63 **Réunions.**
Séance de la Section de l'Ouest, du vendredi 15 juin 1973, à Brest.
Journée de la Section de l'Ouest, du vendredi 29 juin 1973, à Angers.

65 **Communiqués S.C.F.**
Division de chimie analytique : Journées d'électrochimie, Pau 7 et 8 novembre 1973, et Journées du Groupe d'étude de la chromatographie des 18 et 19 octobre 1973.
Division de chimie organique : Journées d'Orsay et Journées des glucides 1973.

66 **Nouveaux Membres.**

67 **Compte rendu des séances des Sections régionales.**

72 **Demandes et offres diverses.**

73 **Sommaires des fascicules du mois de mai du Bulletin de la S.C.F.**

Réunions

Section de l'Ouest

Séance du vendredi 15 juin 1973

M. J. Riess (Université de Nice) prononcera, à 15 heures, dans l'amphithéâtre des thèses de l'U.E.R. des Sciences de Brest, une conférence intitulée :
Les réactions de redistribution dans la chimie inorganique et organométallique.

Journée du vendredi 29 juin 1973

Cette Journée aura lieu dans l'amphithéâtre de la Faculté des lettres de l'Université catholique d'Angers (entrée rue Rabelais).
Les conférences suivantes sont prévues :

M. H. Christol :
Synthèse asymétrique de cétals cycliques. Utilisation pour le dédoublement de cétones ou de glycols racémiques.

M. A. R. Katritzky :
Sur l'aromaticité des hétérocycles.

Les communications suivantes seront également présentées :

Chimie organique

1. J. C. Meslin et H. Quiniou :
Les N,N-diméthyl N'$_3$-thioacyl formamidines comme intermédiaires de synthèse.
2. M. Bard et H. Quiniou :
Isothiazoles, pyrazoles, dihydro dithiinnes-1,2 dioxydes-1,1 et dithiinnes-1,2 dioxydes-1,1 substitués à partir des vinylogues de thioamides.
3. J. P. Pradère et H. Quiniou :
Les 2H-thiopyrannes, dihydro-3,4 thiopyrannes et sels de thiopyrylium substitués.
4. G. Jaouen, A. Meyer et G. Simonneaux :
Mise en évidence du chrome asymétrique.
5. J. Martelli, D. Danion et R. Carrié :
Synthèse et stéréochimie de polyènes conjugués obtenus par condensation d'alcoylidène cyanacétates ou malononitriles sur les dérivés carbonylés.
6. M. Joucla, Mme D. Gree et J. Hamelin :
Contribution à l'étude de l'approche du dipôle par le dipolarophile lors des cycloadditions dipolaires 1,3 : interaction secondaire entre un noyau aromatique du dipôle (nitrone) et un groupement ester substituant le dipolarophile.
7. M. Vaultier, R. Danion-Bougot, D. Danion, J. Hamelin et R. Carrié :
Réactions d'aziridines ou d'oxazoline-4 ylures d'azométhine potentiels avec quelques nucléophiles phosphorés.

Chimie minérale

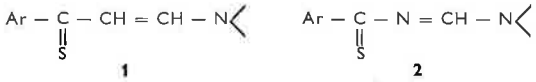
1. J. Gaude et J. Lang :
Le système Sr_3N_2 — BN.
2. M. Ganne et M. Tournoux :
Rôle stéréochimique du doublet solitaire du thallium I dans la structure cristalline de Tl_3PO_4.

Résumés des communications

Chimie organique

1. *Les N,N-diméthyl N'-thioacyl formamidines comme intermédiaires de synthèse,*
par J. C. Meslin et H. Quiniou.

Parallèlement aux travaux entrepris depuis quelques années au laboratoire concernant l'étude des propriétés chimiques des vinylogues de thioamides **1**, il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement de N'-thioacyl formamidines **2**, qui ont une structure comparable aux composés **1**. Le motif — CH = voisin du thiocarbonyle est ici remplacé par un atome d'azote.

