 1967.*

Étude biochimique des poissons: 1. Variations semestrielles de la teneur en eau et en protéines du tissu musculaire de la truite Arc-en-ciel (*Salmo gairdnerii* Rich.)

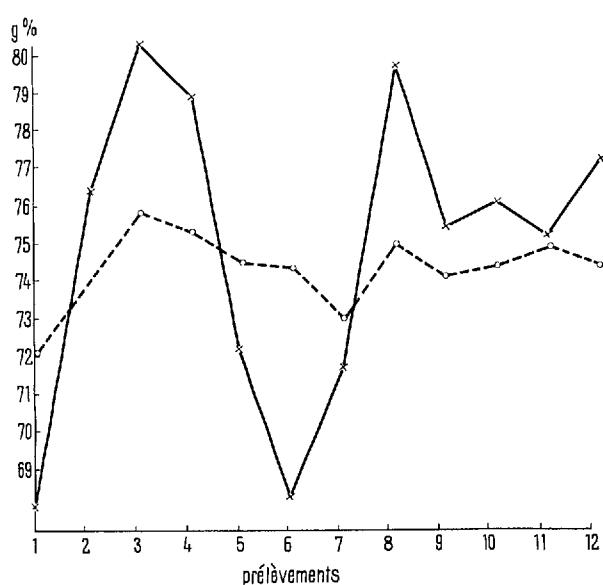
Les conditions écologiques générales ainsi que le phénomène de sexualité jouent un rôle considérable dans la biologie des vertébrés inférieurs. De nombreux auteurs ont signalé l'influence de ces facteurs chez la truite. Ces divers paramètres provoquent des modifications de la composition des tissus de l'animal et en particulier de la masse musculaire.

Nous présentons dans cette note les variations de la teneur en eau et en protéines du muscle dorsal de la truite au cours de la période comprise entre les mois de septembre et de mars, c'est-à-dire, pendant que s'accompagnent les phénomènes de sexualité active.

Nous avons utilisé des truites adultes appartenant à la même souche de reproducteurs et élevées dans des conditions absolument identiques.

La teneur en eau a été évaluée par passage à l'étuve à 50°C jusqu'à poids constant. Les protéines totales ont été dosées par la technique de Parnas et Wagner modifiée par DUMAZERT¹.

La courbe reproduit les variations enregistrées pour les 6 mois considérés (un prélèvement tous les 15 jours).



Variations de la teneur en eau et en protéines totales du muscle dorsal de la truite Arc-en-ciel (*Salmo gairdnerii* Rich.). — protéines totales, — o eau.

Les conclusions suivantes peuvent être dégagées:

(1) Il est possible de définir pour chacun des 2 constituants analysés, quatre périodes identiques dans le tracé de la courbe. Les 3 premières périodes présentent des fluctuations relativement importantes. Dans la quatrième, au contraire, on n'enregistre que des modifications de faible amplitude.

(2) Au cours de la première période on note un accroissement des réserves protéiques qui semble lié à un processus de stockage des composés nécessaires à la production des cellules sexuelles.

(3) La deuxième période, qui correspond à la ponte, s'accompagne d'une disparition des réserves protéiques.

(4) Au cours des 2 dernières périodes, on assiste tout d'abord à une récupération importante du stock protéique, cette récupération excessive ayant tendance à se régulariser en fin de cycle.

Ces modifications sont superposables au cycle biologique de l'animal. Chacune des périodes correspond par-

faitement dans le temps au déroulement des différentes étapes du cycle reproductif².

Summary. The authors have noted, during the reproductive cycle of the Rainbow trout (*Salmo gairdnerii* Rich), important variations concerning water and total proteins content. This study shows a great correlation between the biological process and biochemical variations.

J. GRAS, R. REYNAUD, L. GAMOTY,
J. FREY et J. C. HENRY

*Laboratoire de Chimie Biologique et Médicale,
Faculté mixte de Médecine et Pharmacie, 69-Lyon 8^e
(France), 17 juin 1966.*

¹ C. DUMAZERT, Bull. Soc. Chim. biol. 20, 1405 (1938).

² Avec la collaboration technique de Madame Y. GUDEFIN.

Étude biochimique des poissons: 2. Variations semestrielles de la teneur en glycogène, en lipides totaux et en minéraux du tissu musculaire de la truite Arc-en-ciel (*Salmo gairdnerii* Rich)

Dans le cadre d'une étude générale sur le métabolisme du tissu musculaire de la truite Arc-en-ciel d'élevage et sur l'influence des conditions écologiques et du phénomène de reproduction, nous avons envisagé précédemment les variations de la teneur en eau et en protéines totales au cours de la période de Sexualité active.

Nous présentons dans cette note les modifications enregistrées pour le glycogène, les lipides totaux et les composés minéraux.

Le glycogène a été évalué par la technique de MONTGOMERY¹ le dosage étant effectué sur le muscle entier prélevé le plus rapidement possible.

Les lipides totaux ont été dosés par la technique de DELSAL². Les cendres ont été estimées par passage au four à moufle.

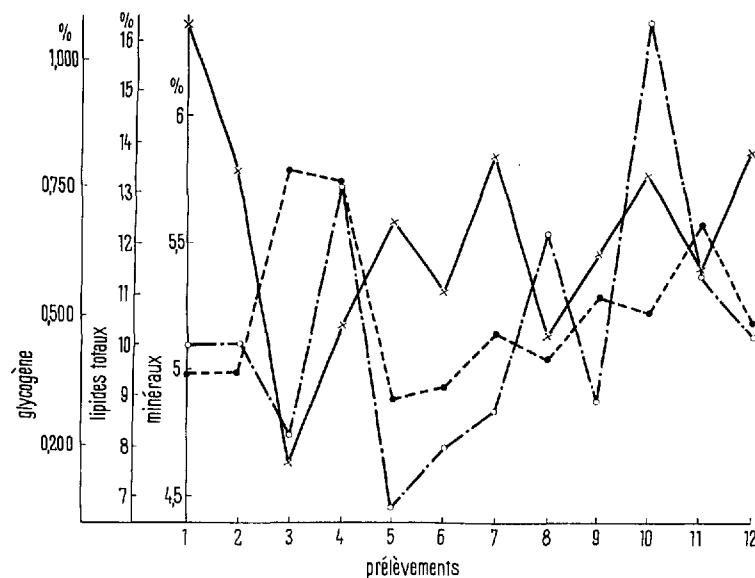
Les résultats obtenus pour la période comprise entre le 28 septembre et le 1^{er} mars (un prélèvement tous les 15 jours) se trouvent représentés sur la courbe. Ils permettent de dégager les différents points suivants:

(1) Quatre périodes peuvent être définies comme pour les protéines totales et la teneur en eau, cependant les variations sont beaucoup plus difficiles à interpréter.

(2) Le glycogène montre tout d'abord une diminution en valeur absolue. Cette diminution peut s'expliquer par une nécessité de synthèse de matières protéiques entraînant une diminution de la teneur en glycogène.

¹ R. MONTGOMERY, Archs Biochem. Biophys. 67, 378 (1957).

² J. L. DELSAL, Bull. Soc. Chim. biol. 26, 99 (1944).



Variations de la teneur en glycogène, lipides totaux et minéraux du muscle dorsal de la truite Arc-en-ciel d'élevage (*Salmo gairdnerii* Rich.) o---o glycogène, x---x lipides totaux, ●----● minéraux.