

Sur les propriétés optiques de l'hypéricine : spectres d'absorption et de fluorescence : Comparaison avec l'oxypénicilliopsine et quelques autres pigments

Autor(en): **Dhéré, CHarles**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Boissiera : mémoires de botanique systématique**

Band (Jahr): **7 (1943)**

PDF erstellt am: **25.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-895666>

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.

Sur les propriétés optiques de l'hypéricine :
spectres d'absorption et de fluorescence.

Comparaison avec
l'oxypénicilliopsine et quelques autres pigments

par

Charles DHÉRE

Correspondant de l'Académie de médecine de Paris

(Manuscrit reçu le 4 janvier 1943)

Quand, avec un solvant organique convenable, on extrait les pigments contenus dans les pétales, soigneusement isolés, de l'*Hypericum perforatum*, on obtient une liqueur rouge à forte fluorescence d'un rouge orangé. Le pigment principal, qui confère la fluorescence rouge (en l'absence de chlorophylle), a été appelé par CERNY ¹ (1911) *hypéricine* (Hypericumrot de BUCHNER ²). Les caractères optiques si curieux des liqueurs d'hypéricine — rouge sang par transmission et présentant un jeu de lumière dû à la fluorescence lorsqu'elles sont exposées aux rayons solaires incidents — sont bien faits pour attirer l'attention et frapper l'imagination. On pourrait expliquer ainsi, dans une certaine mesure, l'emploi fort

¹ CERNY, C. *Über das Hypericin (Hypericumrot)* in *Zeitschr. f. physiol. Chem.* LXXIII, 371 (1911).

² BUCHNER, A. *Über das Hypericum perforatum* in *BUCHNER'S Repert. f. Pharm.* XXIV, 217 (1830).

ancien des extraits d'*Hypericum* (*Oleum Hyperici*, etc.) non seulement comme vulnéraire, mais encore pour conjurer les démons (d'où le nom de « chasse-diable » donné jadis au millepertuis). L'action photodynamique, imputable à la fluorescence, présente une réelle importance en pathologie comparée et a été bien étudiée à une époque récente ¹.

Il résulte des recherches très étendues de KOZNIIEWSKI ² (1913) que toutes les espèces appartenant au genre *Hypericum* contiennent de l'hypéricine. D'après WIELER ³, ce pigment est répandu dans toute la plante. Comme nous l'avons dit, il n'y a pas que de l'hypéricine dans les pétales jaunes. WIELER constatait, dès 1880, qu'en agitant cet extrait alcoolique avec du benzène, celui-ci se colore en jaune et ne présente qu'une bande d'absorption dans le violet.

Jusqu'à ces derniers temps, on ignorait la nature chimique de l'hypéricine ainsi que celle d'un pigment aussi différent d'origine que semblable par ses propriétés optiques, pigment dénommé à tort « mycoporphyrine » par REINKE ⁴, qui l'avait obtenu à partir du *Penicillioopsis clavariaeformis*. De ce dernier pigment, REINKE a dit (sans faire allusion à l'hypéricine) :

« Ausser dem Chlorophyll besitzt kein anderer bekannter Pflanzenstoff so scharf hervortretende Absorptions maxima

¹ Pour l'utilisation de l'hypéricine en médecine, consulter les travaux de PASTWA * et de DANIEL **. Il y a des analogies avec les effets thérapeutiques de certaines porphyrines, en tant que dus à leur fluorescence.

² KOZNIIEWSKI, T. *Le Pigment spécifique de l'Hypericum* in *Kosmos* XXXVIII, 1385 (1913).

³ WIELER, A. *Über die durchscheinenden und dunklen Punkte auf den Blättern und Stämmen einiger Hypericeen* in *Verhandl. d. Naturhist. Medizin. Vereins zu Heidelberg* IV, 341 (1880).

⁴ REINKE, J. *Der Farbstoff der Penicillioopsis clavariaeformis* Solms in *Ann. du Jardin de Botanique de Buitenzorg* VI, 73 (1887).

* PASTWA, H. *L'Hypericum dans le traitement des maladies de peau* in *Medycyna* (Revue polonaise, Varsovie) 314 (1937).

** DANIEL, K. *Extractum Hyperici bei Verstimmungs- und Erregungszuständen schwachsinniger Kinder* in *Psychiatr.-neurolog. Wochenschr.* XLII, 111 (1940).

wie dieser, und auch die Stärke des Fluoreszenzlichts erinnert an das Chlorophyll und das Phycorerythrin ». HANS FISCHER¹, qui, en 1930, avait comparé les spectres d'absorption de ces deux pigments dans les conditions d'exactitude les plus rigoureuses, s'est arrêté à la conclusion suivante : « Bei der Projektion der Spektren übereinander war keinerlei Unterschied zu erkennen, so dass es wohl sehr wahrscheinlich ist, dass der Pilzfarbstoff Mykoporphyrin mit dem Johanniskraut-Farbstoff Hyperizin identisch ist ».

