Sur un nouveau constituant phosphoorganique des hématies

Autor(en): **Posternak, Swigel**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **10 (1928)**

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-742854

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Swigel Posternak. — *Sur un nouveau constituant phosphoorganique des hématies.*

Le diphosphate de l'acide *l*-glycérique, isolé par Greenwald du sang de porc, de chien et d'homme, n'est pas le seul principe phosphoorganique non azoté contenu dans les globules rouges. Indépendamment de Greenwald et par une méthode tout autre, j'ai préparé le même composé, à partir des érythrocytes de cheval, et constaté qu'il y était accompagné de l'éther *monophosphorique* de l'acide *l*-glycérique [2].

Ayant répété ces expériences sur de multiples échantillons de sang de cheval, j'ai reconnu qu'il était possible d'en isoler près de 30 pour cent du phosphore organique, dit acidosoluble, sous forme de sel de baryte saturé répondant à la formule $(C_3 H_4 O_7 P)^2 Ba_3$. Toutefois ce dernier s'est trouvé être un mélange de deux produits: 1° du sel de baryum du monophosphate mentionné ci-dessus et 2° d'un sel de baryte d'un acide *dextrogyre* dont la composition centésimale se distingue fort peu de celle du précédent.

Cet acide dextrogyre réduit nettement la liqueur de Fehling, beaucoup plus fortement après hydrolyse. Il donne une réaction intense de Seliwanoff et, avec la phloroglucine en milieu chlorhydrique à l'ébullition, une coloration rouge virant au rouge vineux après neutralisation par le carbonate de soude.

Ces caractères plaident en faveur d'un acide α cétonique et le choix, étant donné sa composition, n'est guère possible qu'entre un monophosphate oxypyruvique et un diphosphate α cétotrioxyadipique. Le premier de ces éthers, ne contenant pas de carbone asymétrique [3], ne saurait être optiquement actif. J'attribue donc au nouveau principe phosphoorganique la constitution

$$\begin{array}{ccccccccc} HOOC & . & CHO & . & CHOH & . & CHO & . & CO \;.\; COOH \\ & & | & & & & | & & \\ & & PO\,(OH)^2 & & & & PO\,(OH)^2 & & \end{array}$$

la position exacte des phosphoryles restant encore à déterminer.

[1] J. of Biolog. Ch., **63**, p. 339 (1925).
[2] C. R. Soc. Phys. de Genève, **43**, séance du 18 février 1926, p. 13.
[3] J. H. Aberson, Z. physik. Ch., **31**, p. 17 (1899).

Voici brièvement la méthode dont je me sers pour la séparation de ces corps.

J'opère sur 25 l de sang de cheval à la fois. On le verse lentement dans une marmite, contenant 75 l de sérum physiologique maintenu à l'ébullition, et on acidifie légèrement le mélange au moyen de l'acide acétique, dans le but de coaguler complètement les protides. On filtre et exprime à la presse le coagulum. Le filtrat clair, neutralisé par NH_4OH, est précipité par l'acétate de plomb; le précipité plombique, lavé et essoré, pèse de 250 à 280 gr et contient de 2 à 2,5 gr P en combinaison organique, ainsi que des phosphates minéraux. Ces derniers sont enlevés par un traitement avec un excès de carbonate de soude qui transforme les phosphates organiques de plomb en sels de soude solubles et laisse le phosphate de plomb intact; on le sépare, ensemble avec le carbonate de plomb formé, par filtration. La solution filtrée est diluée de 10 l d'eau, neutralisée par l'acide nitrique et précipitée par l'acétate de baryum qui entraîne quantitativement le diphosphate de l'acide *l*-glycérique présent et une partie des autres composés phosphorés. Environ 30 pour cent du P total organique restent en solution; on les isole, en passant par le sel de plomb, sous forme de sels de baryum.

La séparation du diphosphate de l'acide α cétotrioxyadipique du monophosphate *l*-glycérique est basée sur la faculté des éthers polyphosphoriques à l'état libre de précipiter par le chlorure ferrique; leurs sels de fer insolubles, traités par une solution de soude caustique à froid, passent à l'état de sels de soude solubles. Par suite des phénomènes d'adhésion, la séparation est loin d'être parfaite et nos préparations de l'acide cétonique contenaient toujours une certaine quantité de monophosphate lévogyre.

La rotation spécifique la plus forte observée avec le diphosphate de l'acide α cétotrioxyadipique était de $+ 8°,88$ et, après neutralisation avec NH_4OH, de $+ 15°,04$[1].

[1] L'augmentation de la rotation spécifique après neutralisation semble être une propriété générale des éthers polyphosphoriques. Je l'ai observé pour le diphosphate de l'acide *l*-glycérique fraîchement préparé ($\alpha_D^{14} = - 3°,59$, après neutralisation $- 5°,69$), avec Théodore

Sauf une certaine solubilité dans l'eau des sels alcalino-terreux saturés, les propriétés du diphosphate α cétotrioxyadipique et de ses sels ressemblent à celles du diphosphate *l*-glycérique, décrit précédemment[1]. Il est à noter que ces deux éthers diphosphoriques sont très résistants à l'action des alcalis en solution normale; même à la t° d'ébullition, il n'y a pas la moindre minéralisation de l'acide phosphorique.

L'hydrolyse complète d'une solution de l'acide libre demande une chauffe de 100 h environ au réfrigérant à reflux et de 6 à 7 h, à 125-130°, à l'autoclave. Déjà au bout de deux heures, la rotation à droite disparaît par suite de la racémisation de l'acide cétonique. De la liqueur d'hydrolyse, l'acide α cétotrioxyadipique partiellement altéré se laisse extraire par l'éther dans un appareil à épuisement continu. Après la distillation de l'éther, on l'obtient à l'état de sirop très acide, réduisant fortement la liqueur de Fehling et donnant déjà à froid, à l'instar de quelques acides α cétoniques, des précipités blanchâtres avec la phloroglucine et l'orcine.

Le diphosphate α cétotrioxyadipique, entrevu par Lawaczek[2] et par Kay et Robison[3], est certainement en relation avec l'acide hexose-diphosphorique et représente peut-être un stade intermédiaire au cours de l'élaboration de l'acide lactique dans le muscle et d'autres tissus.

Posternak pour le tétraphosphate actif d'inosite [Comptes Rendus, **186**, p. 261 (1928)], pour les lactotyrines [*Ibidem*, **184**, p. 306 (1927); **186**, p. 1762 (1928)]. Par contre, les éthers monophosphoriques ne changent pas sensiblement leur rotation après neutralisation ou la diminuent. Le monophosphate de l'acide *l*-glycérique, par exemple, préparé par hydrolyse partielle du diphosphate donne dans les deux cas $\alpha_D^{17} = -9°$ environ. De même l'acide hexose-phosphorique de Neuberg [Bioch. Z., **187**, p. 481 (1927)].

[1] S. Posternak, C. R. Soc. Phys. de Genève, **43**, p. 13 (1926).

[2] Bioch. Z., **145**, p. 351 (1925).

[3] The biochem. J., **18**, p. 755 (1924).