

# L'oxygène fixé au cours de la mélanogénèse. I. Système : tyrosinase, paracrésol, glycocolle

Autor(en): **Chodat, Fernand / Brunschwig, P.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **20 (1938)**

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-742949>

## **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.

Il suffit de tamponner la solution à examiner à environ 7 à l'aide de phosphates pour pouvoir exécuter, selon le schéma indiqué, avec beaucoup de précision le dosage de l'ion  $S_2O_3^{2-}$  (éventuellement avec l'ion  $SO_3^{2-}$ , dont le titrage différentiel à côté de l'ion  $S_2O_3^{2-}$  peut se faire à l'aide de méthodes connues). On peut même réaliser dans cette même opération le dosage global de l'hydrogène sulfuré et du réducteur inconnu: si on opère avec une quantité connue d'iodate, il suffit, après titrage à l'iode des thiosulfates (et sulfites) d'aciduler la solution: l'iode mis en liberté alors indique l'excès d'iode qui n'a pas été consommé au cours de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré et du réducteur inconnu.

*Laboratoire de la Direction des Bains  
de Piestany (Tchécoslovaquie).*

**Fernand Chodat et P. Brunshwig.** — *L'oxygène fixé au cours de la mélanogénèse. I. Système: tyrosinase, paracrésol, glycocolle.*

Le mécanisme biochimique de la mélanogénèse a été principalement étudié *in vitro* au moyen du système tyrosinase-tyrosine. Les résultats généraux de ces études peuvent être résumés de la manière suivante: le ferment tyrosinase produit, en agissant sur la tyrosine en présence d'oxygène, une substance rouge, premier terme visible de cette réaction. La constitution attribuée à ce corps (Raper) serait celle d'une 5-6-quinone de l'acide di-hydro-indol-carboxylique. A cette première étape enzymatique de la mélanogénèse, succède une seconde phase, strictement chimique, au cours de laquelle, la substance rouge « s'autoréduit » et perd du  $CO_2$ ; de nouvelles substances incolores, très oxydables, se constituent; ce sont, suivant les conditions de la réduction, les 5-6-dihydroxyindol et l'acide 5-6-dihydroxyindolcarboxylique, que les chimistes considèrent comme les précurseurs immédiats des mélanines, résultant de leur oxydation. Quelle que soit, en définitive, la structure exacte du corps rouge, il appert qu'il s'agit d'une substance contenant de l'azote et qui s'est enrichie en oxygène aux dépens de l'atmosphère.

La synthèse enzymatique du pigment bleu nommé « crésol-azur » (R. Chodat) constitue un cas particulier de la mélanogénèse. Cette matière colorante s'obtient en faisant agir de la tyrosinase sur du paracrésol et du glyocolle en présence d'oxygène. Au cours d'une première phase enzymatique de la réaction, apparaît une substance rouge, semblable pour ce qui est de la couleur au corps formé à partir de la tyrosine. Au cours d'une seconde phase, non enzymatique (F. Wyss), la substance rouge se transforme, mieux à l'abri de l'air et en milieu faiblement alcalin, en une substance bleue présentant un dichroïsme rouge marqué. Abandonnée à elle-même, cette dernière substance noircit; cette troisième phase, complète l'analogie de ce processus avec celui de la mélanogénèse à partir de tyrosine. Le pigment bleu obtenu à la seconde phase, peut être extrait par l'alcool amylique; après distillation sous pression réduite, le résidu est repris par de l'alcool éthylique; l'addition d'éther à la solution éthylique détermine la précipitation du crésol-azur sous forme d'une poudre microcristalline bleu foncé; ce précipité est soluble dans l'eau qui se colore en bleu violet avec fluorescence rouge. Rappelons enfin, que la tyrosinase fournit également du crésol-azur à partir de paracrésol à l'air, en présence d'un mélange de carbonate de méthylamine et de formiate d'ammonium en proportions moléculaires.

Les substances rouges formées à partir de la tyrosine d'une part, et du mélange glyocolle-paracrésol d'autre part, doivent avoir des constitutions analogues.

C'est à la mesure de la quantité d'oxygène captée au cours de la première phase de la synthèse du crésol-azur que nous consacrons la présente note.

