

QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DES NITROPARAFFINES

par T. URBAŃSKI (*).

(Professeur à l'École Polytechnique de Varsovie.)

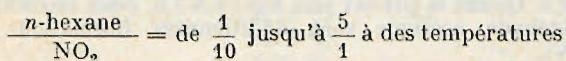
Les recherches sur les nitroparaffines que j'ai l'honneur de vous présenter sont conduites par mes collaborateurs et moi-même depuis 1934.

C'est justement à cette époque, qu'avec l'aide de mon assistant M. SŁON, nous avons réussi à nitrer des paraffines en opérant avec un excès de NO_2 à une température supérieure à 200° , or en phase gazeuse. Les notes préliminaires ont paru en 1936-37 dans les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris (1).

Ce travail a été exécuté simultanément et indépendamment des recherches des chimistes américains HASS, HODGE et VANDERBILDT (2) de Purdue University, qui ont nitré des paraffines au moyen de vapeurs d'acide nitrique à une température plus élevée (420°).

Le travail sur la nitration en phase gazeuse a été continué mais toutes les notes sur les résultats ont été détruites pendant la guerre.

Avec l'aide de mon collaborateur ŚLEBODZIŃSKI (3) les recherches ont été reprises après la guerre. Nous avons examiné la nitration du *n*-hexane, dans les conditions des différentes relations :



variant de 200 à 300°. Le rendement en produits de nitration condensés a atteint 30 %. Les produits consistent en 50 % de mononitro-1-, 2- et 3-hexane, ou tous les isomères possibles. En outre, il y avait les nitroparaffines à chaînes plus courtes : nitrométhane, nitroéthane nitro-1 et 2 propane (25 à 40 %) et des produits huileux, non distillables, (15 à 30 %) qui ont une teneur en azote indiquant la présence de produits dinitrés. Parmi les produits volatils il y avait aussi des produits d'oxydation : le formaldéhyde, l'aldéhyde acétique et les acides carboxyliques.

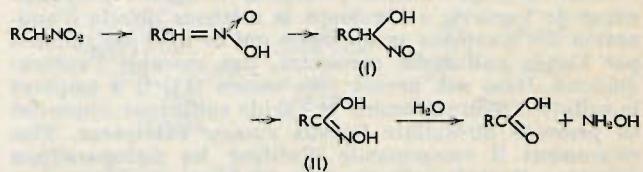
Les réactions principales des nitroparaffines peuvent être classées en deux catégories :

- 1) Réactions d'isomérisation,
- 2) Réactions d'addition et de condensation.

Les réactions d'isomérisation.

BAMBERGER (4) a découvert une réaction très intéressante d'isomérisation des nitroparaffines primaires en acides hydroxamiques (II). La réaction passe probablement par l'intermédiaire de la forme acides nitroparaffines et ensuite par le composé nitrosé bleu (I) qui est isomérisé rapidement en composé isonitrosé (II) qui n'est autre que l'acide hydroxamique. Les acides hydroxamiques ne sont pas très stables et s'hydrolysent facilement en acides carboxyliques

et hydroxylamine :

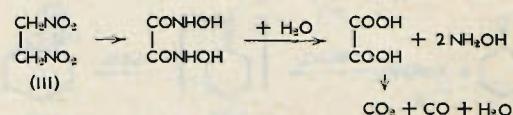


La réaction a été utilisée comme procédé de fabrication de l'hydroxylamine aux États-Unis grâce aux recherches de HASS et LIPPINCOTT (5).

Nous avons utilisé cette méthode en partant du diméthoxy-1,2 éthane (III) qui constitue le composé nitré primaire le meilleur marché. C'est une nitroparaffine primaire la plus simple, n'ayant que des groupes nitrés primaires.

Le dinitroéthane peut être préparé simplement par addition de peroxyde d'azote à l'éthylène d'après DEMIANOV (6) et plus récemment d'après LÉVY, SCAIF et WILDER SMITH (7).