Il y a quelques années, — alors que la constitution chimique d'un grand nombre de pigments végétaux (en dehors de la chlorophylle et des autres pigments tétrapyrroliques) avait été élucidée, grâce notamment aux magnifiques recherches de WILLSTÄTTER et de KARRER, — il y avait quelque chose d'irritant à ce que l'on ignorât encore complètement la constitution de l'hypéricine et de la « mycoporphyrine ». En 1933, à l'occasion d'une étude des spectres de fluorescence de ces deux pigments, je pris conscience de cette lacune regrettable². HANS FISCHER, dont les admirables travaux sur les porphyrines sont si connus, avait définitivement prouvé, par l'examen de quelques réactions, que la mycoporphyrine de REINKE ne peut être une porphyrine (l'absence d'azote dans la molécule, reconnue bien antérieurement, était déjà significative à ce point de vue). Par la suite, j'en vins à me demander (sans, d'ailleurs, en avoir alors aucune preuve) si la mycoporphyrine et l'hypéricine ne pourraient pas avoir quelque rapport de constitution avec les nombreux pigments anthraquinoniques d'origine microbienne parfaitement étudiés par H. RAISTRICK. Je me permis donc, en 1936,

¹ FISCHER, H. und HESS, O. in *Zeitschr. f. physiol. Chem.* CLXXXVII, 136 (1930).

² Dans le t. III du *Handbuch der Pflanzenanalyse* de G. KLEIN, 1455 (1932), on lit simplement : « *Hypericumrot*. In den Blüten von *Hypericum* befindet sich neben einem gelben (Quercetin?) ein roter Farbstoff von der Zusammensetzung $C^{16} H^{10} O^5$, der ein dunkelrotes krystallinisches Pulver bildet ».

d'attirer l'attention de M. le professeur RAISTRICK sur la question. Il fit le meilleur accueil à ma suggestion d'entreprendre l'étude chimique de la mycoporphyrine dans son laboratoire de l'Université de LONDRES et voulut bien me tenir au courant des résultats de ses recherches poursuivies avec la collaboration du D^r A. E. OXFORD (lecteur de biochimie). Certaines réactions comparatives portèrent sur l'hypéricine. Le nom d'*oxypenicilliopsine* pour le pigment précédemment appelé mycoporphyrine a été introduit par RAISTRICK qui a découvert, avec OXFORD, qu'il provient d'un pigment à peu près dépourvu de fluorescence : la pénicilliopsine (obtenue cristallisée). BETTY et TRIKOJUS ¹ viennent de constater qu'il existe aussi un précurseur non fluorescent de l'hypéricine. Il se peut donc qu'on soit amené à appeler plus correctement ce dernier pigment : oxyhypéricine.

Quoi qu'il en soit, il est établi, grâce aux recherches publiées depuis 1939 par OXFORD ², par OXFORD et RAISTRICK ³, par BROCKMANN ⁴, par MACKINNEY et PACE ⁵ que ces pigments, provenant de végétaux si éloignés dans la classification, sont très voisins, sans être en réalité identiques (quelques réactions diffèrent nettement), et appartiennent au groupe des polyhydroxy-anthraquinones. BROCKMANN, en 1939, avait considéré que l'hypéricine pourrait être un dérivé

¹ BETTY, R. C. and TRIKOJUS, V. M. *A nonfluorescent precursor of Hypericin in Australian Journ. Sc.* III, 100 (1941).

² OXFORD, A. E. *Penicilliopsin, the Porphyrin-like Pigment of Penicilliopsis clavariaeformis in Chem. and Ind.* LVII, 975 (1938).

³ OXFORD, A. E. and RAISTRICK, H. *Penicilliopsin, the colouring matter of Penicilliopsis clavariaeformis in Biochem. Journ.* XXXIV, 790 (1940).

⁴ BROCKMANN, H., POHL, Fr., MAIER, K. und HASCHAD, M. N. *Über das Hypericin, den photodynamisch wirksamen Farbstoff aus Hypericum perforatum in Naturw.* XXVII, 550 (1939).

BROCKMANN (et collaborateurs). *Über das Hypericin, den photodynamisch wirksamen Farbstoff aus Hypericum perforatum in Liebig's Ann.* DLIII, 1 (1942).

⁵ MACKINNEY, G. and PACE, N. *Hypericin, the Photodynamic Pigment from St. John'swort in Journ. Amer. Chem. Soc.* LXIII, 2570 (1941).

