

Décharge catalytique du proton en présence de sélénocystine et de nickel

Les vagues catalytiques de l'hydrogène de BRDIČKA, en milieu alcalin tamponné qui contient de catalyseur et d'ions de Co^{2+} , correspondent à la décharge électrolytique de l'hydrogène lié dans les molécules d'eau, aux potentiels plus positifs que les potentiels des cations de l'électrolyte support. Le système classique est constitué par la solution: Co^{2+} , $10^{-3} M$; NH_4Cl 3t NH_4OH , $0.1 M$; catalyseur (cystine, cystéine, $10^{-5} M$ et en général composés d'azote, soufre ou phosphore¹). Les potentiels de demi-vague des vagues catalytiques de l'hydrogène en présence de cystine ou cystéine sont situées à environ $-1.7 V$. Les vagues catalytiques de l'hydrogène se forment également si l'on remplace le cobalt par le nickel. Lors des travaux consacrés à l'étude des propriétés en polarographie de la sélénocystine^{2,3}, on a constaté que cette substance ne forme pas de vagues de BRDIČKA, se distinguant ainsi de la cystine normale.

Matériel et méthode. La sélénocystine a été synthétisée à partir de la sérine, selon la méthode décrite en³. Les autres substances ont été des réactifs pro analysi.

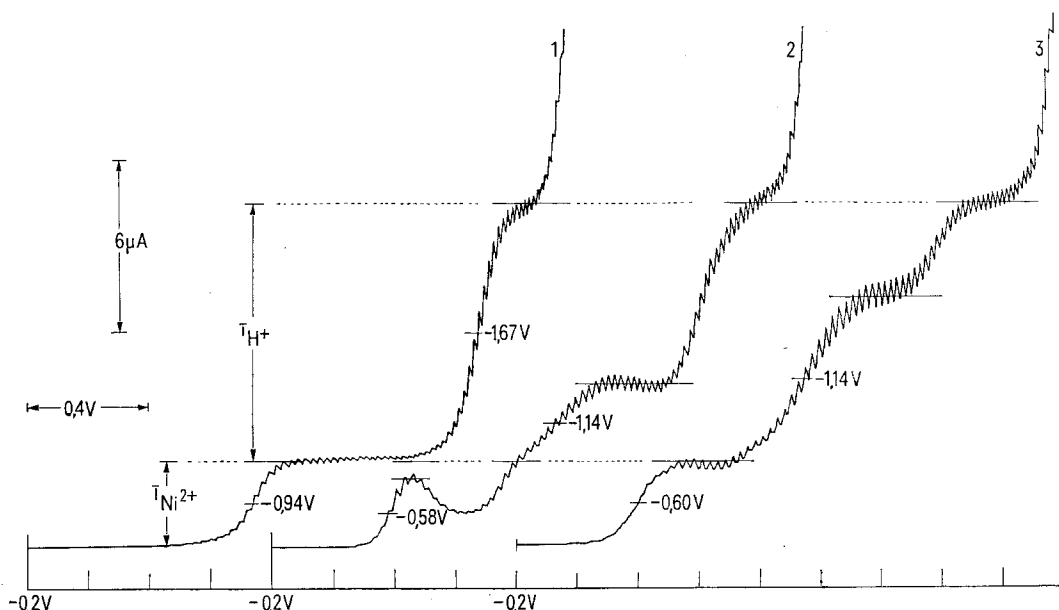
Les polarogrammes ont été enregistrés au moyen d'un polarographe LP 60 (fabrication tchécoslovaque), utilisant une cellule dont l'anode est une électrode de calomel saturée.

Résultats. Nous avons trouvé (Figure) qu'en milieu acide et en présence d'ions de nickel la sélénocystine produit la décharge de l'hydrogène en forme H_3O^+ dans la région d'une pré-vague située à des potentiels plus positifs par rapport à la vague non catalysée de l'hydrogène. Le polarogramme 1, représenté sur la figure, correspond aux vagues non catalysées du Ni^{2+} (NiCl_2 , $4 \times 10^{-4} M$) et du H_3O^+ en tampon acétate, $\text{pH}=6$; les potentiels de demi-vague sont: $E_{\text{Ni}^{2+}}^{1/2} = -0.94 V$ et $E_{\text{H}_3\text{O}^+}^{1/2} = -1.67 V$. En présence de faibles quantités de sélénocystine, de l'ordre $2 \times 10^{-5} M$, polarogramme 2, de pré-vagues catalytiques se forment aux potentiels de demi-vague suivants: $-0.58 V$ pour Ni^{2+} et $-1.14 V$ pour H_3O^+ . A la concentration en sélénocystine de $10^{-4} M$, polarogramme 3, la vague du nickel ($4 \times 10^{-4} M$) est entièrement déplacée dans la région de la pré-vague catalytique. En milieu neutre qui contient d'acétate de sodium seulement, la vague catalytique de l'hydrogène ne se forme pas, mais la pré-vague catalytique du nickel est appréciablement plus haute.

