

hand it permits the determination of ammonia nitrogen, which we have not yet studied but hope soon to explore.

Since we hope to use the method for analysis of virus proteins, we plan on the one hand to adapt it for use on protein hydrolysates, and on the other to decrease the amount of material required. The accuracy of the method even with very small amounts should be as high as is attained by the usual analytical methods for amino acids. Naturally we also hope to apply the method for the estimation of as many individual amino acids as possible, using colorimetric or other methods, where no specific adsorption procedures are available.

This investigation has been financially supported by a grant from "Statens Tekniska Forskningsråd"

We wish to express our sincere gratitude to Dr

N. G. HEATLEY, who has kindly revised the manuscript, and we also thank Miss SONJA LINDBERG, who has performed a great number of Kjeldahl analyses.

Zusammenfassung

Es wird eine leicht durchführbare Methode für die Trennung von Aminosäuregemischen in die vier natürlichen Gruppen – aromatische, basische, neutrale und saure – beschrieben. Die Methode beruht auf der Verwendung von vier Absorptionsfiltern, wovon drei hintereinandergeschaltet sind und die separat eluiert werden. Die Genauigkeit der Methode ist die bei der Aminosäureanalyse übliche; die für die Fraktionierung benötigte Zeit ist die gleiche wie diejenige der schnellsten Methoden, die bis jetzt für solche Zwecke benutzt wurden. Der große Vorteil der neuen Methode besteht darin, daß jede Trennungsreaktion nur einmal durchgeführt werden muß und daß alle Fraktionen völlig salzfrei erhalten werden.

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. – Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Variation de la chaleur spécifique du caoutchouc en fonction de l'élongation

La théorie développée par VOGT¹ prévoit que la chaleur spécifique du caoutchouc étiré doit être indépendante de l'élongation (à condition que la tension, à longueur constante, varie linéairement avec la température). HAMILL, MROWCA et ANTHONY² ont montré que la théorie de VOGT cesse d'être applicable lorsque l'extension du caoutchouc est accompagnée de la formation d'une seconde phase.

D'après les mesures de ORNSTEIN, WOUDA et EYMERS³, la chaleur spécifique du caoutchouc vulcanisé varierait considérablement avec l'étirement, passant par un minimum (65 % seulement de sa valeur initiale) pour une extension de l'ordre de 100 %. Il s'agissait de mesures de la chaleur spécifique moyenne entre 80°C et la température ordinaire. Avec un dispositif permettant d'évaluer la chaleur spécifique vraie à la température ordinaire, BOISSONNAS⁴ a répété ces mesures et obtenu des résultats très différents de ceux d'ORNSTEIN. Pour un échantillon de caoutchouc non vulcanisé, le chaleur spécifique ne varie pas plus de 3 % entre 0 et 200 % d'élongation; pour un échantillon de caoutchouc vulcanisé, elle varie au plus de 10 % entre 0 et 400 %.

Il nous a paru intéressant de reprendre ces dernières mesures en augmentant leur précision. Le calorimètre

employé, dérivé de celui qui a été utilisé par BOISSONNAS, est du type Nernst-Eucken. Sur un cylindre de «Dellite»¹ (diamètre 15 mm, épaisseur 0,4 mm, longueur 90 mm), sont enroulés un fil de platine (thermomètre) et un fil de constantan (chauffage). Un fil de caoutchouc (2 m environ, section carrée 3–4 mm²) est bobiné sur ce support à l'élongation désirée; le tout est suspendu dans un récipient dans lequel on fait le vide. L'ensemble est plongé dans un thermostat. L'énergie fournie par le courant de chauffe produit une élévation de la température du caoutchouc de 1°C environ.