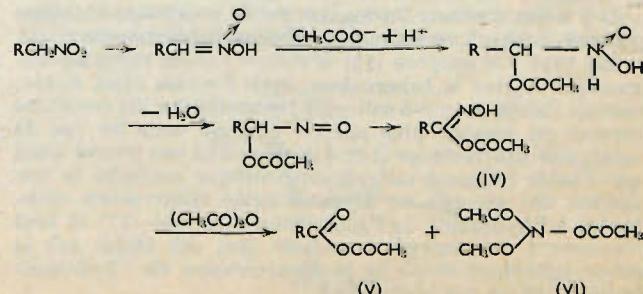
La réaction qui a été examinée par Dobosz et moi-même (8) est conduite de la manière suivante: on ajoute le dinitroéthane par portions à de l'acide sulfurique concentré, chauffé à 100°. L'hydrolyse est suivie par le dégagement des gaz, résultant de la décomposition de l'acide oxalique:



La solution contient alors le sulfate d'hydroxylamine. On la refroidit et on ajoute de l'éthanol : le sulfate d'hydroxylamine de haute pureté précipite.

Le rendement en sulfate d'hydroxylamine était de 79 % de la théorie.

En 1949, j'ai examiné l'isomérisation des nitroparaffines primaires sous l'action de l'anhydride acétique en présence d'un agent basique tel que l'acétate de sodium ou la pyridine. Voici le mécanisme que je suggère (9) pour cette réaction :

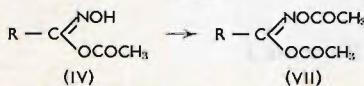


(*) Conférence faite le 23 mai 1961 devant la Société chimique de France.

Les produits de cette réaction sont: l'anhydride de l'acide provenant de la nitroparaffine et de l'acide acétique (V) et de la triacétylhydroxylamine (VI).

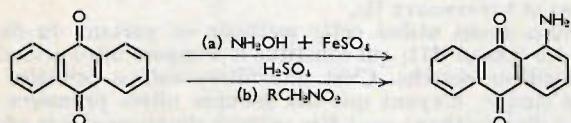
Ils se forment probablement par une scission de la double liaison C = NOH dans l'intermédiaire hypothétique (IV) suivie de l'acétylation des fractions ainsi formées.

Si on remplace l'anhydride acétique par le céttène, la réaction est analogue mais l'acétylation est moins vigoureuse. Or l'intermédiaire (IV) est acétylé et fournit l'acide diacétilyhydroxamic (VII) (10).



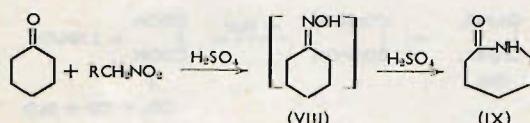
L'aptitude des nitroparaffines primaires à fournir de l'hydroxylamine a été utilisée par plusieurs auteurs.

Ainsi, TURSKI l'ancien professeur à l'École Polytechnique de Varsovie a développé la méthode directe d'amination des composés aromatiques qui ne sont pas sulfonés par l'acide sulfurique concentré, par exemple l'anthraquinone. Dans son brevet plus ancien (11) il a employé le sulfate d'hydroxylamine et l'acide sulfurique concentré en présence du sulfate ferreux comme catalyseur. Plus récemment il recommande d'utiliser les nitroparaffines primaires dans le même milieu acide et en présence de pentoxyde de vanadium comme catalyseur (12). La réaction conduit à l'aminoo-1-antraquinone.

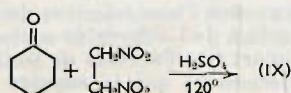


Une autre application des nitroparaffines primaires d'après les brevets de NOVOTNY (13) consiste en une nouvelle méthode de préparation du caprolactame à partir de la cyclohexanone.

On chauffe la cyclohexanone avec une nitroparaffine primaire en présence d'acide sulfurique concentré à la température de 120-125° et on obtient le caprolactame (IX) sans être obligé d'isoler l'oxime de la cyclohexanone (VIII) :



Nous avons examiné cette réaction et nous l'avons confirmée. En outre, nous avons utilisé le dinitroéthane comme nitroparaffine la plus simple (14). Le caprolactame a été obtenu avec un rendement de 72 % :



Il y a lieu d'attirer l'attention sur la possibilité d'utiliser certains acides hydroxamiques comme médicaments.

