

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.

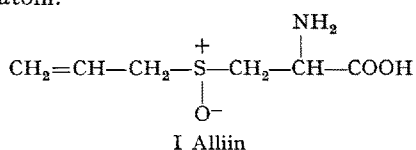
Zusammenfassung

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).

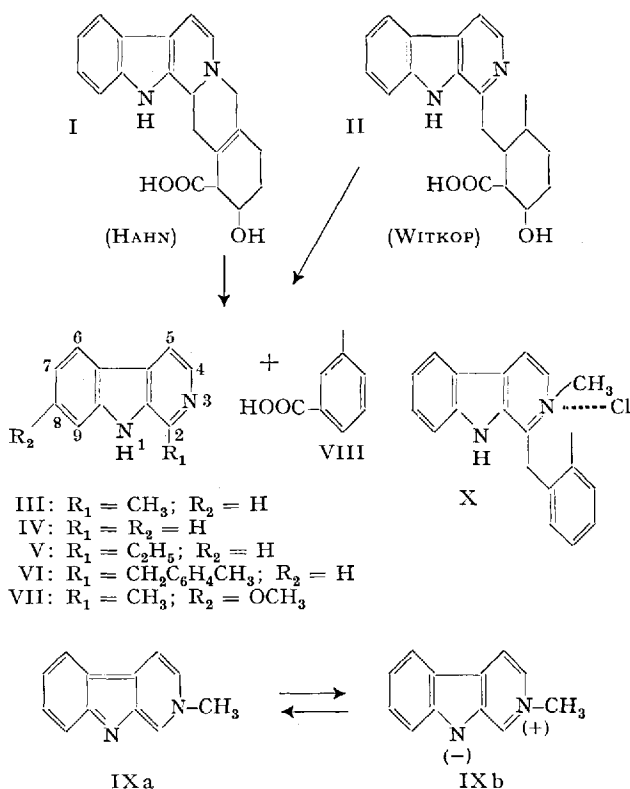
Über die Konstitution der Tetradehydroyohimboasäure

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).

sind die Strukturformeln I und II aufgestellt worden; beide Strukturen sollen die Aufspaltung zu Harman (III) und m-Tolylsäure (VIII) mit Natronlauge in Amylalkohol verständlich machen:



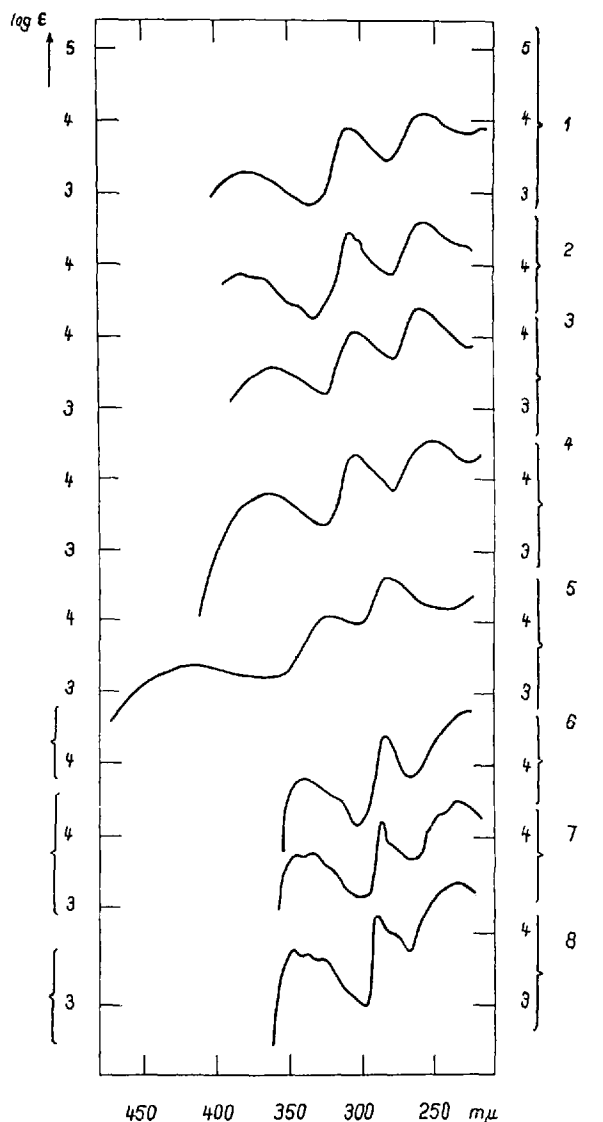
Daß die Formel II den Tatsachen nicht entsprechen kann, läßt sich leicht beweisen: β -Carbolin (Norharman) (IV) ist farblos. Eine Substitution des β -Carbolinkerns in Stellung 2 hat im Spektrum keine Rotverschiebung zur Folge; denn Harman (III), 2-Äthyl- β -carbolin (V) und Yobyrin (VI) haben die gleichen Maxima bei ca. 340, 285 und 235 m μ , und auch ein Körper der Konstitution II müßte die gleichen Maxima besitzen. Eine Substitution des β -Carbolinsystems in Stellung 3 hat im Gegensatz zur Substitution in Stellung 2 eine Rotverschiebung zur Folge. Dies kann leicht festgestellt werden, wenn man die Maxima folgender Substanzpaare vergleicht:

Norharman (β -Carbolin) (IV) und Methylnorharman (IX)
 Yobyrin (VI) und Yobyrinchlormethylat (X)
 Harmin (VII) und Harminjodmethylat¹

Aus dem Absorptionsspektrum kann geschlossen werden, daß auch die Tetradehydroyohimboasäure in Stellung 3 substituiert und quarternisiert sein muß, und damit fällt auch Formel I für diese Verbindung außer Betracht.