L'auge d'un manomètre de Warburg contient le mélange expérimental suivant: 1 cc de solution paracrésol 0,04 % (= M/270) + 1 cc de solution glyocolle 0,15 % (= M/50) + 1 cc de solution tyrosinase purifiée de pomme de terre 0,5 %. Ces solutions sont faites au moyen d'un mélange tampon de phosphates à pH : 7.

Remarquons tout d'abord que cette méthode nouvelle (manométrique) d'enregistrer l'activité de la tyrosinase, nous

a obligé à modifier considérablement les proportions de paracrésol et de glyocolle adoptées dans les synthèses antérieures du crésol-azur. Le rapport moléculaire, 4 paracrésol pour 1 glyocolle est passé à 1 pour 5; la concentration du paracrésol est en outre tombée de 0,4 % à 0,04 %. Ces nouvelles proportions nous ont permis de mesurer la totalité de la phase d'oxydation catalysée par la tyrosinase.

Les témoins constitués furent: 1<sup>o</sup> tyrosinase seule (pas de captation d'oxygène); 2<sup>o</sup> tyrosinase + glyocolle (pas de captation d'oxygène); 3<sup>o</sup> tyrosinase + paracrésol (captation d'oxygène). On sait qu'en présence de tyrosinase, une solution de paracrésol agitée à l'air brunit rapidement; le produit formé est une substance brun-roux qui n'évolue jamais vers la couleur rouge et ne conduit pas à la formation de mélanines. Ce corps est théoriquement dépourvu d'azote à moins que des traces d'acides aminés, issues du ferment s'y soient jointes <sup>1</sup>.

Voici la première constatation révélée par nos mesures: les quantités d'oxygène fixées par le mélange ferment + paracrésol et par le mélange ferment + paracrésol + glyocolle, sont les mêmes (température 27°). Au bout d'un certain temps, qui varie avec l'intensité du ferment, la consommation d'oxygène est suspendue dans les manomètres; on assiste donc à la fin de la réaction; à ce moment, les quantités totales d'oxygène utilisé pour la formation du corps brun (sans glyocolle) et du corps rouge (avec glyocolle) sont les mêmes. L'arrêt de la réaction est déterminé, non par l'épuisement du ferment, mais par l'achèvement de l'oxydation du paracrésol présent; si cette quantité est double, la consommation d'oxygène double également.

Ces mesures montrent que l'acide aminé ne joue pas de rôle au point de vue de la *quantité* d'oxygène fixé et que cette dernière dépend en définitive de la seule concentration des phénols oxydables.

La seconde constatation fournie par ces mesures nous apprend

<sup>1</sup> On n'a pas réussi, jusqu'à présent, à préparer une tyrosinase dont on puisse dire avec certitude qu'elle ne comporte aucun peptide détachable. Toutefois, la teneur de ces impuretés issues du ferment doit être très faible.

que chaque molécule de paracrésol fixe un peu moins de trois atomes d'oxygène; ce chiffre, inférieur à trois, s'explique par le fait que nous avons systématiquement manqué l'enregistrement au début de la mesure; une amélioration technique de nos auges nous permettra de combler plus tard cette lacune.

Il est intéressant de constater que la quantité d'oxygène fixé par le corps rouge du système crésol-azur, concorde avec la quantité mesurée pour le corps rouge de la tyrosine par Robinson et McCance: 3 atomes.

La troisième constatation est relative à la cinétique de cette oxydation catalysée par la tyrosinase. Dans le système où il y a de l'acide aminé (glycocolle) l'oxydation est beaucoup plus rapide; le corps rouge en voie de formation emmagasine beaucoup plus rapidement son oxygène que le corps brun formé sans acide aminé. Le mécanisme de cette accélération reste à étudier.

*Laboratoire de Microbiologie et Fermentation.  
Institut de Botanique générale. Université de  
Genève.*

**E. Moles.** — *La méthode des densités limites et sa précision actuelle. Résultats nouveaux.*

L'auteur expose les perfectionnements techniques qu'il a apportés à la méthode des densités limites et qui lui ont permis d'obtenir des valeurs très précises pour les poids atomiques du carbone, de l'azote et du fluor. (Le texte de cette communication a paru *in extenso* dans les « Archives des sciences physiques et naturelles ».)

*Séance administrative.*

Le Prix de Candolle, décerné par la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève, est attribué à M. Roger Heim, du laboratoire de cryptogamie du Museum d'histoire naturelle à Paris, pour son mémoire intitulé: « Les lactario-russulées du domaine oriental de Madagascar ».