En raison des grandes pertes thermiques dues à la faible capacité et la grande surface de l'équipage, la courbe température–temps s'écartait trop de la ligne droite pendant le refroidissement (phase finale de la mesure), pour permettre de calculer la correction au moyen de la classique formule de Regnault-Pfaundler. Nous avons employé un procédé très simple, applicable à toute mesure calorimétrique dans laquelle la marche de la température est nettement exponentielle. On établit un graphique sur papier logarithmique (échelle linéaire en abscisse pour le temps, échelle logarithmique en ordonnée pour la température); le coefficient angulaire de la droite obtenue donne alors le coefficient de la formule de Newton. La reproductibilité de nos mesures atteint ainsi $\pm 0,2\%$, bien que la correction de la fuite thermique soit de l'ordre de 8 %.

Les mesures faites avec un échantillon de caoutchouc non vulcanisé (fil découpé dans de la feuille anglaise), à 25°C, ne montrent pas de variation de la chaleur spécifique avec l'étirement, pour des élongations comprises entre 0 et 300 % (voir tracé I). Pour les caoutchoucs vul-

¹ W. W. VOGT, dans «Chemistry and Technology of Rubber», p. 375-76, Reinhold Publ. Corp., New York (1937).

² W. H. HAMILL, B. A. MROWCA et R. L. ANTHONY, Ind. eng. Chem. 38, 106 (1946).

³ L. S. ORNSTEIN, J. WOUDA et J. EYMERS, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 33, 273 (1930).

⁴ C. G. BOISSONNAS, Ind. eng. Chem. 31, 761 (1939).

¹ Papier bakéllité, produit par la Fabrique suisse d'Isolants, Bretonbac.

canisés, étudiés entre 0 et 350 % d'élongation, deux cas se sont présentés. Deux échantillons, dont la tension à longueur constante croît toujours linéairement avec la température, ont une chaleur spécifique qui augmente très légèrement avec l'extension (augmentation linéaire de 0,002 cal/g pour 100 % d'élongation) (voir tracé II). Pour trois autres échantillons, la chaleur spécifique est invariable pour les faibles étirements, puis il se présente un point de transition (qui, à 25°C, correspond à une élongation de 200 % environ), à partir duquel la chaleur spécifique croît relativement rapidement (0,015 à 0,020 cal/g pour 100 % d'élongation, soit dix fois plus rapidement que pour les deux échantillons précédents) (voir tracé III). A une température inférieure (13°C), la transition se produit déjà à des élongations plus petites. Dans le cas de ces trois échantil-

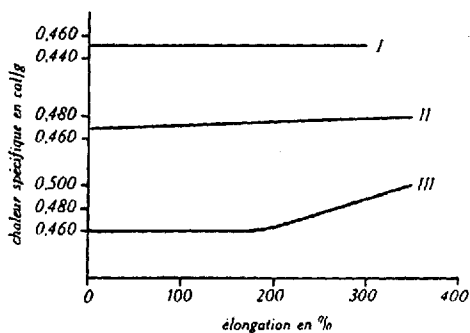


Fig. 1.

lons, la variation de la tension, à longueur constante, en fonction de la température, cesse d'être linéaire et réversible au-dessus de l'élongation correspondant au point de transition constaté dans les mesures de la chaleur spécifique.

On peut supposer, en se basant sur le travail de MEYER et FERRI¹, que le point de transition correspond à l'apparition assez soudaine d'une phase cristalline dont l'importance augmente avec l'extension. Ceci serait confirmé par le fait que, à la température de nos mesures, BEKKEDAHN et MATHESON² ont constaté que la chaleur spécifique du caoutchouc cristallisé est plus grande que celle du caoutchouc amorphe. Une confirmation de cette cristallisation par les rayons X reste à faire.

Des mesures faites avec un fil de Néoprène (Lyntron, U.S. Rubber) montrent aussi un point de transition, dont le déplacement avec l'abaissement de température est plus considérable que celui qui a été constaté pour le caoutchouc naturel.

ANDRÉ MAYOR

Laboratoire de Chimie-physique de l'Université de Neuchâtel, le 18 novembre 1946.

