

2° L'U²³⁹ 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 U²³⁹ (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'UX₁ est présent dans la solution sous forme d'ions chargés positivement, il s'agit probablement d'ions Th⁴⁺. Par contre, l'U²³⁹, 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 UO₃. 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.

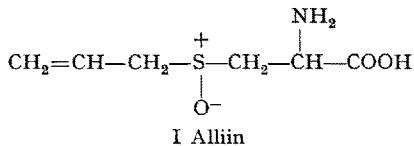
Zusammenfassung

Eine Lösung von Uranylalsalizylaldehyd-o-phenylen-dimmin in Pyridin wurde einer Neutronenbestrahlung unterworfen und das Verhalten der durch Szilaroeffekt entstandenen radioaktiven Atome in einem elektrischen Feld untersucht. Es wurde folgendes festgestellt: a) die aus U durch natürlichen α -Zerfall entstandenen UX₁-Atome sind geladen und werden an der Kathode gesammelt; b) die durch Neutroneneinfang gebildeten U²³⁹-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

Oxydation mit Hydrogenperoxyd ein S-Allyl-L-cystein-sulfoxid 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-sulfoxid kristallisiert aus 70proz. Aceton unter gewissen Bedingungen zuerst aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wird das reine (+)-S-Allyl-L-cystein-sulfoxid 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-sulfoxid 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 sulphoxide which is racemic with respect to the sulphur atom, into (+)-S-allyl-L-cysteine sulphoxide and (-)-S-allyl-L-cysteine sulphoxide. (+)-S-allyl-L-cysteine sulphoxide 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 Tetrahydroyohimboasäure

Durch Bleitetraacetatoxydation von Yohimbin erhält man das Tetrahydroyohimbin, aus dem durch Verseifen mit Alkali die Tetrahydroyohimboasäure dargestellt werden kann¹. Nach Arbeiten von HAHN¹ und von WITKOP² besitzt diese Säure die Bruttoformel C₂₀H₂₀O₃N₂¹ oder C₂₀H₂₂O₃N₂². 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).

¹ 4. Mitteilung über Alliumsubstanzen. 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).