Die Salze des Tetradehydroyohimbins (XIIc) und die freie Säure zeigen das gleiche Spektrum, das jedoch von dem des Tetradehydroyohimbins verschieden ist. Daraus kann geschlossen werden, daß Salze und Säure das gleiche chromophore System haben, das von dem der freien Base verschieden ist. Auch diese Tatsachen geben Formel I und II nicht richtig wieder.

¹ B. WITKOP, Ann. Chem. 554, 83 (1943) – F. PRUCKNER und B. WITKOP, Ann. Chem. 554, 127 (1943).



Log ϵ aller Spektren liegt zwischen 3,0–4,5. Log ϵ ist äquidistant aufgetragen und kann beliebig ergänzt werden (1 Teilstrich entspricht einer Einheit). Zwischen Kurve 7 und Kurve 8 tritt eine Verschiebung ein, so daß links und rechts verschiedene Skalen aufgetragen werden mußten.

ϵ = molarer Extinktionskoeffizient

1. 3-Methylnorharman (IX)¹ (Äthanol)
2. Yobyrinchlormethylat (X)² (Äthanol)
3. Tetradehydroyohimboasäure (XI)³ (Äthanol)
4. Tetradehydroyohimbinnitrat (XIIc)¹ (Äthanol)
5. Tetradehydroyohimbin (XIIa, XIIb)¹ (0,01 n-äthanolische KOH)
6. Norharman (IV)² (Äthanol)
7. 2-Äthyl- β -carbolin (V)⁴ (Äthanol)
8. Yobyrin (VI)² (Äthanol)

Wir schlagen für die Tetradehydroyohimboasäure bzw. das Tetradehydroyohimbin die folgenden neuen Strukturformeln vor (XI, XIIa und XIIb), die den

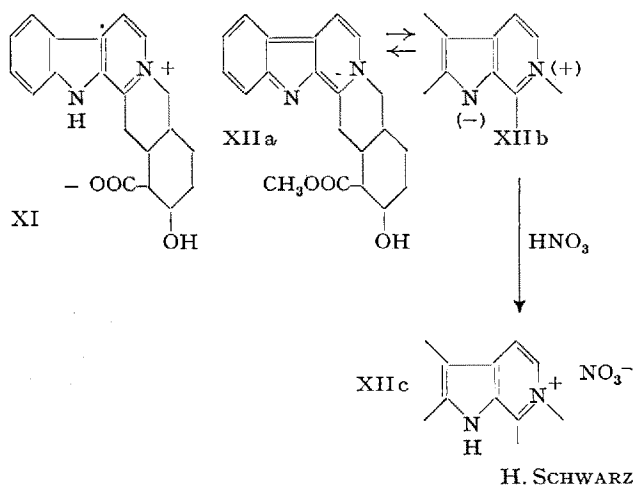
¹ Diese Spektren wurden selbst aufgenommen (Beckmann-Quarz-Spektrometer, Mod. DU). Das Tetradehydroyohimbin hatte einen Smp. von 244–246° C und scheint nicht ganz rein zu sein.

² Diese Spektren wurden von B. WITKOP¹ aufgenommen.

³ Aufgenommen von RAYMOND-HAMET, C. r. Acad. Sci. 227, 344 (1948).

⁴ Aufgenommen von N. J. LEONHARD und R. C. ELDERFIELD, J. org. Chem. 7, 556 (1942).

Absorptionsspektren und dem ganzen chemischen Verhalten dieser Verbindungen besser entsprechen:



Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel,
den 24. Juni 1950.

Summary

From the study of absorption spectra of tetradehydro-yohimbic acid, tetradehydro-yohimbine, and its salts a new constitution is proposed for these substances.

Contribution à l'étude de l'héparine

Dans un travail qui vient de paraître, JORPES, BERGSTRÖM et MUTT¹ concluent que l'héparine renferme des groupes sulfamides du type $\text{CH}-\text{NH}-\text{SO}_3\text{H}$. Etant donné que de notre côté, et par des voies différentes, nous sommes arrivés à la même conclusion, nous pensons utile de faire part de nos résultats.

L'héparine Roche qui nous a servi pour nos essais renferme au maximum 10% de groupes aminés libres. D'autre part, conformément à JORPES et à WOLFROM², nous avons trouvé que la faible quantité de groupes acétyles qu'elle contient ne peut expliquer le blocage complet du reste des groupes aminés. Il faut donc admettre un autre mode de liaison de l'azote dans l'héparine.