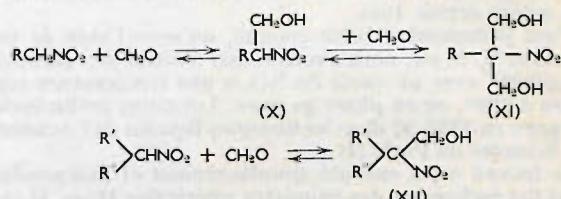
En 1949 j'ai proposé (15) d'utiliser l'acide salicylhydroxamique contre la tuberculose, mais l'action était faible; ensuite l'acide bromo-5 salicylhydroxamique a été considéré comme un remède plus efficace surtout dans les cas de méningite tuberculeuse (16). Les cliniciens ont trouvé aussi que l'acide bromo-5 salicylhydroxamique empêche la formation des souches de *Mycobacteriae tuberculosis* résistantes à l'hydrazide de l'acide iso-nicotinique (17) et tout récemment des auteurs canadiens (18) ont établi que la même substance empêche la désactivation de l'hydrazide iso-nicotinique par acétylation.

L'avantage de l'acide bromo-5 salicylhydroxamique par rapport à l'acide *p*-aminosalicylique réside dans la tolérance plus grande pour la première de ces deux substances.

Il faut ajouter que l'acide salicylique a été trouvé être un remède efficace contre certaines mycoses de la peau (19). Cette substance présente l'intérêt d'exercer une action systémique, semblable à celle de la griseofulvine mais moins forte.

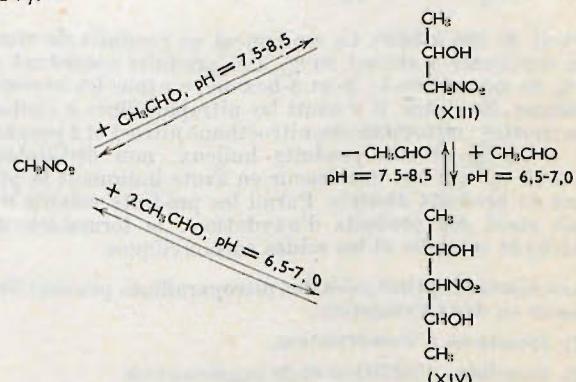
Les réactions d'addition et de condensation.

HENRY a découvert en 1895-96 (20) la réaction d'addition des aldéhydes ou cétones aux nitroparaffines primaires ou secondaires par une variante de la réaction d'aldolisation. La réaction avec le formaldéhyde est la plus connue. Elle donne les nitroalcools (X), (XI) et (XII).



L'addition de formaldéhyde s'effectue sous l'action catalytique de bases moyennement fortes comme $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, généralement vers pH 7 à 8. La réaction est réversible : l'élévation du pH produit la scission avec départ de l'aldéhyde.

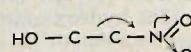
ECKSTEIN et T. URBAŃSKI (21) ont examiné l'addition de l'aldéhyde acétique au nitrométhane. Ils ont trouvé que l'addition d'une molécule d'aldéhyde acétique (formation de XIII) s'effectue à une valeur de pH comprise entre 7,5 et 8,5. Quand le pH est plus bas : 6,5-7,0, deux molécules d'aldéhyde acétique sont additionnées (formation de XIV).



Il est possible de passer du composé mono-oxhydrylé (XIII) au diol (XIV) en abaissant le pH en présence d'un excès d'aldéhyde acétique. Par contre, le diol (XIV) perd une molécule d'aldéhyde acétique si le pH s'élève.

Des résultats semblables ont été obtenus pour l'addition de l'aldéhyde iso-valérique au nitrométhane (22).

