

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-

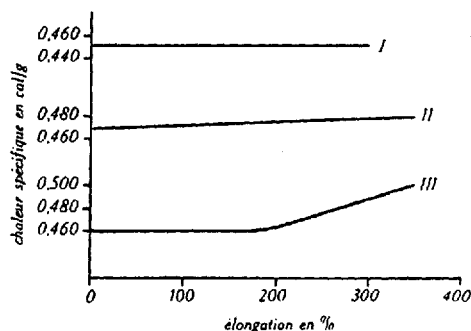


Fig. 1.

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, BEKKEDAHL 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

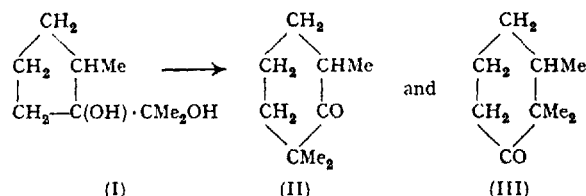
The variation of the specific heat with extension was determined for several samples of rubber. Non-vulcanized rubber shows no change of the specific heat when extended between 0 and 300 %. For vulcanized rubber, there is a very slight increase of the specific heat, proportional to the extension. For 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 trimethylcyclohexanones (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-Δ⁴-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, C₁₀H₁₈O₂, 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. BEKKEDAHL 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.

Synthèse des 5- et 7-trifluorométhyl-quinoléines

En soumettant la *m*-trifluorotoluidine à la réaction de Skraup, nous avons obtenu un mélange des 5- et 7-trifluorométhyl-quinoléines. Le dérivé 5 fond à -70°C et bout à $223,8^{\circ}\text{C}$ sous 762 mm. Le dérivé 7 fond à 66°C et bout à $236,6^{\circ}\text{C}$ sous 762 mm. L'analyse thermique a permis de déterminer le % des dérivés 5 et 7 dans le produit de la réaction; ce mélange contient 33,6% de dérivé 5, tandis que dans la synthèse des méthyl-quinoléines, à partir de *m*-toluidine, par la même méthode, on trouve seulement 20% de 5-méthylquinoléine¹. Ceci semble indiquer que l'empêchement stérique causé par le groupement CH_3 est plus considérable que celui dû au groupe CF_3 . Ces quinoléines sont hydrolysées en acides quinoléine-carboxyliques correspondants, par chauffage avec l'acide bromhydrique en tube scellé.

L'introduction du fluor dans la quinoléine augmente d'une manière considérable la résistance à l'oxydation, comme chez les autres dérivés fluorés². Ainsi, pour oxyder 9 g de méthylquinoléine par le permanganate en milieu alcalin, il faut 8 à 9 heures, tandis que plusieurs jours sont nécessaires pour oxyder dans les mêmes conditions une quantité équivalente de trifluorométhyl-quinoléine.

Nous avons également préparé la 7-trifluorométhyl-1, 2, 3, 4-tétrahydroquinoléine, p. f. $33,5^{\circ}\text{C}$, p. éb. $256,5^{\circ}\text{C}$ sous 758 mm, de même que l'iodoéthylate de la 7-trifluorométhylquinoléine, p. f. 220°C . Ce iodoéthylate a été transformé en bleu de quinaldine par condensation à chaud avec l'iodoéthylate de quinaldine et le formol, en présence de soude caustique.

Nous avons enfin comparé les constantes d'ionisation des 5- et 7-trifluorométhyl-quinoléines à celles des quinoléines correspondantes. Les données de la littérature concernant ces dernières étant incertaines^{1, 3}, nous avons également déterminé les constantes d'ionisation de la quinoléine elle-même et de la 7-méthylquinoléine.

Les valeurs que nous avons déterminées avec une électrode à quinhidrone concordent parfaitement avec celles obtenues par JANTZEN¹.

