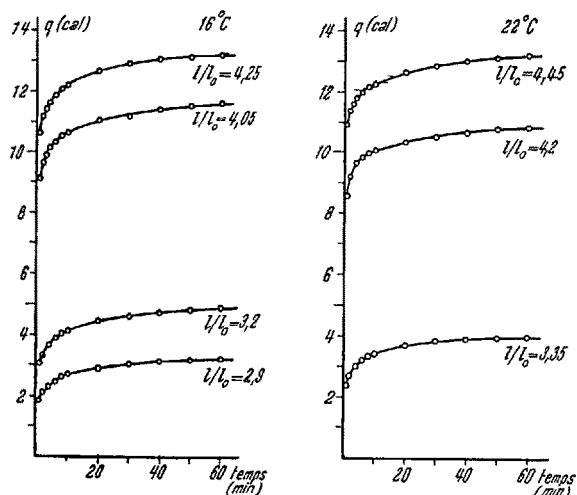


L'échantillon a été maintenu au même allongement, pendant des durées différentes, puis chaque fois détendu, ce qui permet d'obtenir les valeurs de la chaleur évoluée en détente en fonction de la durée d'extension. Ces valeurs sont déterminées avec précision puisque le phénomène thermique est rapide. Le cycle thermodynamique étant fermé, la chaleur absorbée en détente, corrigée de la différence des travaux d'extension et de détente, donne la chaleur dégagée à l'extension pour une même durée. La figure donne quelques courbes obtenues ainsi. Le dégagement de chaleur se comporte de la même manière que la double réfraction étudiée par THIESSEN et WITTSTADT¹.



Chaleur dégagée à l'extension, en fonction du temps, pour divers rapports d'allongement. Températures de 16° et 22°C.

La quantité de chaleur dégagée lors de l'extension dépend non seulement du rapport d'extension, mais aussi de la température initiale. Elle est d'autant plus grande que la température de départ est plus basse. Ceci pourrait s'interpréter par un nombre de « germes de cristallisation » d'autant plus grand que la température est plus basse.

Nous avons constaté que, mises à part les dix premières minutes consécutives à l'extension, où le dégagement de chaleur est plus rapide, la vitesse de dégagement de la chaleur d'extension, correction faite du travail (c'est-à-dire la vitesse de cristallisation), est exponentielle :

$$\frac{q}{q_0} = 1 - e^{-kt}$$

(q = chaleur dégagée au temps t , q_0 = chaleur dégagée après un temps infini).

Par exemple, pour un allongement de $l/l_0 = 4,25$, à la température de la salle de 16°C, nous obtenons les valeurs suivantes, si $k = 0,017$, en partant de la valeur de q au temps 10 min.

La forme de cette relation est de plus vérifiée par le fait que la constante k est indépendante du rapport d'allongement. On peut ainsi déterminer la période (durée de demi-réaction) de la cristallisation, de l'ordre de $t_{1/2} = 20$ min.

L'examen des résultats de THIESSEN et WITTSTADT conduit à une période de 21 min, pour une température

Temps en minutes	q cal. calculé	q cal. expérimental
10	12,17	12,17
20	12,54	12,62
30	12,86	12,87
40	13,02	13,02
50	13,06	13,07
60	13,14	13,12

de 20°C qui est celle de nos expériences. Trois échantillons de caoutchouc nous ont donnée la même valeur de k , qui semble varier peu avec la température.

J.-P. EHRBAR

Laboratoire de chimie-physique, Institut de Chimie, Université de Neuchâtel (Suisse), le 18 décembre 1952.

Summary

The heat produced by strain on a sample of vulcanized rubber is freed with exponential speed, the constant k of which not depends on strain. A period of crystallization (half-reaction time) amounting to about 20 min may be thus defined at room temperature.