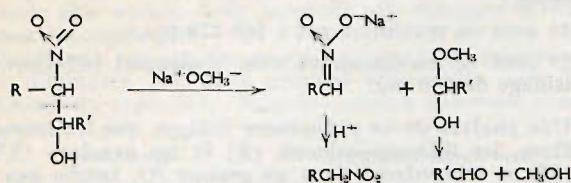
Il est évident que le groupe nitré est responsable de la rupture facile de la liaison C — C dans les nitroalcools. Cela peut être expliqué par l'effet attracteur d'électrons exercé par le groupe nitré :



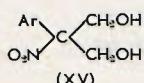
Nous avons utilisé cette propriété pour détacher une molécule de formaldéhyde des nitroalcools. La méthode

la plus efficace consiste en l'action de l'alcoolate de sodium, par exemple CH_3ONa . Il se forme le sel de sodium de l'ac-nitroparaffine et l'aldéhyde :

Voici le schéma de la réaction :



Il faut remarquer que les diols (XV) qui dérivent des aralcanes et possèdent la formule générale (XV) ont des propriétés fungistatiques (23).



Voici quelques exemples de cette activité :

Ar =  présente des propriétés fungistatiques :

à la concentration 0,01 % contre *Fusarium culmorum*
à la concentration 0,25 % contre *Alternaria tenuis*
à la concentration 0,01 % contre *Rhizoctonia solani*.

Ar = $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$ présente les activités respectives :

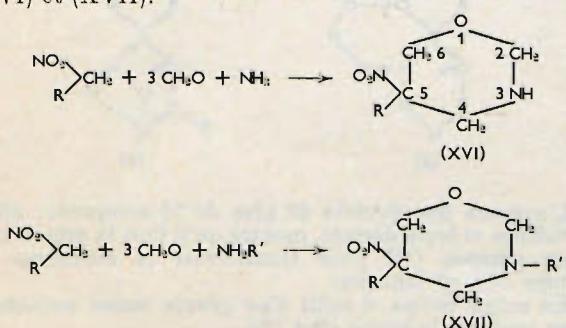
0,05 %
0,05 %
0,1 %

Ar = $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ présente les activités respectives :

0,25 %
0,01 %
0,25 %

Nos recherches sur les produits de condensation sont consacrés surtout aux dérivés de la tétrahydro-oxazine-1,3. Notre première publication est parue en 1947 (24). Elle a été suivie par un certain nombre des publications plus récentes (25).

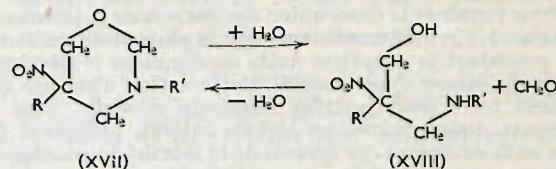
Voici le principe de la réaction de formation de ces composés renfermant le cycle de la tétrahydrooxazine-1,3 (XVI) et (XVII).



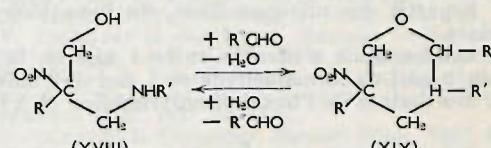
La plus remarquable propriété de ces composés réside dans leurs réactions d'ouverture du cycle. Cette ouverture est accompagnée d'hydrolyse, dégagement de formaldéhyde et formation des aminoalcools (XVIII). Elle s'effectue par chauffage des composés (XVI) et (XVII) avec les acides. Les meilleurs résultats sont obtenus par l'action de l'acide chlorhydrique en solution diluée dans l'éthanol (jusqu'à la concentration 1,5 % environ en HCl). La réac-

tion peut être facilitée par l'irradiation avec les rayons ultraviolets (26).

La réaction est réversible : les aminoalcools réagissent avec la formaldéhyde en milieu neutre :



Les aminoalcools (XVIII) peuvent aussi réagir avec différents aldéhydes, pour former les dérivés (XIX) d'oxazines-1,3 substituées en position 2 (27). La réaction est également réversible.