(hexahydroxy) de la mésodianthrone, ce que n'admet pas MACKINNEY (1941). RAISTRICK a dit en 1940 que l'oxypénicilliopsine n'est pas une dianthrone, mais probablement un dérivé de l'hélianthrone ou de la naphtodianthrone. Dans son dernier travail (octobre 1942), BROCKMANN semble admettre qu'il en est de même pour l'hypéricine. La constitution de ces deux pigments est donc maintenant beaucoup mieux connue; elle n'est pourtant pas encore élucidée d'une façon tout à fait définitive ¹.

Le remarquable *spectre d'absorption* de l'hypéricine a été découvert, en 1877, par THOS PALMER ², qui indiqua les positions en longueurs d'onde des trois bandes principales. Plus tard, le spectre fut de nouveau décrit par WOLFF ³ (1895), par CERNY (1911), par KOZNIEWSKI (1913), par JOANNIDÈS ⁴ (1930) et par d'autres auteurs. Les déterminations particulièrement soignées de KOZNIEWSKI, portant sur des solutions alcooliques ou pyridiniques observées sous

¹ Pour MACKINNEY, l'hypéricine est « a partially reduced polyhydroxyhelianthrone ». Il n'est que juste de relever que la première indication de la nature anthraquinonique de ces pigments a été donnée, dès 1937, dans ma Note (avec CASTELLI) * et *uniquement d'après une communication privée* de RAISTRICK et OXFORD (The purple oxidation product exhibits the reactions of a polyhydroxyanthraquinone and mycoporphyrin itself yields 2-methylantracene on distillation with zinc dust). En 1938, paraissait le résumé d'une communication faite par OXFORD. La première communication de BROCKMANN date, croyons-nous, de juillet 1939.

² PALMER, Th. *The various changes caused on the Spectrum by different Vegetable Colouring Matters* in *The monthly Microscop. Journ.* XVII, 225 (1877).

³ WOLFF. *Über Hypericumroth* in *Pharmaceut. Centralhalle* XXXVI, 193 (1895).

⁴ JOANNIDÈS, MÉLAS, Z. *La substance phototoxique de l'Hypericum crispum* in *Arch. Inst. Pasteur hellénique* II, 161 (1928); IDEM II, 339 (1930).

IDEM *La substance phototoxique de l'Hypericum crispum* in *C. R. Soc. de Biol.* 349 (1930).

* DHÉRÉ CH. et CASTELLI, V. *Sur la fluorescence du pigment extrait des cultures du Penicilliopsis clavariaeformis* in *C. R. Soc. de Biol.* CXXVI, 1061 (1937).

diverses épaisseurs, lui ont permis de distinguer six bandes ¹. Nos résultats concordent d'une façon satisfaisante avec les siens et sont valables (avec des écarts vraiment insignifiants) aussi bien pour l'oxypénicilliosine ² que pour l'hypéricine ³.

Voici les positions (axes en $\lambda\lambda$ en $m\mu$) des six bandes, avec une solution dans l'alcool absolu, à la température ordinaire : I λ 591; II λ 577; III λ 547; IV λ 537,5; V λ 509,5; VI λ 478. Pour les intensités (dispersion par un prisme), on a : I > III > II > V = VI > IV.

J'ai vu (avec V. CASTELLI) que la netteté de ces six bandes d'absorption augmente considérablement à très basse température ⁴. On s'en rendra compte immédiatement en comparant, sur la Pl. VI, les spectres portant le N^o 2 des compartiments A et B, le premier photographié à la température ordinaire (+ 18°), le second à la température d'ébullition de l'azote liquide (— 196°). A la température ordinaire, on constate que l'aspect (deux bandes d'absorption principales sur λ 591 et λ 547) est absolument le même pour ces deux pigments (spectres N^{os} 2 et 6 du compartiment A). Ajoutons qu'à — 196°, il apparaît, en plus des six bandes dont on vient de parler, quelques autres fines bandes ⁵.

¹ Sans compter l'absorption dans l'ultraviolet qu'il avait aussi déterminée, question examinée de nouveau, en 1932, par HAUSMANN * et ROSENFELD, puis en 1939 par HASCHAD.**

² Echantillon offert par RAISTRICK et OXFORD. Résultats ultérieurement confirmés en utilisant de l'oxypénicilliosine *cristallisée* obtenue par ces auteurs.

³ Résultats ultérieurement confirmés en utilisant un échantillon d'hypéricine particulièrement pure préparée par MACKINNEY et PACE.

⁴ DHÉRÉ, CH. et CASTELLI, V. *Détermination comparative des spectres d'absorption et de fluorescence de l'oxypénicilliosine et de l'hypéricine à la température ordinaire et à la température d'ébullition de l'azote liquide* in *C. R. Soc. de Biol.* CXXXI, 669 (1939).