The Biogenesis of Colchicine

Because of the apparent lack of structural relationship between colchicine and the various classes of alkaloids in general, the mechanism of its biogenesis in the plant has remained obscure. In an attempt to unravel such a mechanism ROBINSON¹ favored the view that colchicine may not be related to the phenylethyl amines and proposed a " $C_6-C_6-C_3$ " condensation followed by ring enlargement of the third ring (through the incorporation of formaldehyde) as a possible pathway of biogenesis. On this basis, it was suggested that colchicine may belong to the anthocyanins rather than to the alkaloids in the biogenetical sense. However, that colchicine may be derived from the phenylalanines is not inconceivable, and it is the purpose of this communication to present a plausible biogenetical mechanism involving as intermediates, phenylalanine derivatives exclusively.

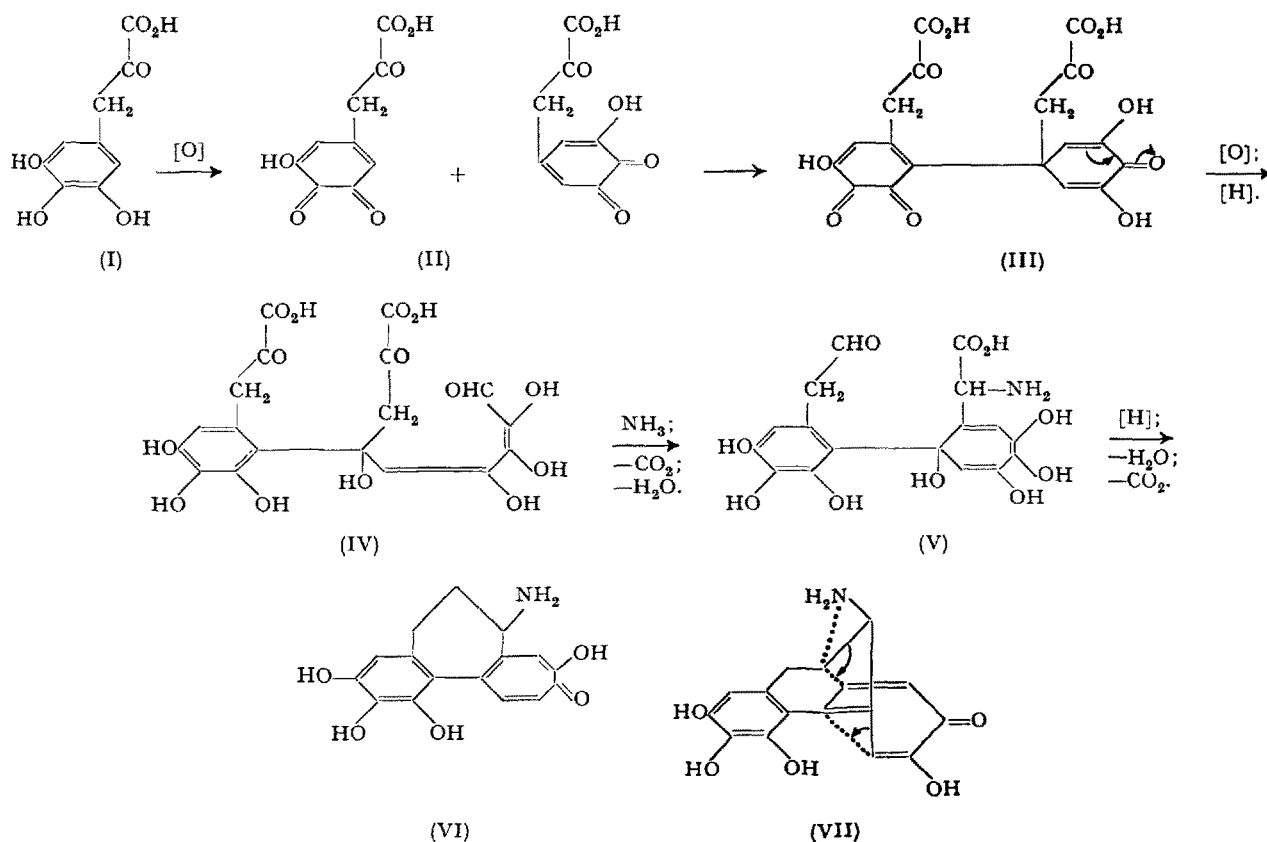
As shown in the sequel, the first step in the biogenesis of colchicine would involve oxidation of two molecules of trihydroxyphenylpyruvic acid (I) to the corresponding o-quinones (II) followed by "ortho-para" coupling, as indicated, to yield the key intermediate (III). Such an oxidation and coupling of a pyrogallol type of compound is not without precedent and finds a basis in the elegant work of CRITCHLOW, HAWORTH, and PAUSON² on the structure and mechanism of formation of purpurogallin.