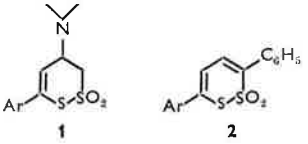


La synthèse des composés **2** est décrite. Une certaine similitude de réactivité des composés **1** et **2** se manifeste vis-à-vis du phénylcétène et du bromure de phénacyle. Nous sommes ainsi conduits dans le cas des composés **2** respectivement aux diaryl-2,5 6H-thiazine-1,3 ones-6 et aux aryl-2 acyl-5 thiazoles.

(Laboratoire de chimie organique II, U.E.R. de Chimie de Nantes)

2. *Isothiazoles, pyrazoles, dihydro dithiinnes-1,2 dioxydes-1,1 et dithiinnes-1,2 dioxydes-1,1 substitués à partir des vinylogues de thioamides,*
par M. Bard et H. Quiniou.

Les vinylogues de thioamides réagissent :
sur l'ammoniac conduisant aux isothiazoles
sur l'hydrazine fournissant des pyrazoles
sur le sulfène donnant les dihydro dithiinnes-1,2 dioxydes-1,1 **1**
sur le phénylsulfène aboutissant, après élimination, aux dithiinnes-1,2 dioxydes-1,1 **2**.



(Laboratoire de chimie organique II, U.E.R. de Chimie de Nantes)

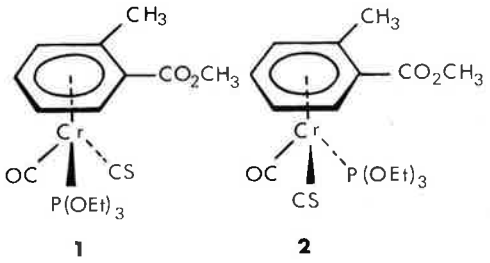
3. *Les 2H-thiopyrannes, dihydro-3,4 thiopyrannes et sels de thiopyrylium substitués,*
par J. P. Pradère et H. Quiniou.

Les auteurs exposeront les méthodes de synthèse des 2H-thiopyrannes, dihydro-3,4 thiopyrannes et sels de thiopyrylium substitués ; l'interprétation des spectres de R.M.N. des mêmes composés à l'aide d'homologues deutériés ainsi que quelques réactions portant sur ces composés.

(Laboratoire de chimie organique II, U.E.R. de Chimie de Nantes)

4. *Mise en évidence du chrome asymétrique,*
par G. Jaouen, A. Meyer et G. Simonneaux.

Aucun centre chiral sur un atome de chrome n'a encore été mis en évidence. Nous avons préparé les complexes diastéréoisomères suivants :



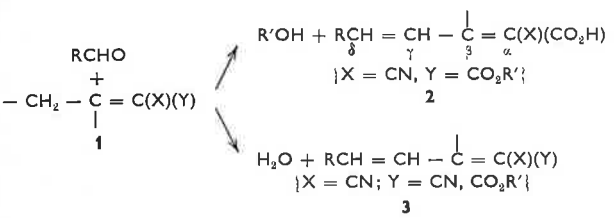
La manifestation de la chiralité autour de l'atome de chrome a été décelée par analyse R.M.N. en mettant en évidence les deux diastéréoisomères.

Les composés **1** et **2** sont stables à l'air et séparables. L'accès à ces complexes est une conséquence de l'étude des forces de liaison à la fois par I.R. et par la mesure du pKa.

(Laboratoire de chimie organique E, Université de Rennes, 35031 Rennes Cédex)

5. *Synthèse et stéréochimie de polyènes conjugués obtenus par condensation d'alcoylidène cyanacétates ou malononitriles sur les dérivés carbonylés,*
par J. Martelli, D. Danion et R. Carrié.

