

- [16] *H. Felthamp & N. C. Franklin*, *Tetrahedron* **21**, 1545 (1965); *D. H. Williams & N. S. Bhacca*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2742 (1964).
- [17] *A. F. Thomas & B. Willhalm*, *J. chem. Soc.*, B **1966**, 219.
- [18] *H. Budziewicki, C. Djerassi & D. H. Williams*, «Interpretation of Mass-Spectra of Organic Compounds», p. 41, Holden Day, Inc., San Francisco 1964.
- [19] *R. D. Stolow*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2170 (1964).
- [20] *S. Yamana*, *Bull. chem. Soc. Japan*, **34**, 1414 (1961).
- [21] *E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal & G. A. Morrison*, *Conformational Analysis*, p. 79, Interscience Publish., New-York 1965.

## 157. Chaleurs d'adsorption de quelques cycloalcanes sur du silicagel par chromatographie gaz-solide

par **C. Jeanneret<sup>2)</sup>**, **J. G. Fernandez-Garcia<sup>1)</sup>**, **H. P. Stauffer<sup>2)</sup>**  
et **C. G. Boissonnas<sup>1)</sup>**

Laboratoire de chimie-physique, Université de Neuchâtel, et  
Laboratoire de recherches des *Fabriques de Tabac Réunies S.A.*, Serrières-Neuchâtel

(23 VI 70)

*Summary.* Heats of adsorption on silicagel, for different cycloalcanes, have been measured by gas-solid chromatography. The experiments were carried out between 180 and 210 °C. Values based on the corresponding retention times and temperature parameters for cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane, and cyclooctane were found to be 7.5, 8.3, 10.0 and 11.5 kcal/mole, respectively.

Dans le cadre d'une étude des propriétés thermodynamiques des cycloalcanes, nous avons mesuré la chaleur d'adsorption, sur le silicagel, des cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane et cyclooctane. Dans ce but, nous avons déterminé, par chromatographie en phase gazeuse, les temps de rétention de ces substances. Comme cela a été exposé par plusieurs auteurs [1] [2] [3], on peut appliquer l'équation de *Clapeyron* sous la forme:

$$-\left[\frac{d \ln p}{d(1/T)}\right] = \left[\frac{d \ln t}{d(1/T)}\right] = \Delta H/R \quad \text{ou} \quad \ln t = -\Delta H/R T + C, \quad (1)$$

où  $p$  est la pression de vapeur,  $T$ , la température absolue,  $t$ , le temps de rétention, durée corrigée de passage de la substance dans la colonne,  $\Delta H$ , la chaleur d'adsorption et  $C$ , une constante d'intégration. Comme on le voit, on fait l'hypothèse que la substance adsorbée est constamment en équilibre avec sa vapeur et que la vitesse de vaporisation est proportionnelle à la pression de vapeur.

Les temps de rétention introduits dans ces expressions sont corrigés du fait que la température du débitmètre n'est pas celle de la colonne et que, d'autre part, la pression du gaz porteur, à l'entrée, est plus grande qu'à la sortie de la colonne [4].

La comparaison des mesures calorimétriques directes avec les valeurs trouvées par chromatographie est satisfaisante [1] [3] [5].

Nous avons utilisé un chromatographe à gaz avec détecteur à conductibilité thermique<sup>3)</sup>. Le gaz porteur est de l'hélium avec un débit de 30 ml/min (STP). Le silicagel adsorbant est introduit

<sup>1)</sup> Laboratoire de chimie physique, Université de Neuchâtel.

<sup>2)</sup> Laboratoire de recherches des *Fabriques de Tabac Réunies S.A.*, Serrières-Neuchâtel.

<sup>3)</sup> *Perkin-Elmer* 116 E.

dans une colonne en acier inoxydable de 26 cm de long et de  $1/4$  de pouce ( $\sim 6$  mm) de diamètre. La température est mesurée au moyen d'un couple thermoélectrique appliqué contre la colonne. Puis cette dernière est entourée de deux couches de cordon d'amiante.

Avant le début des mesures, on fait circuler de l'hélium durant une nuit sur l'adsorbant, la température étant maintenue à  $210^\circ\text{C}$ , température la plus élevée permise par cet appareil. L'injection d'adsorbant se fait ensuite au moyen d'une seringue<sup>4)</sup> étalonnée.