Summary

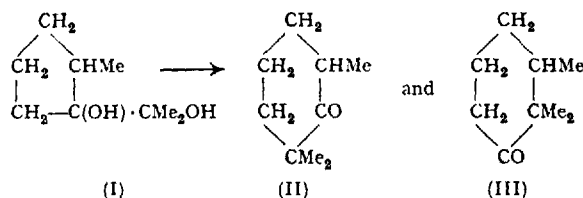
The variation of the specific heat with extension was determined for several samples of rubber. Non-vulcanized rubber shows no change of the specific heat when extended between 0 and 300 %. For vulcanized rubber, there is a very slight increase of the specific heat, proportional to the extension. For some samples a knee in the curve appears at about 200 % (at room tempera-

ture), the linear increase of specific heat being about ten times higher for higher extensions. It is supposed that this sudden increase is related to the «heat of crystallization».

A Synthesis of

2:2:3-Trimethylcyclohexane-1-carboxylic Acid

The *dl*-modification¹ of SAMUEL and MANASSE's keto-acid² on reduction with amalgamated zinc and concentrated hydrochloric acid gave a liquid acid¹, b. p. 118°C/5 mm. (*p*-phenylphenacyl ester, m. p. 114°C). It solidified completely on keeping for a long time, m. p. 58°C (not reported previously). On the basis of SIMONSEN's later formula³ for the keto-acid, the reduced acid should be represented as 2:2:3-trimethylcyclohexane-1-carboxylic acid, and this was supported by the dehydrogenation¹ of the corresponding methyl ester with selenium when *o*-xylene and 1:2-dimethylbenzene-3-carboxylic acid were obtained.



The structure of the reduced acid has now been finally settled by synthesis in the following way. Methyl 2-methylcyclopentan-1-ol-1-carboxylate, b. p. 94°C/20 mm, was allowed to react with excess of methyl magnesium iodide. The resulting pinacol (I), b. p. 110°C/19 mm, on heating with aqueous oxalic acid gave a mixture of trimethyl cyclohexanones (II) and (III), along with some non-ketonic product. 2:2:3-Trimethylcyclohexanone (III) was separated from this mixture by condensation with ethyl oxalate followed by hydrolysis of the resulting oxalyl derivative. The pure ketone (III) gave a cyanohydrin, m. p. 111°C, which was easily dehydrated with phosphorus oxychloride and pyridine to 1-cyano-2:2:3-trimethyl- Δ^6 -cyclohexene, b. p. 119°C/30 mm. The latter on hydrolysis with sulphuric acid gave the corresponding unsaturated acid, m. p. 135°C, and this on hydrogenation in acetic acid solution in presence of Adams catalyst was converted into 2:2:3-trimethylcyclohexane-1-carboxylic acid. The synthetic acid was found to be identical with the product previously obtained by the Clemmensen reduction of SAMUEL and MANASSE's keto-acid and gave the same *p*-phenylphenacyl ester, m. p. 114°C.

R. N. CHAKRAVARTI

Lister Antiseptics, Cossipore, Calcutta, November 22, 1946.

Résumé

L'acide cétonique de SAMUEL et MANASSE obtenu par la transformation du quinone camphorique a été déjà réduit par l'auteur avec formation d'un acide saturé, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, dont la constitution est maintenant prouvée par sa synthèse. L'auteur a trouvé aussi que l'éther méthylique de l'acide 2-méthylcyclopentan-1-ol-1-carboxylique fournit par transformation pinacolique un mélange de 2:2:3-triméthyl- et 2:2:6-triméthylcyclohexanones.

¹ K. H. MEYER et C. FERRI, *Helv. chim. acta* 18, 583 (1935).

² N. BEKKEDAHN et H. MATHESON, *J. Research Nat. Bur. Standards* 15, 503 (1935).

³ CHAKRAVARTI, *Indian chem. Soc.* 20, 301 (1943).

² MANASSE and SAMUEL, *B* 30, 3157 (1897); *ibid.* 35, 3831 (1902).

³ SIMONSEN *et al.*, *Soc.* 127, 1295 (1925); *ibid.* 1927, 77.