Les oléfines **1** vinylogues de composés à méthylène actif réagissent avec les aldéhydes et conduisent aux polyènes **2** ou **3** suivant l'agent de condensation utilisé. Une voie d'accès à ces polyènes, difficiles à préparer par d'autres méthodes, est ainsi ouverte :

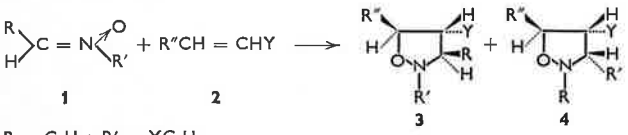


Le mécanisme de formation de **2** en présence de base forte est celui de la réaction de Stobbe et une lactone intermédiaire peut être isolée dans certains cas.
Le polyène **3** résulte d'une réaction de Knoevenagel-Cope, la pipéridine servant de catalyseur.
L'étude spectroscopique des diènes **2** et **3**, des composés correspondants deutériés en δ et de leur isomérisation photochimique permet de préciser la stéréochimie de ces dérivés.

(Groupe de recherches de physicochimie structurale, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cédex)

6. *Contribution à l'étude de l'approche du dipôle par le dipolarophile lors des cycloadditions dipolaires 1,3 : interaction secondaire entre un noyau aromatique du dipôle (nitrone) et un groupement ester substituant le dipolarophile,*
*par M. Joucla *, Mme D. Gree ** et J. Hamelin **.*

Les nitrones **1** pour lesquels R est un radical phényle s'additionnent aux oléfines activées **2** et conduisent aux deux isoxazolidines épimères **3** et **4** résultant de deux approches différentes du dipolarophile par le dipôle. Lorsque R n'est pas aromatique une seule isoxazolidine est obtenue.



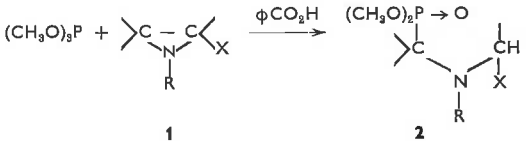
R = C_6H_5; R' = XC_6H_4
R = XC_6H_4; R' = C_6H_5
R = XC_6H_4; R' = CH_3
X = H, NO_2, CH_3O.

Pour préciser le rôle du noyau aromatique, l'addition de divers nitrones **1** au crotonate de méthyle pris comme composé modèle est réalisée. La stéréochimie et les proportions relatives de **3** et **4** sont déterminées à l'aide de la R.M.N. L'interprétetion des résultats obtenus met en évidence l'existence d'une interaction secondaire d'orbitales frontières favorable entre le phényle (R) et le groupement Y = CO_2Me.

(Laboratoire de recherches de l'E.S.A.R.A., rue Fonteneau, 49000 Angers et ** Groupe de recherches de physicochimie structurale, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cédex)*

7. *Réactions d'aziridines ou d'oxazoline-4 ylures d'azométhine potentiels avec quelques nucléophiles phosphorés,*
par M. Vaultier, Mme R. Danion-Bougot, D. Danion, J. Hamelin et R. Carrié.

L'addition du phosphite de triméthyle aux aziridines **1** en présence d'acide benzoïque conduit d'une manière générale (quelle que soit la nature de R, aliphatique ou aromatique) à des aminophosphonates **2**.



X = CO_2CH_3, $CON(C_2H_5)_2$.

L'addition du nucléophile phosphoré sur le benzoate d'immonium intermédiairement formé est suivie d'une réaction de Michaelis Arbuzov avec formation de benzoate de méthyle. Les composés **2** sont susceptibles de conduire à des composés hétérocycliques.
L'étude de l'addition des phosphoranes aux aziridines ylures d'azométhine potentiels conduisant généralement à des pyrrolines-3 est complétée. Il est montré :
a) que les réactions sont sous contrôle cinétique ;
b) que les β-céto-phosphoranes, s'ils conduisent également à des pyrrolines-3 réagissent suivant un mécanisme différent de celui décrit précédemment pour les phosphoranes esters et nitriles ;
c) que les ylures d'azométhine dérivés de N-alkyl aziridines se comportent d'une manière comparable à celle de leurs homologues N-arylés.