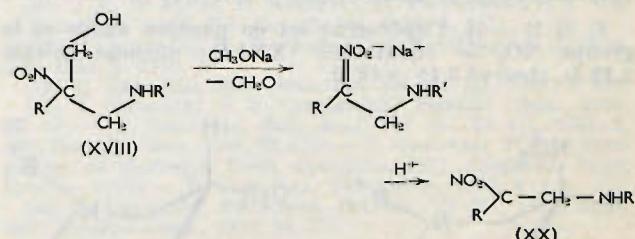
L'ouverture facile du cycle de l'oxazine-1,3 peut être expliquée si on admet que la liaison C—O—C dans les

6 1 2

tétrahydrooxazines-1,3 possède le caractère de la liaison des acétals. Cette idée a été exprimée dans diverses publications (28) et a été ensuite confirmée par analyse des spectres d'absorption dans l'infrarouge (29). Nous avons trouvé que tous les dérivés de la tétrahydrooxazine-1,3 donnent trois bandes d'absorption.

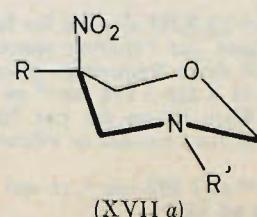
1 150 — 1 050, 955 — 925 et 855 — 800 cm^{-1} qui sont caractéristiques pour les liaisons des acétals.

Les aminonitroalcools (XVIII) peuvent être soumis à la réaction de dégradation au moyen du méthylate de sodium (30). Il y a détachement d'une molécule de formaldéhyde :



Il se forme un sel sodique de la forme aci du groupe nitro. Celui-ci par action d'un acide, est transformé en composé aminonitré (XX) qui serait difficile à préparer par voie directe à partir de la nitroparaffine, du formaldéhyde et de l'aminié.

Je vais maintenant mentionner les résultats de notre étude des moments électriques de ces composés. Cette étude a consisté à calculer les moments électriques des différentes conformations des composés (XVII) et à les comparer avec les valeurs expérimentales (31). Les résultats de cette comparaison montrent qu'une conformation de ces composés est possible. Celle-ci est représentée par la formule (XVII a).



R est ici CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , ou C_4H_9 . R' est cyclohexyle. La valeur calculée est = 4,37 D, les valeurs expérimentales sont = 4,41-4,46 D.

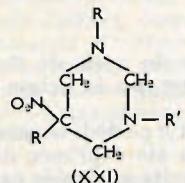
Il est intéressant de noter que le groupe R même très petit (comme CH_3) a toujours la position équatoriale.

Pour terminer la description des dérivés de la tétrahydro-oxazine-1,3 je vais mentionner que la plupart de ces composés possèdent la propriété nette de diminuer le développement du cancer expérimental. Cette action n'est pas suffisamment forte pour justifier beaucoup d'espoir, mais elle présente quand même un certain intérêt, indiquant l'action anticancéreuse des dérivés de la tétrahydrooxazine-1,3.

Je pense que c'est le groupe méthylénique en position 2 qui est responsable de l'action anticancéreuse. Il semble — qu'étant mobile — il puisse exercer une action méthylante, ou que les composés tétrahydrooxazines-1,3 puissent être considérés comme source de formaldéhyde actif (32).

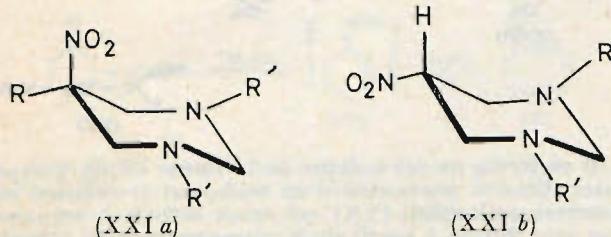
Le cycle de l'oxazine-1,3 n'est pas le seul qui puisse se former à partir des nitroparaffines, du formaldéhyde et des amines.

Si la condensation s'effectue entre 1 mol de la nitroparaffine, 3 mol de formaldéhyde et 2 mol de l'amine, on obtient des dérivés de l'hexahydropyrimidine (XXI) (33).



La conformation de ces composés a été étudié au moyen de la mesure et du calcul des moments électriques (34). Cette étude a conduit à la conclusion suivante :

- 1) le cycle est en forme de chaise;
- 2) les alcoyles R (de CH_3 à C_4H_9) sont en position équatoriale et le groupe NO_2 — en position axiale (XXI a); moment calculé = 4,35 D, observé 4,39-4,45 D.
- 3) Si R = H, l'hydrogène est en position axiale et le groupe NO_2 — équatoriale (XXI b); moment calculé 3,12 D, observé 3,15-3,18 D.