Discussion. Le potentiel de demi-vague de réduction de la sélénocystine varie en fonction du pH de la solution: $-0.37 V$ à $\text{pH}=1.25$ et $-0.68 V$ à $\text{pH}=12.6$ ³. La sélénocystéine seule est donc présente dans la couche cathodique pour les potentiels où se forment les pré-vagues, compte tenu du fait que la solution est faiblement acide.

Les données expérimentales de la Figure indiquent qu'une forme protonisée de la sélénocystéine liée dans un complexe avec des ions de Ni^{2+} produit la décharge catalytique du H_3O^+ . La valeur $pK'_a = 5.7$ correspondant à l'acidité du groupe sélénydrique, a été déterminée au moyen de la méthode polarographique². Les formes protonisées suivantes de la sélénocystéine sont donc à considérer: $-\text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_3)-\text{CH}_2\text{SeH}$ et $-\text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_3)-\text{CH}_2\text{Se}^-$. La seconde forme seulement peut être complexée par le nickel³ et, en état de ligand, elle produit la décharge catalytique du H_3O^+ .

On remarque que même dans le cas des concentrations en sélénocystine ($10^{-4} M$) comparable à celle en nickel ($4 \times 10^{-4} M$), polarogramme 3, la hauteur de la vague du nickel reste égale à la hauteur de la même vague en l'absence de catalyseur. Cette invariance est une preuve que la décharge catalytique de l'hydrogène dans la région de la pré-vague est produite par un complexe où le nickel n'a aucune charge. Connaissant le group ligand actif et



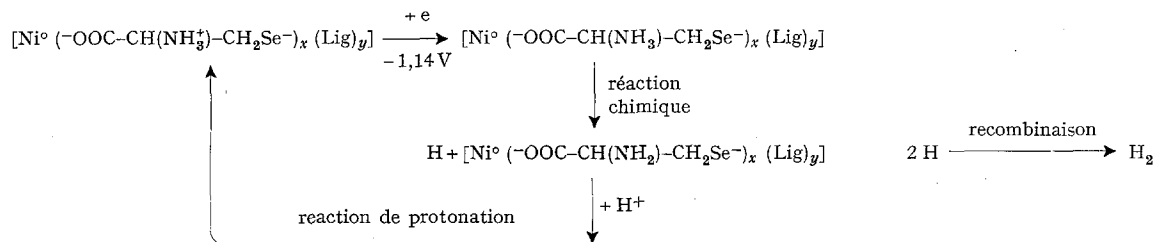
Vagues et pré-vagues catalytiques du nickel et de l'hydrogène en présence de sélénocystine: NiCl_2 , $4 \times 10^{-4} M$; gélatine, 0,005%; tampon acétate, $\text{pH}=6$; sélénocystine: 1.0; $2.2 \times 10^{-5} M$; $3.10^{-4} M$. Potentiel de départ, $-0.2 V$; -200 mV/absc. ; anode, E.C.S.; capillaire: $t_1 = 3.56 \text{ s}$; $m = 2.64 \text{ mg s}^{-1}$; $h = 56 \text{ cm}$; circuit ouvert.

¹ A. CĂLUȘARU, J. electroanal. Chem. 15, 269 (1967).

² B. NYGARD, Arkiv Kemi 27, 341 (1967).

³ A. CĂLUȘARU et V. VOICU, J. electroanal. Chem. 20, 463 (1969); 32, 427 (1971).

la charge de l'atome central dans le complexe catalytique nous expliquons le mécanisme de la décharge catalytique de l'hydrogène par la réaction suivante:



Dans ce schéma x représente le nombre des molécules de sélénocystéine qui entre dans la composition du complexe. Les valeurs les plus probables de x sont 1 ou 2¹. Nous avons noté par Lig les molécules d'eau ou de composant de tampon (ion acétate) qui peuvent entrer dans la composition du complexe catalytique. Compte tenu du nombre de coordination du nickel, $x+y = 6$ et donc les valeurs les plus probables de y sont 2 ou 4.

Summary. It has been found that seleno-cystine, reduced to seleno-cysteine and bound in ligand form to nickel ion, produces catalytic hydrogen discharge in

slight acid media. This discharge occurs in the region of a catalytic prewave located at more positive potentials ($E_{1/2} = -1.14 \text{ V}$, S.C.E.) compared with the normal wave of H_3O^+ ($E_{1/2} = -1.67 \text{ V}$, S.C.E.).