(Groupe de recherches de physicochimie structurale, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cédex)

Chimie minérale

1. *Le système Sr_3N_2 — BN,*
par J. Gaudé et J. Lang.

L'étude du binaire Sr_3N_2 — BN est réalisée selon la technique des tubes de silice scellés. Les mélanges de composition variable sont pastillés sous 10 T/cm$_2$ et chauffés pendant 30 heures à 950 °C avant d'être analysés par rayons X.
Pour x = 66,6 (x étant le pourcentage molaire de BN dans le mélange initial) une phase de formule $Sr_3B_2N_4$ **1** se manifeste. Ce composé existe seul et ses limites de composition sont comprises entre x = 60,0 et x = 69,2, compte tenu de la précision des analyses radiocristallographiques.
1 est une poudre de couleur jaune clair, sensible à l'humidité atmosphérique et présente un diagramme Debye-Scherrer original. Sa densité est d = 3,72 à 22 °C. A 700 °C sous oxygène **1** se transforme totalement en orthoborate 3 SrO,B_2O_3. Ce dernier, bien cristallisé si le chauffage est poursuivi jusqu'à 1 050 °C et maintenu plusieurs heures, donne un diagramme de poudre et un spectre I.R. correspondant étroitement aux deux seules références homologues connues à ce jour dans la littérature.

(Laboratoire de chimie minérale C, U.E.R. « Structure et Propriétés de la Matière », avenue du Général-Leclerc, 35031 Rennes Cédex)

2. *Rôle stéréochimique du doublet solitaire du thallium I dans la structure cristalline de Tl_3PO_4,*
par M. Ganne et M. Tournoux.

Les seuls orthophosphates monovalents ayant fait l'objet d'une détermination structurale sont Ag_3PO_4 et Li_3PO_4. Afin d'établir des corrélations structurales entre

les différents orthométallates thalleux dans les groupes V_A et V_B nous avons déterminé la structure de Tl_3PO_4. La symétrie est 6/m. Des tests de doubleur de fréquence laser ont permis de retenir le groupe spatial $P6_3$ non centrosymétrique. La maille élémentaire de paramètres $a = 8{,}355 \pm 0{,}005$ Å, $c = 5{,}115 \pm 0{,}005$ Å, contient deux motifs Tl_3PO_4.
La structure consiste en files de tétraèdres PO_4 reliées par des files d'atomes de thallium parallèles à l'axe *c*. Chaque thallium relie deux files de tétraèdres PO_4 et admet trois voisins oxygène appartenant à trois groupements PO_4 différents. Le thallium est ainsi au sommet d'une pyramide trigonale dont la base est constituée par trois atomes d'oxygène. Le doublet solitaire du thallium I joue donc un rôle stéréochimique important comparable à celui observé dans Tl_3BO_3, $TlSbO_3$, $Tl_6Si_2O_7$ dont la structure a été déterminée au laboratoire. Les tétraèdres PO_4 sont pratiquement réguliers avec des angles très voisins de 109°. Les distances P — O de 1,52 et 1,57 Å sont comparables à celles rencontrées dans Li_3PO_4. Les trois distances Tl — O sont respectivement de 2,53, 2,54 et 2,54 Å. Les distances observées dans Tl_2O et Tl_3BO_3 où Tl adopte la même coordinence sont également de l'ordre de 2,50 Å. Les atomes de thallium sont situés à 2,76 Å de l'axe 6_3 et délimitent autour de celui-ci un vaste tunnel à l'intérieur duquel doivent se placer les doublets solitaires.
Tl_3AsO_4 adopte le même type structural que Tl_3PO_4.

(Laboratoire de chimie minérale B, U.E.R. de Chimie, B.P. n° 1044, 44037 Nantes Cédex)

Communiqués S.C.F.