Il est également possible d'obtenir des composés avec des cycles plus grands, par exemple à 8 chaînons. Ce sont les dérivés de l'oxa-1 aza-3 cyclooctane (XXII) qu'on peut préparer à partir de nitro-1 propane (24), et du diaza-1,5 cyclooctane (XXIII) (35) qui peuvent être obtenus aussi sous forme de composés à cycles condensés (XXIV) (36). La conformation de ces composés a été également déterminée par la méthode des moments électriques (XXIII a) et (XXIV a) (39).

La conformation (XXIII a) avec les liaisons hydrogène paraît être confirmée par l'analyse spectrale dans l'infrarouge. On aperçoit deux fréquences pour le groupe NH : 3 475-3 448 cm^{-1} et 3 228-3 190 cm^{-1} ce qui semble indiquer un groupe libre et un lié par liaison hydrogène. On peut aussi noter deux bandes de vibrations symétriques de NO_2 .

NO_2 : 1 361 cm^{-1} et 1 325 cm^{-1} , ce qui indiquerait aussi un groupe libre et un lié.

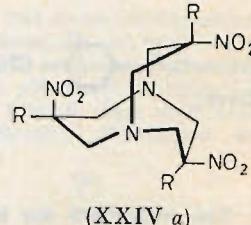
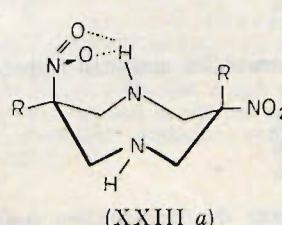
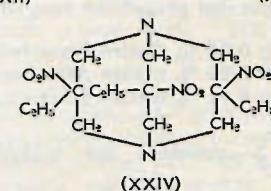
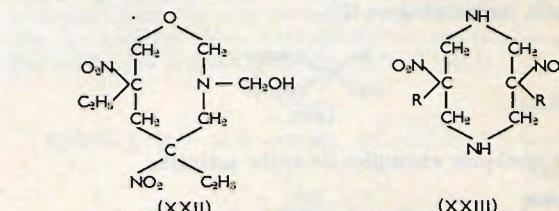
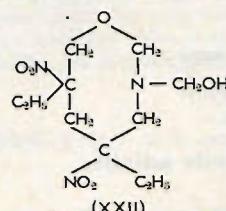
Liaison hydrogène.

En 1953 j'ai remarqué (38) que les spectres d'absorption dans l'ultraviolet des nitroparaffines, nitroalcools, aminonitroalcools et oxazines-1,3 peuvent être classés en deux groupes :

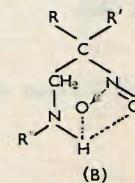
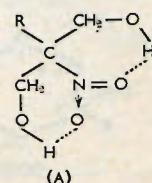
1^o avec un maximum net à 260-270 $\text{m}\mu$,

2^o sans ce maximum et avec seulement inflexion au voisinage de 270 $\text{m}\mu$.

Une analyse de ce phénomène indique que les nitroparaffines, les nitromonoalcools (X) et les oxazines (XVI-XVII) se rencontrent dans un groupe (1), tandis que les diols (XI), les aminonitroalcools (XVIII) et les aminonitro-composés (XX) donnent les spectres du groupe (2).



J'ai proposé l'explication suivante pour ces phénomènes : le groupe nitré est lié avec les groupes hydroxylés ou aminés par des liaisons hydrogène, en formant les cycles hexagonaux (A) et (B) :



L'examen des spectres de plus de 50 composés : nitroparaffines et leurs dérivés, montre qu'il faut la présence de deux groupes OH pour transformer le maximum du groupe NO_2 en inflexion.

En même temps, il suffit d'un groupe aminé secondaire pour produire le même effet (39).