⁵ Avec l'hypéricine, ces petites bandes secondaires nous ont semblé moins nettes (et peut-être moins nombreuses) qu'avec l'oxypénicilliosine.

* HAUSMANN, W. und ROSENFELD, P. *Zur Kenntnis des Hypericismus* in *Strahlenther.* VL 125 (1932).

** HASCHAD, M. N. *Über das Hypericin*. Dissertation Göttingen (1939).

Passons à la description du *spectre de fluorescence*. Avant mes recherches, ce spectre, pour l'hypéricine, n'avait été examiné que par WALTHER. Le résultat de cette observation est consigné par WOLFF (1895) dans les termes suivants :

« Nach einer mir freundlichst gemachten brieflichen Mitteilung des Herrn Dr. B. WALTHER, besteht das Spektrum des Fluoreszenzlichtes der Lösung des Hypericumrothes aus zwei durch einen dunklen Abschnitt getrennten Teilen ».

On remarquera qu'aucune détermination en longueurs d'onde n'est donnée par WALTHER. La région spectrale de l'émission par fluorescence n'est même pas indiquée; il est évident, toutefois, qu'il doit s'agir de rayons rouges et orangés. Quant à la division en deux bandes lumineuses, on pourrait très bien supposer qu'elle est artificielle, c'est-à-dire qu'elle proviendrait simplement d'une réabsorption (autoabsorption), la bande d'absorption la plus forte se trouvant précisément dans cette région ¹.

En 1933 ², j'ai fait connaître ce spectre d'une façon beaucoup plus précise. J'ai indiqué qu'il est constitué par trois bandes lumineuses, les intervalles entre ces bandes se trouvant en dehors des bandes d'absorption, ce qui exclut la possibilité d'une structure artificielle. Sur les Pl. VI et VII, on voit les reproductions de plusieurs spectrogrammes, obtenus dans diverses conditions, concernant l'hypéricine et l'oxypénicilliopsine ³. Par refroidissement à très basse

¹ Un phénomène de ce genre intervient à un degré très prononcé quand on observe le spectre de fluorescence de la chlorophylle, de telle sorte qu'il est fort difficile de voir ce spectre sans déformation. C'est un point sur lequel j'ai eu plus d'une fois l'occasion d'attirer l'attention.

² DHÉRÉ, CH. *Sur les spectres de fluorescence de l'hypéricine et de la mycoporphyrine* in *C. R. Acad. des sc. Paris* CXCVII, 948 (1933).

³ Pour tout ce qui concerne la technique de l'étude des spectres de fluorescence, consulter mon livre : *La Fluorescence en Biochimie*, Paris (1937) et mon article publié dans les *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe* II (1939).

température, les bandes deviennent beaucoup plus distinctes; l'éclat de la fluorescence augmente aussi considérablement¹. Voici les données numériques obtenues pour les spectres enregistrés à la température ordinaire ($\lambda\lambda$ en $m\mu$).

Solutions des pigments :		Absorption	Fluorescence		
		Bande I.	Bande I.	Bande II.	Bande III
Dans la <i>pyridine</i>	hypéricine . . .	606-596	657-648	626-619	610-599
	oxypénicilliosine	606-595	659-645	627-616	610-600
Dans <i>l'alcool</i>	hypéricine . . .	597-585	648-635	616-608	600-592
	oxypénicilliosine	595-588	649-635	615-605	599-589