A. CĂLUȘARU et V. VOICU

*Institut de Physique Atomique, B. P. 35
Bucuresti (Roumanie), 3 juillet 1972*

Anthraquinone Glycoside from the Seeds of *Cassia occidentalis* Linn.

*Cassia occidentalis*¹, commonly known as Kasondi in Hindi, is one of the 40 species of the genus *Cassia* (N.O. Leguminosae). It is a diffuse undershrub and distributed throughout India. The plants of this genus have been widely used for their acid, mucilagenous and cathartic properties. The seeds are bitter and used for winter cough and as a cure for convulsions in children. The roasted seeds are an excellent diuretic. The plant enters into the composition of numerous ointments prescribed in skin diseases. A number of workers have chemically investigated the seeds²⁻⁵ and roots⁶ of the plant but none have reported the presence of glycoside in this plant. RIZVI et al.⁷ have, however, reported the presence of sterol glycoside in seeds. Isolation and identification of anthraquinone glycoside from the seeds is reported here.

The powdered seeds of *C. occidentalis* (8 kg) were successively and exhaustively extracted with petroleum ether (60–80°), chloroform and ethanol in soxhlet extractor. Ethanolic extract was concentrated and further fractionated with petroleum ether, benzene and ethyl acetate. Ethyl acetate extract was concentrated and recrystallized from methanol into orange crystals m.p. 230–32°, yield 700 mg. Analysis found: C 58.68; H 5.21. calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ C 59.19; H 4.93. The purity of the compound was tested on paper with butanol: acetic acid: water (4:1:5) whereupon a single spot was obtained. It gave all the colour reactions^{8,9} of anthraquinones and also gave Molich's test, thereby showing its glycosidic nature. Acetyl derivative of the compound was prepared and recrystallized from methanol as light yellow needles m.p. 141–43°. The compound was hydrolyzed with 10% methanolic sulphuric acid to give an aglycone and sugar. The sugar was identified to be glucose by paper chromatography and by preparing its osazone derivative.

The aglycone was recrystallized from petroleum ether: benzene (1:1) mixture as golden yellow needles, m.p. 204–06°, analysis, found, C 67.14; H 4.5. Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$ C 67.6; H 4.2. Mol wt. by Rast method is 278, calculated for $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$, 284. It was soluble in benzene, chloroform, ethyl acetate and petroleum ether. Acetyl

derivative of the aglycone was prepared and recrystallized from methanol into yellow green needles, m.p. 185–87°. Acetyl group estimation showed the presence of 2 hydroxyl groups in the compound. The aglycone contains 1 methoxyl group as determined by semi-micro method of BELCHER et al.¹⁰. The compound was insoluble in 5% aqueous sodium carbonate solution, thereby showing the absence of any free β -hydroxyl group in it. λ_{max} at 435 nm also indicated the presence of two α -hydroxyl groups^{11,12}. In the IR-spectra, 2 distinct peaks at 1680 cm^{-1} and 1620 cm^{-1} have been observed which are characteristic¹³ of non-chelated and chelated carbonyl groups respectively. Therefore, both hydroxyl groups are either at 1:8 or at 4:5 position. On demethylation, emodin m.p. 254–55° was obtained. From all these studies, the aglycone was identified to be physcion which was further confirmed by the m.m.p. and superimposable IR-spectra with an authentic sample of physcion.

The original compound is, therefore, proved to be a glucoside of physcion. Periodate oxidation of the glucoside

¹ K. R. KIRTIKAR and B. D. BASU, *Indian Medicinal Plants* (L. M. Basu, Allahabad 1933), vol. 2, p. 860.

² R. MOUSSU, C. r. Soc. biol., Paris 92, 862 (1925).

³ P. J. BRUERE, J. pharm. Chim. 2, 321 (1942).

⁴ A. STEGER and J. VAN LOON, Rev. Trav. chim. 53, 28 (1934).

⁵ N. M. KING, J. Am. pharm. Ass. 46, 271 (1957).

⁶ A. C. ALVES, Anais Fac. Farm. Porto 24, 65 (1964).

⁷ S. A. I. RIZVI, J. LAL and P. C. GUPTA, Phytochemistry 10, 670 (1971).

⁸ S. SHIBATA, M. TAKIDO and O. TANAKA, J. Am. chem. Soc. 72, 2789 (1950).

⁹ H. RAISTRICK, R. ROBINSON and A. R. TODD, Biochem. J. 28, 559 (1934).

¹⁰ R. BELCHER, J. F. FILDES and O. NUTTEN, Analytica chim. Acta. 13, 16 (1955).

¹¹ L. H. BRIGGS, G. A. NICHOLLES and R. M. L. PATERSON, J. chem. Soc. 1952, p. 1718.

¹² J. H. BRIKINSHAW, Biochem. J. 59, 485 (1955).

¹³ L. J. BELLAMY, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules* (1956), p. 6.