

keiten nur allgemeinere Aussagen möglich sind, da spezifische Resonanzeffekte fehlen und außerdem die sehr viel stärkere Wechselwirkung der Moleküle untereinander vieles überdeckt. Durch geschickte Kombination von Messungen in verdünnten Lösungen und reinen Flüssigkeiten muß man bei letzteren die Einflüsse der Molekülstruktur und die der zwischenmolekularen Kräfte zu trennen suchen, was bei Gasen durch Druckvariation relativ sehr einfach ist. Die verdünnte Lösung kann in erster Näherung immer wie ein Gas behandelt werden, aber auch hier zeigen sich Einflüsse der Art des Lösungsmittels, die wieder auf die Wirkung von intermolekularen Kräften hindeuten.

Summary

Experimental investigations on the absorption of microwaves in gases and fluids with polar molecules, such as are now possible with the aid of modern microwave technique, have the aim of determining exact constants of the molecular structure and of studying the reciprocal effects of the molecules on each other in both states of aggregation.

A special microwave spectroscopy has been developed for gases which permits of analyzing the rotational line spectra occurring therein with great exactitude. From the absorption frequencies follow the moments of inertia for the molecules in question. In the case of not too complicated molecules, the atomic distances and valence angles can be calculated therefrom, since the atomic masses are already known with sufficient exactness from

mass-spectroscopic measurements. Small differences in atomic distances between similar molecules provide information about the type of linkage between the single atoms. The fine structure of the lines makes possible the analysis of states of vibration in the molecule, in which the mean-position of the atoms is altered, as well as the calculation of atomic nuclear constants such as spin and distribution of electric charge (quadrupole moment). The breadth of the absorption lines is related to the collisions of the absorbing molecule with other molecules. Through the addition of other gases one can study the reciprocal effects between single molecules in the gas.

In fluids the sharp absorption lines vanish because of the continual disturbance of the molecules by their neighbours, and a broad area of absorption arises. The experimenter's task consists in measuring the exact course of this absorption curve. Its position in the frequency spectrum depends upon the rotatory mobility of the molecules in the fluid, and thus essentially on their size, form, and frictional resistance against their neighbours. Through a comparison of measurements on pure dipole fluids and on diluted solutions in a nonpolar solvent one can thus gain information concerning the reciprocal effects of the dipole molecules on each other. This can consist in an association of the molecules to stoichiometric complexes of larger volume or only in an influence of the resulting electric field of all the neighbouring dipole molecules on the molecule in question. Exact analysis permits conclusions regarding the degree of association and the size of the inner field. Conclusions can be drawn from the form of the absorption curve as to the form of the molecule, approximated by an ellipsoid, or as to the free rotability of polar atomic groups in the molecule.

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Etat chimique des atomes issus de U^{238} au cours de la réaction (η, γ) et de la désintégration naturelle α

Un travail de HAISSINSKY et COTTIN¹, publié en 1948 et dont nous venons de prendre connaissance, nous incite à mentionner les résultats d'une étude analogue faite à la même époque.

Dans le but d'obtenir des éclaircissements sur les phénomènes chimiques qui accompagnent la désintégration α de UI, les auteurs cités étudièrent la rétention manifestée dans diverses conditions physicochimiques lors de la désintégration de l'uranium complexé sous

forme de benzoylacétionate d'uranyle et de dibenzoylméthane d'uranyle.

Nous avons poursuivi le même but, mais en étudiant le comportement dans un champ électrique des atomes libérés, lors de la réaction (n, γ) et de la désintégration naturelle α , de la salicylaldehyde —O— phénylène dimine d'uranyle en solution dans la pyridine¹.

Nous avons observé ce qui suit:

1° L'UX₁ formé par désintégration naturelle se dépose aux électrodes, 90% allant à la cathode et 10% à l'anode.

¹ M. HAISSINSKY et M. COTTIN, J. Chim. phys. 45, 271 (1948).

¹ L. MELANDER fut le premier à utiliser ce complexe pour concentrer U^{239} par effet Szilard. Cf. Acta chem. Scand. 1, 169 (1947).

2° L' U^{239} formé par capture de neutron, et qui se laisse extraire par adsorption ou précipitation, ne se dépose pas aux électrodes, si la solution est débarrassée de toute trace d'électrolyte.

Si la solution est rendue légèrement conductrice par addition de chlorhydrate de phénylhydrazine ou de sulfocyanure d'ammonium, de l'uranium 239 se dépose en parties égales sur chaque électrode.

Mais il ne se produit un enrichissement en U^{239} (correspondant à un accroissement de l'activité spécifique d'un facteur 10 à 20) que si l'activité totale déposée ne dépasse pas environ 0,5% de l'activité demeurée dans la solution. Il apparaît en même temps un léger dépôt brun sur les électrodes, et si l'on augmente l'intensité du courant, le complexe donne des signes de décomposition et le dépôt croît dans de telles proportions qu'il ne se produit plus d'enrichissement.

Les faits cités montrent que l' UX_1 est présent dans la solution sous forme d'ions chargés positivement, il s'agit probablement d'ions Th^{4+} . Par contre, l' U^{239} , bien qu'expulsé du complexe puisqu'il se laisse extraire de la solution, se trouve dans cette dernière à l'état neutre, probablement sous forme d'oxyde UO_3 . L'énergie d'excitation libérée par la capture du neutron suffit à rompre les valences rattachant l'uranyle au reste organique, mais non à briser les fortes liaisons unissant l'uranium et l'oxygène. La faible activité qui se dépose dans les conditions indiquées est un effet secondaire de l'électrolyse et doit être attribuée à un entraînement de l'oxyde d'uranium fixé aux ions de l'électrolyte ajouté.