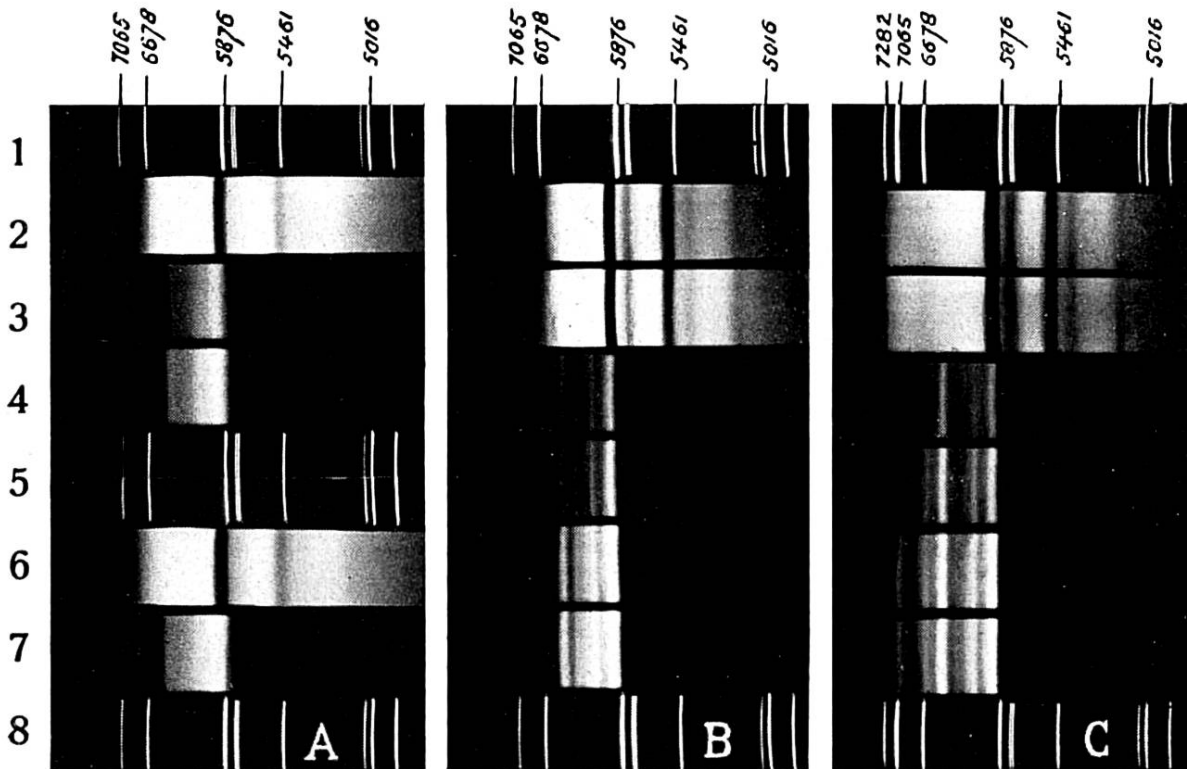
A la température d'ébullition de l'air liquide (-180° environ), les axes des trois bandes principales de fluorescence (solutions alcooliques) sont λ 644, λ 611 et λ 595; ils correspondent à peu près à ceux des bandes déterminées à la température ordinaire. On ne s'attendrait pas, évidemment, à ce que l'effet de cet énorme écart de température fût presque inappréciable pour ce qui est de la position des axes². A vrai dire, la structure est plus complexe aux très basses températures pour les spectres d'émission comme pour les spectres d'absorption. Mais il n'y a pas lieu ici d'entrer dans ces détails³.

L'influence exercée par la nature du solvant offre un réel intérêt. On a vu plus haut les différences dans les positions des bandes, à la température ordinaire, quand on passe des

¹ DHÉRE, CH. et CASTELLI, V. *Sur les spectres de fluorescence de l'oxypénicilliosine (mycoporphyrine) et de l'hypéricine à la température d'ébullition de l'air liquide* in *C. R. Soc. de Biol.* CXXVIII, 815 (1938).

² De l'ensemble de nos déterminations, il résulterait un très léger déplacement (de 1 $m\mu$. environ) vers l'infrarouge à -180° .

³ J'ai eu l'occasion, en 1939, de signaler que les solutions d'hypéricine bien purifiée (MACKINNEY) et d'oxypénicilliosine cristallisées montrent, à -180° , quelques bandes de fluorescence dans le vert, bandes qu'on ne distingue pas à la température ordinaire (Note sur la lanigérine et la strobinine).