Le silicagel, «Gas Chromatography Supplies 990-5842», fourni par *Perkin-Elmer*, est tamisé jusqu'à une granulation comprise entre 200 et 250  $\mu\text{m}$ . Le benzène utilisé pour la mise au point de la méthode est du «benzène UVASOL *Merck* pour spectroscopie» et les quatre cycloalcanes «*purum*» ( $\geq 99\%$ ) proviennent de la maison *Fluka A.G.*

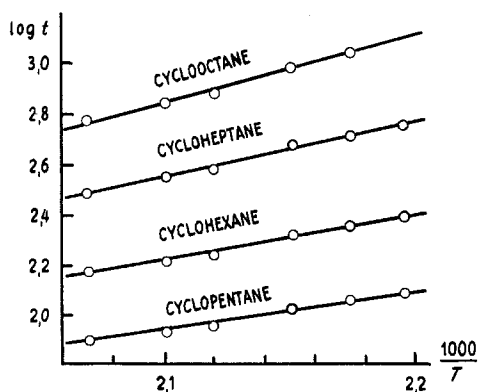


Fig. 1. Logarithme du temps de rétention en fonction de l'inverse de la température absolue  
Chaque point est une moyenne d'au moins 10 mesures

La chaleur d'adsorption du benzène sur le silicagel a déjà fait l'objet de plusieurs travaux, c'est pourquoi nous avons choisi ce système pour contrôler l'appareil et la méthode. Pour chacune de 7 températures comprises entre  $180$  et  $210^\circ\text{C}$ , nous avons effectué une dizaine d'injections de  $0,2 \mu\text{l}$  chacune. Nous avons obtenu ainsi une chaleur d'adsorption de  $10,8 \pm 0,4$  kcal/mole, alors que les valeurs trouvées par d'autres expérimentateurs [3] [6] [7] sont comprises entre 8 et 12 kcal/mole. Considérant cet accord comme satisfaisant, nous avons mesuré les chaleurs d'adsorption des cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane et cyclooctane, en déterminant chaque fois les temps de rétention de  $0,5 \mu\text{l}$  de substance à 6 températures comprises entre  $183$  et  $210^\circ\text{C}$ . L'opération a été répétée 12 fois pour chaque température et pour chaque substance. Par exemple, à  $210^\circ\text{C}$ , la valeur moyenne des temps de rétention corrigés est, en secondes, de  $78 \pm 2$  pour le cyclopentane, de  $149 \pm 3$  pour le cyclohexane, de  $303 \pm 2$  pour le cycloheptane et de  $590 \pm 6$  pour le cyclooctane. Le graphique  $\log t$  en fonction de  $1/T$  (figure 1) permet de tirer respectivement les valeurs de 7,5, 8,3, 10,0 et 11,5 kcal/mole pour les chaleurs d'adsorption, avec une déviation standard de  $\pm 0,5$  kcal/mole.

A partir des chromatogrammes, nous avons aussi calculé les isothermes d'adsorption [6] [8]. Les chaleurs tirées de ces isothermes ont une valeur de 10-15% plus élevée et sont moins précises que les résultats ci-dessus.

<sup>4)</sup> *Hamilton Type CR 700-20.*

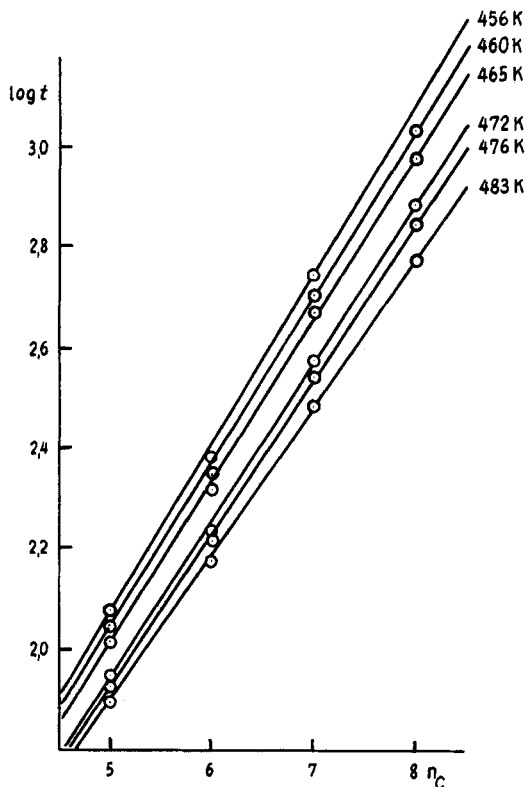


Fig. 2. Logarithme du temps de rétention en fonction du nombre d'atomes de carbone du cycloalcane  
Chaque point est une moyenne d'au moins 10 mesures

Sur la figure 2, nous avons porté le log du temps de rétention en fonction du nombre d'atomes de carbone du cycloalcane. Pour chaque température, on obtient une droite. Les chaleurs d'adsorption données par l'équation (1) sont reportées sur la figure 3, en fonction du nombre d'atomes de carbone du cycloalcane.