J. GOVAERTS et P. JORDAN

Institut de physique de l'Ecole polytechnique fédérale, Zurich, le 25 mai 1950.

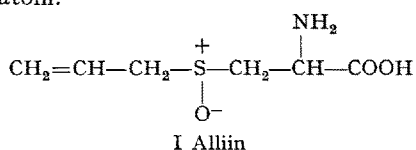
Zusammenfassung

Eine Lösung von Uranylsalicylaldehyd-o-phenylen-diimin in Pyridin wurde einer Neutronenbestrahlung unterworfen und das Verhalten der durch Szilardeffekt entstandenen radioaktiven Atome in einem elektrischen Feld untersucht. Es wurde folgendes festgestellt: a) die aus U durch natürlichen α -Zerfall entstandenen UX_1 -Atome sind geladen und werden an der Kathode gesammelt; b) die durch Neutroneneinfang gebildeten U^{239} -Atome liegen neutral in der Lösung als Oxyd vor und werden nicht an den Elektroden gesammelt.

Die Synthese des natürlichen Alliins¹

In den ersten Mitteilungen dieser Reihe² berichteten wir über die Isolierung und die Konstitutionsaufklärung des natürlichen Alliins sowie über die Synthese eines partiell razemischen Alliins.

Das natürliche Alliin, dem die Konstitutionsformel I zukommt, enthält zwei Asymmetriezentren, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und ein asymmetrisches Schwefelatom.



Bei der Umsetzung des natürlichen L-Cysteins mit Allylbromid entsteht ein Desoxoalliin, das nach der

¹ 4. Mitteilung über *Allium*substanzen. 3. Mitteilung siehe Helv. chim. acta 32, 866 (1949).

² A. STOLL und E. SEEBECK, Exper. 3, 114 (1947); Helv. chim. acta 31, 189 (1948).

Oxydation mit Hydrogenperoxyd ein S-Allyl-L-cystein-sulfoxyd liefert. Die so gewonnene Substanz unterscheidet sich vom natürlichen Alliin dadurch, daß ihr Schwefelatom in razemischer Form vorliegt. Das natürliche Alliin und das synthetische Produkt besitzen sowohl verschiedene Schmelzpunkte als auch verschiedene Drehwerte. Es werden indessen beide von der Alliinase¹, dem spezifischen Enzym des Knoblauchs, zum antibakteriell wirksamen Allicin², Brenztraubensäure und Ammoniak, abgebaut, das synthetische Produkt in der zweiten Hälfte der Spaltung allerdings bedeutend langsamer.

Es ist uns gelungen, das synthetische, am Schwefelatom razemische Alliin durch fraktionierte Kristallisation in die beiden optischen Isomeren zu zerlegen. Das rechtsdrehende (+)-S-Allyl-L-cystein-sulfoxyd kristallisiert aus 70proz. Aceton unter gewissen Bedingungen zuerst aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wird das reine (+)-S-Allyl-L-cystein-sulfoxyd in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten, die wie das natürliche Alliin zwischen 164 und 166° unter Zersetzung schmelzen und wie dieses in wäßriger Lösung einen Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = +63,5^\circ$ aufweisen. Dieses Präparat wird von der Alliinase mit der gleichen Geschwindigkeit abgebaut wie das Naturprodukt.

Damit ist die von uns für das Alliin vorgeschlagene Konstitutionsformel bewiesen und unseres Wissens erstmals die Totalsynthese eines am Schwefelatom optisch aktiven, genuinen Naturstoffes durchgeführt worden.

Das in der Mutterlauge verbleibende (–)-S-Allyl-L-cystein-sulfoxyd kristallisiert aus verdünntem Methanol in feinen Nadeln aus, die zwischen 160 und 161,5° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -60,7^\circ$ aufweisen. Die enzymatische Spaltung dieser Verbindung mit Alliinase erfolgt gegenüber der (+)-Form mit wesentlich reduzierter Geschwindigkeit.

A. STOLL und E. SEEBECK

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium Sandoz, Basel, den 5. August 1950.

Summary

By fractional crystallization it has been possible to separate synthetic S-allyl-L-cysteine sulfoxide which is racemic with respect to the sulphur atom, into (+)-S-allyl-L-cysteine sulfoxide and (–)-S-allyl-L-cysteine sulfoxide. (+)-S-allyl-L-cysteine sulfoxide is identical with natural alliin.

¹ A. STOLL und E. SEEBECK, Helv. chim. acta 32, 197 (1949); 32, 866 (1949).

² C. J. CAVALLITO und J. BAILEY, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1950 (1944).

Über die Konstitution der Tetradehydroyohimboasäure

Durch Bleitetraacetatoxydation von Yohimbin erhält man das Tetradehydroyohimbin, aus dem durch Verseifen mit Alkali die Tetradehydroyohimboasäure dargestellt werden kann¹. Nach Arbeiten von HAHN¹ und von WITKOP² besitzt diese Säure die Bruttoformel $C_{20}H_{20}O_3N_2$ ¹ oder $C_{20}H_{22}O_3N_2$ ². Von den beiden Autoren

¹ G. HAHN, E. KAPPES und H. LUDEWIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 67, 686 (1934).

² B. WITKOP, Ann. Chem. 554, 83 (1943). – F. PRUCKNER und B. WITKOP, Ann. Chem. 554, 127 (1943).