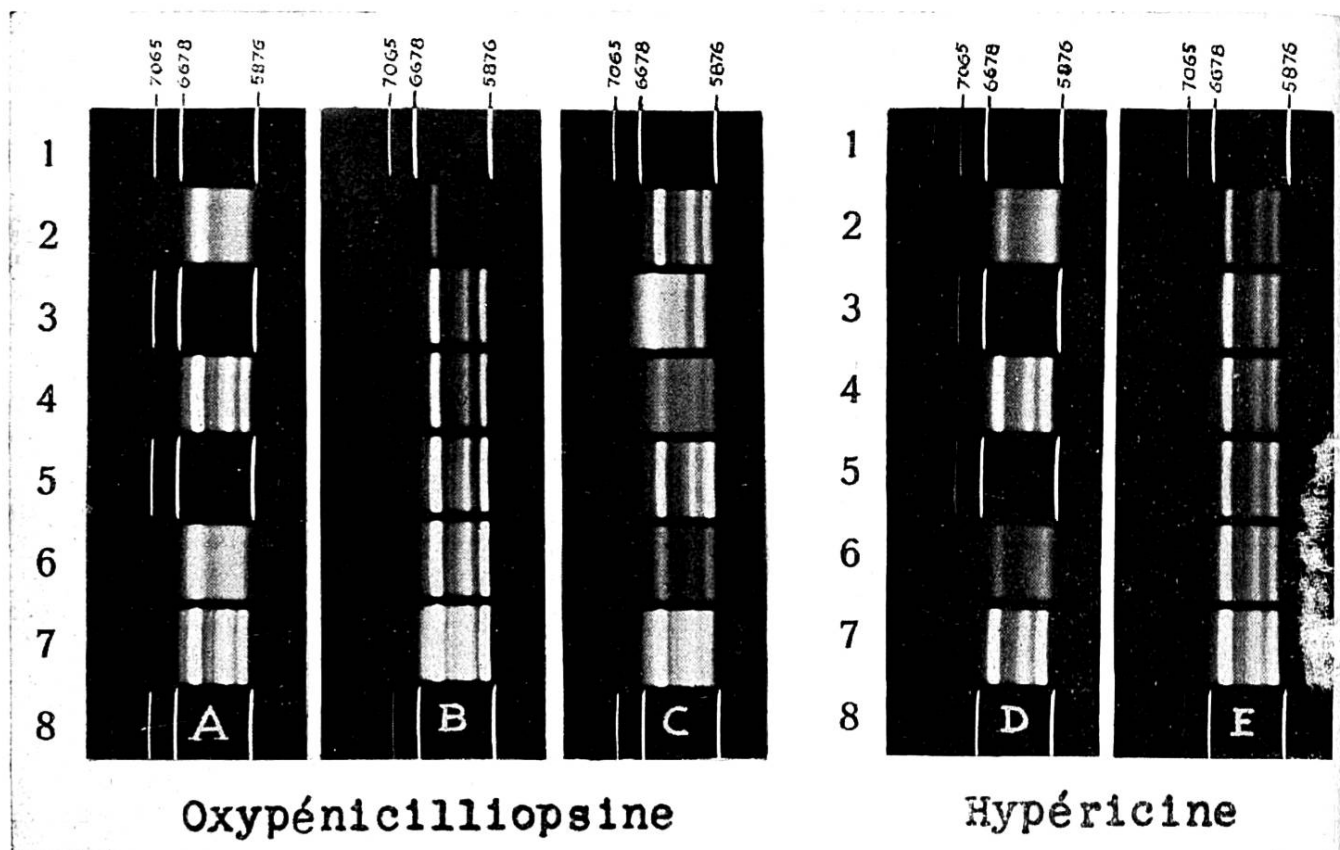


Compartiment A : Température ordinaire. Compartiments B et C : — 196°
 (azote liquéfié). Tous les spectres concernent l'OXYPÉNICILLIOPSINE, sauf
 les n^{os} 6 et 7 de A (HYPÉRICINE).

Absorption : A, n^{os} 2 et 6
 B, n^{os} 2 et 3
 C, n^{os} 2 et 3.

Tous les autres spectres sont des spectres de *fluorescence*.

N. B. — Les raies de référence (spectres 1 et 8) sont celles de l'hélium
 et du mercure.



Fluorescences des solutions alcooliques (et autres pour C) : pour les nos 4 et 7 de A et de D et pour tous les spectres (2 à 7) de B, C et E, refroidissement dans l'air liquide. Solvants suivants pour C : alcool éthylique, pyridine, glycérine, alcool amylique, dioxane, cyclohexanol.

N. B. — Toutes ces photographies spectrales ont été obtenues sur plaques « Ilford hypersensitive panchromatic », sauf celles comprises dans le compartiment C de la planche VI pour lesquelles on a utilisé une émulsion plus sensible au voisinage de l'infrarouge (plaque « Agfa-Spektral-Total-Rapid »).

solutions pyridiniques aux solutions alcooliques. Le compartiment *C* de la Pl. VII met bien en évidence cette influence. Les spectres ont été photographiés à la température de — 180° et avec des poses très courtes (comprises entre 6 et 15 sec., concentrations inégales d'ailleurs). Les trois bandes principales sont, sur chaque spectre, bien visibles. Il y a cependant des différences notables pour la netteté et aussi, dans un cas, pour la position des bandes. Le spectre dans la pyridine (N° 3) est celui qui diffère le plus des autres. Les spectres dans l'alcool éthylique (N° 2), dans l'alcool amylique (N° 5) et dans le cyclohexanol (N° 7) sont très semblables. Les bandes des spectres dans la glycérine (N° 4) et dans le dioxane (N° 6) ont une netteté seulement un peu moindre. Nous avons en outre examiné à — 180° la fluorescence dans l'acide acétique (résultats assez différents) et dans d'autres solvants. Pour l'hypéricine et l'oxypénicilliopsine, les spectres sont semblables.

Jusqu'à présent, nous n'avons parlé que de la fluorescence visible; mais nous tenons à ajouter que l'hypéricine et l'oxypénicilliopsine émettent aussi des rayons de fluorescence *infrarouges* : on parvient à les photographier avec des plaques spécialement sensibilisées pour cette région spectrale. Nous avons fait des recherches étendues sur la question et nous possédons de nombreux spectrogrammes bien démonstratifs¹. Bornons-nous à faire observer que sur la Pl. VI, compartiment *C*, spectre N° 7, il y a une bande supplémentaire à l'extrémité du rouge voisine de l'infrarouge, bande toute proche de la raie de référence λ 706,5 mm.