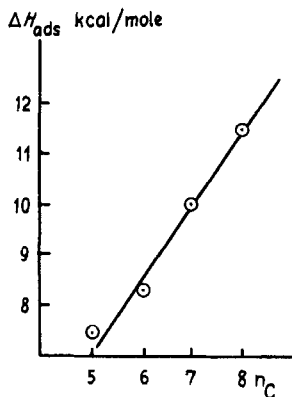


Fig. 3. Chaleur d'adsorption reportée en fonction du nombre d'atomes de carbone du cycloalcane

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] *S. A. Greene & H. Pust*, J. phys. Chemistry **62**, 55 (1958).  
 [2] *H. W. Habgood & J. F. Hanlan*, Canad. J. Chemistry **37**, 843 (1959); *P. E. Eberly Jr. & C. N. Kimberlin Jr.*, Trans. Faraday Soc. **57**, 1169 (1961); *P. E. Eberly Jr.*, J. phys. Chemistry **66**, 812 (1962).  
 [3] *P. E. Eberly Jr.*, J. phys. Chemistry **65**, 68 (1961).  
 [4] *A. T. James & A. J. P. Martin*, Biochem. J. **50**, 679 (1952).  
 [5] *R. L. Gale & R. A. Baebe*, J. phys. Chemistry **68**, 555 (1964); *R. A. Baebe & P. H. Emmett*, *ibid.* **65**, 184 (1961).  
 [6] *E. Cremer & H. Huber*, Angew. Chem. **73**, 461 (1961); *H. Knözinger & H. Spannheimer*, Z. physik. Chem. (Frankfurt) **45**, 117 (1965).  
 [7] *A. A. Isirikyan & A. V. Kiselev*, Proc. Acad. Sci. USSR, Sect. phys. Chemistry **115**, 473 (1957).  
 [8] *A. V. Kiselev & Y. I. Yashin*, «La chromatographie gaz-solide», Masson & Cie, Paris 1969; *E. Cremer & H. Huber*, Gas Chromatography **1962**, 169; *H. Knözinger & H. Spannheimer*, J. Chromatog. **16**, 1 (1964).

## 158. Peptide and Amide Bond Formation in Aqueous Solutions of Cyclic or Linear Polyphosphates as a Possible Prebiotic Process

by **Joseph Rabinowitz**

Department of Chemistry, University of California, Berkeley, California 94720, USA

(1. VI. 70)

*Résumé.* En faisant réagir des acides aminés en solution aqueuse, à température ordinaire et à pH env. 11, en présence de polyphosphates cycliques ou linéaires, on obtient des dipeptides avec des rendements allant jusqu'à 40%. Dans le cas de la sérine, on note uniquement la formation du dérivé O-phosphorylé, soit l'acide sérinephosphorique.

En faisant réagir un mélange de glycine (ou d'alanine) et de l'une des trois amines suivantes: phosphosérine, phosphoéthanolamine ou acide amino-2-éthanephosphonique, en solution aqueuse en présence de trimétaphosphate, on obtient à côté de la diglycine des quantités appréciables d'amide mixte, soit la N-glycyl-phosphosérine, la N-glycyl-phosphoéthanolamine et l'acide N-glycyl-amino-2-éthanephosphonique respectivement. Nous pensons que des peptides, phosphopeptides et amides mixtes de ce type sont également formés lors de réactions par décharge électrique dans des systèmes contenant de la phosphine, du méthane, de l'ammoniac et de l'eau.

Un mécanisme probable conduisant à la liaison peptidique ou amide serait la formation intermédiaire d'un acyphosphate cyclique ou ouvert de l'acide aminé, qui réagirait ensuite avec le groupe amino d'une deuxième molécule d'acide aminé ( $\rightarrow$  peptide) ou de l'amine ( $\rightarrow$  amide).

Ces réactions présenteraient un certain intérêt dans la formation prébiotique de la liaison peptidique et amide, ainsi que de la liaison ester phosphorique.

We have reported that several amino acids are condensed to dipptides in aqueous solutions of cyclic or linear polyphosphates, at pH above 7, at 70° and room temperature [1]. In the case of cyclic polyphosphates the best yields are obtained with trimetaphosphate, while for linear polyphosphates the yields increase with their average chain lengths. When hydroxy amino acids like serine are used, the main product from the reaction is O-phosphoserine, and only very small amounts of peptide are formed [1].

We have also previously found that when electric discharges are passed through mixtures containing phosphine<sup>1)</sup>, methane, ammonia, and water (believed to be

<sup>1)</sup> The possibility of existence of phosphine on the primitive earth has already been discussed [2].