L'hypothèse d'une liaison NH -glucosidique, telle que l'avait envisagée WOLFROM, doit être écartée. En effet, l'héparine forme dans les conditions de la réaction de VAN SLYKE (acide acétique + nitrite de soude) une nitrosamine. Ce corps que l'on peut isoler est biologiquement inactif; il se décompose lentement dans le milieu réactionnel avec libération d'azote. S'il s'agissait d'un nitroso-composé issu d'une liaison NH -glucosidique, sa décomposition provoquerait nécessairement une rupture de la chaîne, entraînant une baisse de la viscosité. Or, ce n'est pas le cas.

D'autre part le groupe aminé n'est pas non plus lié au groupe carboxyle de l'acide glucuronique, celui-ci étant libre comme l'indique les courbes de titration. Enfin, on ne trouve à côté de l'acide acétique et de l'acide sulfurique aucun autre acide qui pourrait être rendu responsable du blocage du groupe aminé.

¹ E. J. JORPES, H. BOSTRÖM et V. MUTT, J. Biol. Chem. **183**, 607 (1950).

² M. L. WOLFROM et W. H. MCNEELY, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 748 (1945).

La seule possibilité qui reste est celle d'une liaison $\text{NH}-\text{SO}_3\text{H}$. Par hydrolyse acide de l'héparine (HCl $\text{N}/25$ et 100°C), on constate la scission d'environ 1,5 groupes sulfates par groupe aminé libéré. Les groupes $\text{NH}-\text{SO}_3\text{H}$ de l'héparine seraient donc plus rapidement scindés que ses groupes $\text{C}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$, dont le nombre dépasse nettement celui des précédents. Or, ce fait semble en contradiction avec la stabilité à l'hydrolyse des sulfamates simples décrits par TRAUBE³. En effet, nous avons pu confirmer que les sulfamates du type $\text{RNH}-\text{SO}_3\text{H}$, ($\text{CH}_3\text{NH}-\text{SO}_3\text{H}$, p. ex.) sont plus stables que les esters O-sulfuriques correspondants (p. ex. $\text{CH}_3\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$). Cependant, la synthèse de la glucosamine-N-sulfate nous a permis de comparer sa vitesse d'hydrolyse à celle du glucose-6-sulfate. Or, dans ce cas comme dans celui de l'héparine, c'est la liaison N-sulfate, qui est la plus rapidement hydrolysée. La labilité de la liaison N-sulfate de l'héparine n'a donc rien d'exceptionnel.

Nous devons donc admettre la présence de groupes $\text{CH}-\text{NH}-\text{SO}_3\text{H}$ dans l'héparine; ceux-ci semblent de plus être essentiels à l'activité biologique du polysaccharide, car leur transformation en groupes $\text{C}-\text{N}(\text{NO})\text{SO}_3\text{H}$ entraîne instantanément la perte totale de l'activité.

KURT H. MEYER et D. E. SCHWARTZ

Laboratoires de chimie organique et inorganique de l'Université de Genève, le 8 juin 1950.

Summary

Evidence has been obtained for the presence in heparin of glucosamine-N-sulfate groups ($-\text{NH}-\text{SO}_3\text{H}$) by the elimination of other alternatives and by transformation of heparin into an inactive nitroso compound.

³ W. TRAUBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 1274 (1919).

Mutation in the Enzymatic Equipment of *Escherichia coli* and *Proteus* OX 19 Directed by Desoxyribonucleic Acid Isolated from Bacteria of the same and of different Species.

GRIFFITH¹ discovered the possibility of transforming *in vivo* one type of pneumococcus into another type by using heat-killed bacteria of the other type of pneumococcus. This phenomenon was confirmed by DAWSON and SIA², who were able to reproduce it *in vitro*, and by ALLOWAY³.

The transforming principle has been identified by AVERY, MACLEOD and MACCARTY⁴ with bacterial desoxyribonucleic acid. Identical results were recently obtained by H. E. TAYLOR⁵.

BOIVIN *et al.*⁶ have isolated from cells of *Bacterium coli* a desoxyribonucleic acid which induced mutations of the phase and of the enzymatic equipment in another strain of *B. coli*. Further experiments along the same line were performed with *S. paratyphenteriae* (WEIL and BINDER⁷) and with *B. anthracis* (MANNINGER and

¹ F. GRIFFITH, J. Hyg. **27**, 113 (1928).

² M. H. DAWSON and R. H. P. SIA, J. Exp. Med. **54**, 681 (1931).

³ J. L. ALLOWAY, J. Exp. Med. **55**, 91 (1932); *ib.* **57**, 265 (1933).

⁴ O. T. AVERY, C. M. MACLEOD, and M. MACCARTY, J. Exp. Med. **79**, 137 (1944).

⁵ H. E. TAYLOR, J. Exp. Med. **89**, 399 (1949).

⁶ A. BOIVIN, Cold Spring Harbor Symp. on Quant. Biol. **12**, 7 (1948).

⁷ A. J. WEIL and A. J. BINDER, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **66**, 349 (1947).