OXFORD et RAISTRICK ont vu qu'on peut obtenir de l'émodine (trioxyméthylanthraquinone) soit en oxydant la

¹ On peut admettre que ce sont mes recherches (avec AHARONI) qui ont apporté la première démonstration de l'existence d'un rayonnement infrarouge émis par fluorescence. Dans ce cas (bien d'autres signalés depuis), il s'agissait, d'ailleurs, de la fluorescence des porphyrines (DHÉRE, CH. et AHARONI, J. in *C. R. Acad. des sc. Paris* CXC, 1499 (1930).

pénicillipsine par l'acide nitrique (= tétranitroémodyne), soit en faisant agir la chaleur (= émodine-anthranol). En 1938, nous avons été amenés, CASTELLI et moi, à étudier le spectre de l'*émodyne* après avoir reçu une lettre de M. le Dr OXFORD où il nous signalait que l'*émodyne*, dissoute dans de la pyridine, contenant 10 p. 100 de pipéridine, acquiert peu à peu une forte fluorescence rouge, assez analogue à celle de l'oxypénicillipsine. Nous avons utilisé une liqueur préparée depuis trois jours, et nous avons observé qu'à — 180°, il y avait trois bandes de fluorescence rappelant celles de l'hypéricine et de l'oxypénicillipsine, avec des axes respectifs sur λ 639, λ 610 et λ 585 m μ . On a noté aussi la présence de plusieurs bandes de fluorescence dans le vert et le bleu.

Je dirai maintenant quelques mots des spectres de fluorescence de deux pigments provenant de Pucerons trop connus, peut-on dire, par leurs dégâts, des botanistes : l'*Eriosoma lanigerum*, appelé vulgairement « Puceron sanguin », et l'*Adelges (Pineus) strobilifera*. B. K. BLOUNT¹ a reconnu la constitution polyhydroxyanthraquinonique de ces pigments (constitution que j'avais² soupçonnée rien que par l'examen du spectre de fluorescence de la lanigérine, avant de connaître le travail de cet auteur). Les solutions alcooliques de *lanigérine* et de *strobiliférine*³ présentent les bandes de fluorescence suivantes :

Axes des bandes ($\lambda\lambda$ en m μ).

I 634 (ou 635); II 608; III 591; IV 565; V. 530; VI 499.

Refroidie à — 180°, la solution de lanigérine montre une fluorescence qui est surtout orangée (alors qu'elle est surtout

¹ BLOUNT, B. K. in *Journ. of the Chemical Soc.* 1034, (1936).

² DHÉRE, CH. *Spectres de fluorescence de deux pigments provenant de Pucerons aphidiens* in *C. R. Soc. de Biol.* CXXXI, 672 (1939).

³ Echantillons donnés par M. le Dr BLOUNT.

verte à $+ 18^{\circ}$); on observe alors les bandes suivantes (et quelques autres du côté ultraviolet) : I λ 644,5; II λ 612; III λ 596; IV λ 567; V λ 533; VI λ 503 $m\mu$.

Il est intéressant de signaler que, dans la plage spectrale comprenant le rouge, l'orangé et le jaune, les spectres de fluorescence de la lanigérine, de la strobinine et de l'hypéricine (ou de l'oxypénicilliopsine) présentent, en solutions alcooliques, une grande ressemblance; mais, à la température ordinaire, le spectre de l'hypéricine (ou de l'oxypénicilliopsine) est un peu plus près de l'infrarouge. En déterminant l'axe de l'intervalle correspondant au minimum d'émission qui sépare les deux premières bandes de fluorescence, on a : lanigérine solide λ 639; solution d'hypéricine ou d'oxypénicilliopsine λ 626,5; solution de lanigérine λ 623; solution de strobinine λ 621,5.

Il y a, comme on le voit, des analogies incontestables entre ces divers spectres de fluorescence.

Au cours de ses belles recherches sur la Biochimie des Champignons inférieurs (poursuivies au Laboratoire de chimie organique de l'Université de GENÈVE), M. le Dr TH. POSTERNAK a isolé plusieurs pigments anthraquinoniques possédant des fluorescences intéressantes. Je dirai seulement, en passant, que l'examen du spectre de fluorescence de la *citro-roséine* (ω -oxy-émodyne)¹, produite par le *Penicillium citro-roseum*, m'a montré (sol. alcoolique) cinq bandes lumineuses émises à la température d'ébullition de l'air liquide.

