

3-4-Benzophénanthrène

Le diagramme indique la plus forte réactivité sur les régions 1-2 et 9-10. Les réactions directes de ce corps

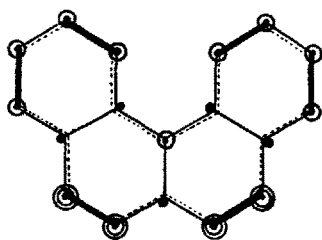


Fig. 8.

sont assez peu étudiées, mais l'on sait par exemple que c'est bien la 9-10-quinone qui se forme lors de l'oxydation.

Triphénylène

Le diagramme est très uniforme et ne présente aucun point de réactivité plus marquée que les autres. Il semble en effet que ce corps n'ait pas de réactivité particulière. L'inexistence de sommets très chargés en position para indique qu'il n'y aura pas d'addition de l'anhydride maléique.

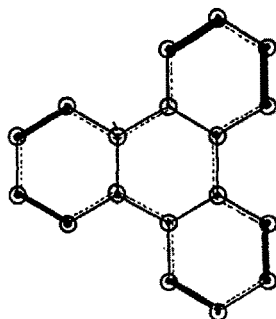


Fig. 9.

Etude comparée

Le tableau résume les résultats obtenus:

	L_m	L_a	S_m	S_a
Benzène	0,927	0,927	0,073	0,073
Naphtalène	1,054	0,953	0,122	0,113
Anthracène	0,904	0,861	0,250	0,192
Naphtacène	0,904	0,859	0,251	0,202
Phénanthrène	0,906	0,859	0,199	0,183
Benzantracène	0,917	0,860	0,255	0,195
Benzophénanthrène	0,901	0,842	0,208	0,189
Chrysène	0,900	0,854	0,215	0,189
Triphénylène	0,892	0,845	0,190	0,184

L_m désigne la charge sur la liaison la plus chargée

L_a désigne la charge moyenne des liaisons actives

S_m désigne la charge sur le sommet le plus chargé

S_a désigne la charge moyenne des sommets actifs

Nous avons figuré (fig. 10a et 10b) la variation de la charge des sommets et des liaisons avec l'accroissement du nombre de noyaux benzéniques linéairement accolés.

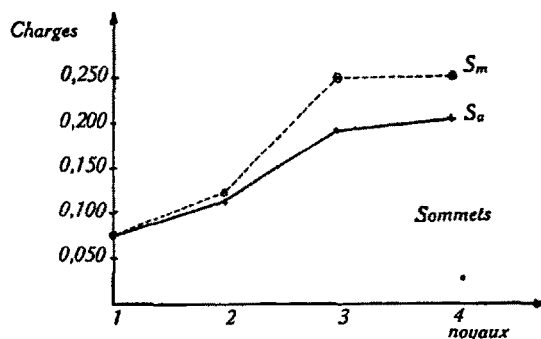


Fig. 10 a.

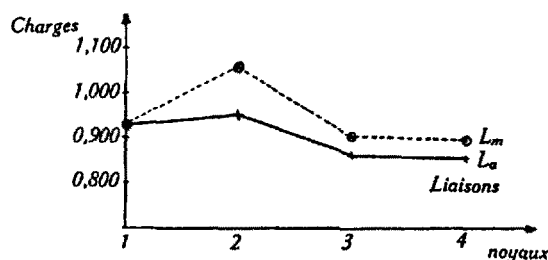


Fig. 10 b.

Conclusions

Alors que dans une formule chimique la place d'une double liaison par exemple ne pouvait être déterminée qu'après l'examen des propriétés de la molécule, il en va autrement du diagramme moléculaire que l'on peut établir *a priori* à partir du squelette carboné et du nombre d'électrons π par des procédés de Mécanique quantique sans préjuger aucunement des propriétés de molécule. Il est intéressant de constater que les diagrammes ainsi établis rendent un excellent compte des propriétés chimiques. La valeur particulière de ces diagrammes et des précisions qu'ils apportent se fait sentir surtout quand on aborde des problèmes où l'emploi des formules habituelles de la chimie organique s'avère insuffisant. C'est ainsi qu'une relation entre la structure électronique et le pouvoir cancérigène des hydrocarbures a pu être mise en évidence¹.

A. et B. PULLMAN

Institut du Radium, Paris, le 3 avril 1946.

Summary

The authors describe the results of a quantum mechanical treatment of aromatic hydrocarbons enabling the determination of the electronic charge at each point of the molecule. They give the interpretation of the chemical reactivity of these substances by means of "molecular diagrams".

¹ Mme ALB. PULLMAN, Bulletin du Cancer (sous presse).

The Effect of Sodium Fluoride on the Auto-oxidation of Cysteine

It is known that fluorides exert an inhibitory effect on certain enzymes, such as on the enzyme urease¹ and that reactions catalysed by heavy metals are

¹ M. JACOBY, Biochem. Z. 74, 107 (1916).

inhibited by NaF (LIPMANN¹, WIELAND², BANGA³, GERENDAS⁴). We have examined the influence of NaF on the autoxidation of cysteine, which may be taken as an example of the enzymes containing the SH-group. The autoxidation of cysteine to cystine is maximal at a p_H of 7.7⁵. At this p_H we did not observe any effect of the addition of 0.1-N NaF on the rate of the autoxidation. If, however, a 50 mg% solution of cysteine is kept in the presence of fluorides at a p_H of ~ 1 and at a temperature of 20–25° C for 2 days, its colour reaction with sodium nitroprussiate was much less intensive than that of a control solution that was free of NaF.