Il me semble que ce fait puisse être expliqué si on admet la nature électrostatique de la liaison hydrogène. D'un côté, nous avons le groupe nitré qui est un fort accepteur d'électrons. De l'autre, nous avons les groupes hydroxylés et aminés qui sont donneurs d'électrons. Mais comme les groupes aminés sont plus forts comme donneurs, l'action produisant les liaisons hydrogène sera plus forte. Il semble que ces observations expérimentales montrent que les liaisons hydrogène sont surtout d'origine électrostatique.

Évidemment, il fallut examiner les spectres d'absorption dans l'infrarouge des nitroalcools et des composés aminonitrés.

Ces recherches (40) ont confirmé l'existence des liaisons hydrogène. Les bandes de OH sont déplacées vers les fréquences plus basses. Leur intensité est diminuée et leur largeur est augmentée.

Quant aux bandes des groupes nitrés, leurs fréquences sont diminuées par deux groupes hydroxylés dans les composés du type (XI). Voici les valeurs que nous avons obtenues :

Composés	Les vibrations asymétriques
RCH_2NO_2	
CH_2OH	1567 cm^{-1}
$\begin{array}{c} \\ \text{R} - \text{C} - \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$1555-1534 \text{ cm}^{-1}$
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	
	Les vibrations symétriques
RCH_2NO_2	$1361-1342 \text{ cm}^{-1}$
CH_2OH	
$\begin{array}{c} \\ \text{R} - \text{C} - \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$1319-1310 \text{ cm}^{-1}$