Je ne voudrais pas terminer cet article sans mentionner que, dans ces dernières années, pour leurs recherches sur l'hypéricine, tous les auteurs [BROCKMANN (1939 et 1942),

¹ Echantillon préparé à l'état pur par le Dr POSTERNAK, en utilisant la « chromatographie » de TSWETT in *C. R. Soc. Phys. Hist. nat. Genève* LVI, 28 (1939).

MACKINNEY et PACE (1941), BETTY et TRIKOJUS (1941)] ont eu recours à l'*Analyse chromatographique par adsorption* imaginée par le génial botaniste TSWETT¹, qui était docteur de l'Université de GENÈVE. M. HOCHREUTNER eut TSWETT comme condisciple alors qu'ils préparaient, tous deux, leurs thèses dans le Laboratoire du Professeur THURY. Sur une photographie prise dans ce laboratoire et exposée au Conservatoire botanique, on les voit l'un auprès de l'autre. Je suis certain d'être agréable à M. le professeur HOCHREUTNER en rappelant ici le souvenir de son très cher et très regretté ami MICHEL TSWETT².

¹ La qualification, absolument justifiée, est de ZECHMEISTER (ZECHMEISTER, L. und CHOLNOKY, L. v. *Die chromatographische Adsorptionsmethode*, Vorwort, 3 (1937).

² J'ai rédigé une *Biographie de TSWETT* qui va être publiée dans *Candollea*. On y trouvera la reproduction de la photographie à laquelle je viens de faire allusion.

BIBLIOGRAPHIE COMPLÉMENTAIRE

- CASTELLI, V. *Recherches sur la Fluorescence de quelques Pigments d'origine microbienne*. Thèse, Fribourg (1941).
- DIETRICH, K. *Über die in den Blüten von Hypericum enthaltenen Farbstoffe* in *Pharm. Centralhalle* XXXII, 683 (1891).
- FICHTER, M. *Anwendung der chromatographischen Adsorptionsanalyse in der Pharmazie (Oleum Hyperici)* in *Pharm. Acta Helv.* XIV, 23 (1939).
- FISCHER, H. und NIEMANN, G. in *Zeitschr. f. physiol. Chem.* CXLVI, 215 (1925).
- GEHRMANN. *Zur Frage der Herstellung von Oleum Hyperici in Deutsche Apotheke* II, 176 (1933). (*Examen de la Fluorescence.*)
- HAUSMANN, W. *Über den Hypericismus* in *Strahlenther.* XLI, 145 (1931).
- HORSLEY, C. H. *The action of St. John's wort* in *Journ. of Pharmacol.* II, 310 (1934).
- KEEGAN, P. Q. *Notes on Plant Chemistry* in *Chemical News* III, 289 (1915).
- MACKINNEY, G. and PACE, N. *On the absorption spectrum of hypericin* in *Journ. Amer. Chem. Soc.* LXI, 3594 (1939).
- MARQUART. *Die Farben der Blüten* 59, 82 (1835).
- MARSCH, C. O. and CLAWSON, A. B. *Toxic effet of St. John's wort (Hypericum perforatum) on cattle and sheep* in *U. S. Dept. Agric. Techn. Bull. Washington* CCII (1930).
- MONTLAUR, L. *Spectres d'absorption et de fluorescence des pigments de l'Hypericum crispum* in *C. R. Acad. des Sc. Paris* CCVII, 1197 (1938).
- NEIL, P. P. and PERKIN, A. G. *Note on St. John'swort* in *Journ. of the Chem. Soc.* CXIII, 140 (1918).
- NEUGEBAUER, H. *Die Kapillar-Lumineszenzanalyse im pharmazeutischen Laboratorium.* 47, 54, Leipzig (1933).
- QUIN, Z. O. *The Photodynamic Action of Hypericum ethiopicum, etc.* in *Journ. of Veter. Sc. and Anim. Industry (Onderstepoort)* I, 491 (1932).

- RAY, G. *Effets toxiques du Millepertuis à feuilles crispées* in *Bull. Soc. Centr. de Méd. vétér.* XCI, 39 (1914).
- REBER, K. *Unterscheidung von Oleum Hyperici und einem mit Alkanna rot gefärbten Olivenöl* in *Pharm. Acta Helv.* IX, 1 (1934).
- RICHERT, G. *Les phénomènes de photosensibilisation* in *Revue de Pathol. comp.* (1917).
- ROGERS, T. B. *On the action of St. John's wort as a sensitizing agent for non-pigmented skin* in *Amer. Veter. Rev.* (N. Y.) LXVI, 145 (1914-15).
- SONNTAG, F. *Ein Beitrag zur Untersuchung von Oleum Hyperici* in *Deutsch. Apotheker-Zeitg.* L, 399 (1935).
- WEILL, G. *Recherches histologiques sur la feuille des Hypéricacées*. Thèse de Pharm. Paris (1903).
-