Quantitative data at different p_H 's are recorded in table 1. In each experiment, 10 ml of a solution, containing 5 mg of cysteine hydrochloride and 42 mg of NaF, were kept at 38° C for 5 hours. Control experiments without the addition of NaF were run simultaneously. The p_H values were measured with chin-hydron electrodes before the addition of cysteine (table 1). At times marked t (table 1), the amount of cysteine was determined according to the method of FOLIN⁶. The intensity of colour was measured with PULFRICH's step photometer, the filter S 72 and layers

Table 1

Autoxidation of Cysteine

E: experiment (with NaF), C: control (without NaF)

Solvent	Measured p_H values	Extinction coefficients ($d = 1$ mm)			
		$t = 0$	1	3	5 hours
n/10 HCl	E = 1.8	E: 0.24	0.18	0.07	0.03
	C = 0.9	C: 0.25	0.23	0.23	0.23
m/10 Citrate buffer (p_H 3)	E = 3.7	E: 0.25	0.25	0.23	0.22
	C = 2.9	C: 0.27	0.23	0.22	0.21
m/10 Citrate buffer (p_H 5)	E = 4.9	E: 0.23	0.21	0.18	0.16
	C = 4.9	C: 0.27	0.24	0.19	0.20

of 1 mm being used. Table 1 demonstrates that NaF has a strong *accelerating effect* on the autoxidation on cysteine in 0.1-N HCl, whereas no effect was observed in less acid solutions. Using glycol buffer instead of citrate similar results were obtained.

While the optical rotation of cysteine is negligibly small, cystine is strongly *laevo-rotatory*. In a solution of cysteine in n/10 HCl (table 1) the optical rotation increased from 0° C (at $t=0$) to -0.16° C (2 dm) at 5 hours, thus indicating the formation of cystine.

According to the experiments recorded in table 2, the increased rate of oxidation of cysteine cannot be attributed to metallic impurities; for the same results were obtained with a preparation of NaF purified by precipitation with H_2S and ammonium sulfide, then recrystallized three times in a platinum dish and with

another preparation obtained by neutralizing pure HF (Merck, *pro analysi*) with $NaHCO_3$ (Merck, *pro analysi*).

While the cysteine hydrochloride (SCHUCHARDT) used in our experiments was free of iron, the preparations of sodium fluoride (May-Baker depuratum, Merck depuratum As-frei, Merck purum) contained from 1 to 10 microgram of Fe per 42 mg of NaF. The synthetic sodium fluoride used in the experiments, recorded in table 2, containing 0.4 microgram of Fe per

Table 2

Influence of Iron on the Autoxidation of Cysteine
Each flask contains 5 mg of cysteine and 10 ml of n/10 HCl

Experiments	42 mg NaF	0.72 mg $FeCl_3 + 6 H_2O$	0.74 mg $FeSO_4 + 7 H_2O$	Extinction coefficients ($d = 1$ mm)			
				$t = 0$	1	3	5 hours
1	+	—	—	0.26	0.19	0.12	0.06
2	+	+	—	0.25	0.17	0.08	0.06
3	+	—	+	0.23	0.16	0.07	0.03
4	—	+	—	0.25	0.24	0.25	0.25
5	—	—	+	0.23	0.24	0.25	0.25

42 mg of NaF, gave practically the same results as preparations containing more iron. Even amounts of 15 to 150 micrograms of iron did not alter these results. It is not very probable, therefore, that iron or an iron-fluorine compound is responsible for the catalytic effect of fluorides on the oxidation of cysteine. Since the same results were obtained in experiments carried out in paraffinized vessels, they cannot be ascribed to the formation of silico-fluoride complexes.

M. MUTAHAR YENSON

Department of Medical Chemistry, University of Istanbul, 12th July, 1946.

Zusammenfassung

Fluoride beschleunigen die Autoxydation von Zystein zu Zystin in saure Lösung (p_H 1,8). Zusatz von Fe-Salzen hat keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Sur l'origine d'asymétries particulières dans les diagrammes électrophorétiques de solutions de grande viscosité

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à une cellule à électrophorèse, on sait que la conductibilité électrique de la solution tampon étant plus grande que celle de la solution protidique (effet DONNAN), le champ électrique est plus grand dans celle-ci que dans la première. Ainsi, la frontière qui migre dans la solution tampon (ascendante) pénètre dans une région où le champ électrique est moins intense que là où elle se trouve, et ses molécules les plus rapides subissent ainsi un freinage qui a pour résultat d'atténuer la dispersion moléculaire. Le contraire a lieu à la limite descendante, où la dispersion s'exagère au fur et à mesure que se poursuit l'électrophorèse. Il existe donc une asymétrie cathode/anode, inévitable et normale, même dans le cas où la substance qui migre est parfaitement homogène.

¹ F. LIPMANN, Biochem. Z. 206, 171 (1929).² H. WIELAND and W. FRANKE, Liebigs Ann. Chem. 464, 101 (1928).³ I. BANGA, Hoppe-Seyl. Z. 254, 165 (1938).⁴ M. GERENDAS, Hoppe-Seyl. Z. 254, 184 (1938).⁵ S. SAKUMA, Biochem. Z. 142, 68 (1923).⁶ O. FOLIN, J. M. LOONEY, J. biol. Chem. 51, 427 (1922).