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) T. URBANSKI et M. SŁON, *C. R.*, 1936, **203**, 620; 1937, **204**, 870.
- (2) H. B. HASS, E. B. HODGE et B. M. VANDERBILDT, *Ind. Engng Chem.*, 1936, **28**, 339.
- (3) T. ŚLEBODZIŃSKI et T. URBANSKI, en préparation.
- (4) BAMBERGER et E. BRÜST, *Ber.*, 1905, **35**, 45.
- (5) S. B. LIPPINCOTT et H. B. HASS, *Ind. Engng Chem.*, 1939, **31**, 118.
- (6) N. Y. DEMIANOV, *Thèse*, Moscou, 1899; — N. Y. DEMIANOV et K. SIDORENKO, *J. Soc. Chim. Russe*, 1909, **41**, 831.
- (7) N. LEVY, W. C. SCAIFE et A. E. WILDER-SMITH, *J. chem. Soc.*, 1946, p. 1096; 1048, p. 52.
- (8) T. URBANSKI et T. DOBOSZ, Brevet Polonais 40008, 1956; — T. URBANSKI et T. DOBOSZ, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, Cl. III, 1957, **5**, 541.
- (9) T. URBANSKI, *J. chem. Soc.*, 1/49, 3374.
- (10) T. URBANSKI et W. GURZYŃSKA, *Roczniki Chem.*, 1951, **25**, 213.
- (11) J. S. TURSKI, Brevet allemand, 287756, 1915.
- (12) J. S. TURSKI, Brevet britannique 564610, 1944.
- (13) A. NOVOTNY, Brevets suisses 253953, 1949; 273402, 1952; Brevets États-Unis 2569114, 1952.
- (14) T. URBANSKI et A. PIOTROWSKI, Brevet polonais 40009, 1956; *Bull. Acad. Pol. Sci.*, Cl. III, 1957, **5**, 543.
- (15) T. URBANSKI, *Przemysł chem.*, 1949, **21**, 457; *Nature*, 1950, **267**, 1666.
- (16) T. URBANSKI, S. HORNUNG, S. SŁOPEK et J. VENULET, *Nature*, 1952, **170**, 753.
- (17) S. HORNUNG, F. AMALOWICZ, Z. BRODA, Z. NECIUK-SZCZERBIAŃSKI, E. PARYSKI, M. POLONCZYK et T. RAPP, *British J. Tuberculosis*, 1958, p. 19.
- (18) W. JOHNSON et E. MANKIEWICZ, Montréal, communication privée.
- (19) H. HALWEG et P. KRAKOWKA, *Bull. Acad. Pol. Sciences*, Cl. III, 1955, **3**, 437; — J. ALKIEWICZ, Z. ECKSTEIN, J. HALWEG et P. KRAKOWKA, *Nature*, 1957, **180**, 1204.
- (20) L. HENRY, *C. R.*, 1895, **120**, 1265; 1895, **121**, 215; 1896, **122**, 121.
- (21) Z. ECKSTEIN et T. URBANSKI, *Roczniki Chem.*, 1952, **26**, 571.
- (22) T. URBANSKI, Z. ECKSTEIN et W. SŁOBĘCKA, *Roczniki Chem.*, 1955, **29**, 399.
- (23) Z. ECKSTEIN, E. GROCHOWSKI et T. URBANSKI, *Roczniki Chem.*, 1960, **34**, 931.
- (24) E. L. HIRST, J. K. N. JONES, S. MINAHAN, F. W. OCHYŃSKI, A. T. THOMAS et T. URBANSKI, *J. chem. Soc.*, 1947, p. 924.
- (25) T. URBANSKI et D. GÜRNE, *Roczniki Chem.*, 1954, **28**, 175; 1957, **31**, 869; — T. URBANSKI et H. PIOTROWSKA, *ibid.*, 1955, **29**, 379; — T. URBANSKI et J. KOLESIŃSKA, *ibid.*, 1955, **29**, 392; — T. URBANSKI, H. DABROWSKA, B. LESIOWSKA et H. PIOTROWSKA, *ibid.*, 1957, **31**, 687.
- (26) D. GÜRNE et R. URBANSKI, *Roczniki Chem.*, 1957, **31**, 855.
- (27) H. PIOTROWSKA et T. URBANSKI, *Bull. Acad. Pol. Sciences*, Cl. III, 1955, p. 389.
- (28) T. URBANSKI, *Roczniki Chem.*, 1951, **25**, 257; *Chemische Technik*, 1954, **6**, 442.
- (29) Z. ECKSTEIN, P. GLUZIŃSKI, W. HOFMAN et T. URBANSKI, *J. chem. Soc.*, 1961, p. 489.
- (30) D. GÜRNE et T. URBANSKI, *Bull. Acad. Pol. Sciences*, Cl. III, 1955, **3**, 175; 1956, **4**, 221.
- (31) D. GÜRNE et T. URBANSKI, *J. chem. Soc.*, 1959, p. 1912.
- (32) T. URBANSKI, D. GÜRNE, S. SŁOPEK, H. MORDARSKA et M. MORDARSKI, *Nature*, 1960, **187**, 426.
- (33) M. SENKUS, *J. amer. chem. Soc.*, 1946, **68**, 1641; — S. MALINOWSKI et T. URBANSKI, *Roczniki Chem.*, 1951, **25**, 183.
- (34) H. PIOTROWSKA et T. URBANSKI, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, Cl. III, 1955, p. 389.
- (35) T. URBANSKI et E. LIPSKA, *Roczniki Chem.*, 1952, **26**, 482; — T. URBANSKI, Z. BIERNACKI et E. LIPSKA, *ibid.*, 1954, **28**, 169; — T. URBANSKI et H. PIOTROWSKA, *ibid.*, 1955, **29**, 379.
- (36) J. K. N. JONES, R. KOLIŃSKI, H. PIOTROWSKA et T. URBANSKI, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, Cl. III, 1956, **4**, 521.
- (37) R. KOLIŃSKI, H. PIOTROWSKA et T. URBANSKI, *J. chem. Soc.*, 1958, p. 2319.
- (38) T. URBANSKI, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, Cl. III, 1953, **1**, 239.
- (39) T. URBANSKI et D. CIECIERSKA, *Roczniki Chem.*, 1955, **29**, 11; — T. URBANSKI, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, Cl. III, 1954, **2**, 393; *Roczniki Chem.*, 1955, **29**, 375; — T. URBANSKI, IUPAC Symposium on Hydrogen Bond, Ljubljana, 1957, Pergamon Press, London, 1958; — T. URBANSKI, *Tetrahedron*, 1959, **6**, 1.
- (40) T. URBANSKI, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, Cl. III, 1956, **4**, 87, 381; *Roczniki Chem.*, 1957, **31**, 37.