The extreme ease with which pyrogallol or gallic acid undergo oxidation and coupling adduces acceptable evidence for the formation of intermediate (III). However, diverging somewhat from the mechanism of formation of purpurogallin, the subsequent step in the biogenesis of colchicine would involve oxidative cleavage

¹ R. ROBINSON, *Nature* **166**, 930 (1950).

² A. CRITCHLOW, R. D. HAWORTH, and P. L. PAUSON, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1318.

¹ P. A. THIESSEN et W. WITTSTADT, *Z. physik. Chem. [B]* **41**, 33 (1938); *Rubber Chem. Technol.* **12**, 736 (1939).



of the eventual ring C to yield the seco-compound (IV). It is not unreasonable to assume that oxidation of (III) would split the ring at the site of the quaternary carbon to give (IV) because of the resonance induced electron deficiency at this site as is indicated by the arrows. The subsequent steps leading to (V) and finally colchicine (VI) are self-explaining and do not require any special hypothesis. Although direct ring enlargement of (III) to give (V) cannot be excluded, little or no chemical evidence can be adduced in its favor. Therefore, it would appear on chemical and biochemical grounds that colchicine may be formed from hydroxylated phenylalanines and for this reason, its classification as an alkaloid belonging to the phenylethyl amine group of alkaloids would be a logical conclusion.

It is worthy of note that a structural relationship can be derived between morphine and colchicine. When the latter is written as in (VII) the relationship becomes striking. However, the biogenetical significance of this fact is not evident.

Experiments to test the validity of this mechanism of biogenesis are being attempted.

B. BELLEAU

Department of Chemistry, Case Institute of Technology,
Cleveland 6, Ohio, September 30, 1952.

Résumé

Exposé d'une nouvelle hypothèse sur l'origine biochimique de la colchicine dans la plante. Il est supposé que l'acide trihydroxyphénylpyruvique agit comme précurseur de cet alcaloïde en subissant les transformations décrites par les formules (I) à (VI).

On constate une analogie entre ce mécanisme biogénétique et l'origine chimique de la purpurogalline de

même qu'une ressemblance structurale entre la morphine et la colchicine. Le classement de la colchicine au nombre des alcaloïdes de la famille des phényléthylamines serait ainsi justifié.

Acylchlorides of Amino Acids and Peptides as Monomers for the Preparation of Polymeric Polypeptides. I. Syntheses of Poly-β-Alanine, Poly-DL-Alanine, Poly-L-Leucine and Poly-Glycyl-DL-Leucine

A method for the preparation of acylchlorides of amino acids and peptides was described by FISCHER¹. It consists in the action of phosphorus pentachloride on the suspension of the latter in freshly distilled acetylchloride under special conditions; they are obtained in the form of their hydrochlorides.

We have found that these acylchlorides undergo poly-condensation and can be used advantageously as monomers in the controlled preparation of polymeric polypeptides. The procedure is indicated in the following scheme.

Polymerisation is carried out either by heating the acylchloride in high vacuo at elevated temperatures or by dissolving it in dimethylformamide containing trimethylamine, which latter eliminates hydrogen chloride from the monomer in the course of the reaction. The polymers thus produced are hydrochlorides of the respective polypeptides.

This procedure can also be applied in cases where the widely used polymerisation through N-carboxy anhy-

¹ E. FISCHER, Ber. deutsch. chem. Ges. 38, 605, 2914 (1905).