	F. E.	p_H	K
Quinoléine	0,2456	3,51	$1,05 \cdot 10^{-9}$
7-Méthylquinoléine . .	0,2382	3,64	$1,91 \cdot 10^{-9}$
7-Trifluorométhyl- quinoléine	0,3006	2,58	$1,44 \cdot 10^{-11}$
5-Trifluorométhyl- quinoléine	0,3026	2,55	$1,26 \cdot 10^{-11}$
	FELSING et BIGGS	JANTZEN	
Quinoléine	$0,63 \cdot 10^{-9}$		$1,1 \cdot 10^{-9}$
7-Méthylquinoléine . .	$1,20 \cdot 10^{-9}$		$1,8 \cdot 10^{-9}$

E. POUTERMAN et A. GIRARDET

Laboratoire de chimie générale, Université de Gand, et Ecole de pharmacie, Université de Lausanne, le 17 novembre 1946.

Nous remercions M. le Prof. GOUBAU, de l'Université de Gand, pour le trifluorure d'antimoine.

Summary

Starting from *m*-trifluorotoluidine, we have prepared both the 5- and 7-trifluoroquinolines. These are the first fluorinated quinolines ever prepared, where fluorine is in the side chain.

Their physical and chemical properties are described; the introduction of the trifluoromethyl group in the molecule of quinoline increases its stability and greatly diminishes the constant of ionization.

Etude du remplacement catalytique du brome par l'hydrogène en présence du Ni-Raney

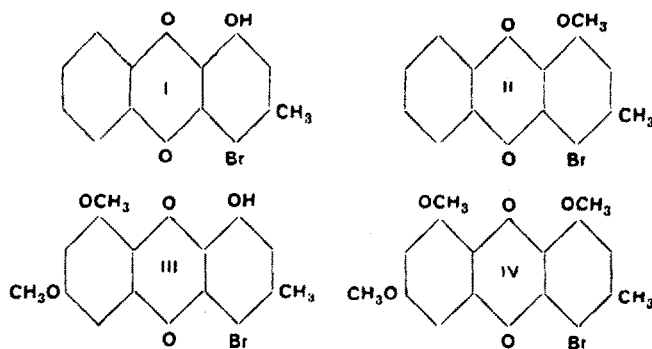
L'action de l'hydrogène en présence de Ni-Raney sur les composés halogénés aromatiques a retenu l'attention de nombre d'auteurs. WINANS¹ décrit l'expérience sur le nitro-benzène chloré, mais vu qu'il est plus facile de réduire la fonction nitro de la chaîne latérale que de substituer l'hydrogène au brome, il obtient de la chloro-aniline. PATY² et ANGLADE³ réussissent le remplacement par de l'hydrogène du halogène fixé sur le noyau benzénique, tout en indiquant que le travail sous pression provoque une résinification et qu'une température élevée risquerait de réduire le noyau.

Nous nous sommes proposé d'étudier d'une manière plus détaillée la débromuration de quelques dérivés anthraquinoniques en présence du Ni-Raney, cette réaction présentant un intérêt aussi bien du point de vue théorique que du point de vue synthétique.

Tout d'abord nous avons constaté que si la déhalogénéation est assez rapide dans le cas du *p*-bromo-*m*-crésol, elle l'est beaucoup moins pour le produit méthylé (le groupe méthoxy est en position para par rapport au brome). Pour le di-bromo-métacrésol méthylé l'atome de brome fixé en ortho par rapport au groupe méthoxy est le premier enlevé, aussi rapidement que celui du mono-bromo-métacrésol.

Cette constatation faite, nous avons choisi les quatre corps ci-dessous pour suivre la marche de la réaction sous l'influence de la pression, de la température et de la nature du substituant, en tenant compte de sa position par rapport au groupe à réduire.

- I. 1-oxy-3-méthyl-4-bromo-anthraquinone.
- II. 1-méthoxy-3-méthyl-4-bromo-anthraquinone.
- III. 1-oxy-6, 8-diméthoxy-3-méthyl-4-bromo-anthraquinone.
- IV. 1, 6, 8-triméthoxy-3-méthyl-4-bromo-anthraquinone.



¹ WINANS, Amer. Soc. 61, 3564 (1939).

² PATY, Bull. Soc. chim. France 5, 1600 (1939).

³ ANGLADE, Bull. Soc. chim. France 6, 473 (1939).

¹ JANTZEN, Dechema Monographien (Berlin) 48 (1932).

² GONZE, Bull. Soc. chim. Belg. 43, 504 (1934).

³ FELSING et BIGGS, J. amer. chem. Soc. 55, 3624 (1933).