Division de chimie analytique

Journée d'électrochimie 1973
Pau, 7 au 9 novembre

En vue d'associer plus étroitement toutes les personnes s'intéressant à l'électrochimie, le Comité d'organisation des Journées d'Électrochimie Organique, la Société des Électriciens et Électroniciens, la Section française de la Société Internationale d'Électrochimie et la Division de chimie analytique de la Société Chimique de France proposent qu'une réunion commune soit organisée cette année.
Celle-ci, appelée « Journées d'Électrochimie 1973 » se déroulera à Pau les 7, 8 et 9 novembre.
Eu égard à ce regroupement, il serait souhaitable que tous les aspects de l'électrochimie (générale, organique, analytique, appliquée) soient représentés et, pour l'instant, aucun thème particulier n'est privilégié.
Nos amis des pays voisins, membres de la S.I.E., désireux de participer à cette réunion en langue française, sont cordialement invités et nous espérons qu'ils seront nombreux (malgré l'éloignement géographique) comme l'an dernier à Grenoble.
Pour nous aider à organiser ces Journées, nous vous prions de bien vouloir nous retourner *avant le 20 juin* le questionnaire qui se trouvait à la page 109 du n° 2 de *l'Actualité Chimique*.
Une modeste contribution (50 à 70 F) sera demandée aux participants.
Le programme définitif de ces Journées paraîtra en septembre, accompagné d'un formulaire d'inscription.
Toute correspondance concernant ces Journées doit être adressée à : Journées d'Électrochimie 1973,
M. J. Bonastre, Faculté des Sciences Exactes,
Boîte postale 290, 64016 Pau.

Journées du Groupe d'étude de la chromatographie

Dans le cadre de la Division de chimie analytique, le Groupe d'étude de la chromatographie en phase liquide organise deux Journées de conférences, le jeudi 18 et le vendredi 19 octobre 1973, sur les thèmes :

A : *Chromatographie de perméation en phase liquide sur gels rigides et sur gels non rigides.*
B : *Mécanismes de séparation, à l'échelle moléculaire, en chromatographie en phase liquide (Interactions soluté-sorbant-solvant ; détermination des causes physico-chimiques principales et secondaires de séparation ; relations structures-mobilités).*

En ce qui concerne le thème A, des conférences générales sont prévues et couvriront les domaines de séparation des petites molécules, des polymères synthétiques, des macromolécules biologiques.
Ces Journées comprendront également une séance de communications sans thème particulier et pouvant porter sur tous les domaines de la chromatographie en phase liquide (adsorption, partage, échange d'ions, sur colonnes sous faible, moyenne ou haute pression, sur feuilles, sur couches minces).
Les auteurs désirant présenter des communications brèves au cours des séances correspondant au thème A et au thème B ainsi qu'à la séance sans thème particulier (C) peuvent faire parvenir le titre et un bref résumé (10 lignes dactylographiées) de la communication proposée le plus rapidement possible et au plus tard le 6 juillet à M. Munier Roger, Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, 75015 Paris.
La réunion se tiendra à l'École Nationale Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris. Une exposition d'appareils et de produits pour la chromatographie de perméation sur gel, ainsi que pour les autres modes de chromatographie aura lieu simultanément.
Le programme des Journées sera fourni, après le 15 septembre 1973, aux personnes qui auront adressé une demande écrite à M. Munier. L'inscription à ces Journées n'est pas nécessaire.

Division de chimie organique

Journée de chimie organique d'Orsay

Les Journées de chimie organique 1973 se tiendront dans les locaux de l'Université de Paris-Sud, à Orsay le mercredi 19, le jeudi 20 et le vendredi 21 septembre. Six conférences et des séances de communications sont prévues.
Nous sommes assurés de la participation de MM. J. Mathieu (Centre de recherche Roussel-Uclaf; *Parité et stéréochimie des réactions concertées*), F. Ramirez (State University of New York at Storry Brook; *New developments in the oxyphosphorane concept*), B. M. Trost (University of Wisconsin, Madison; *Innovation in organic synthesis*), N. J. Turro (Columbia University, New York; *The development of recent ideas and techniques in modern organic photochemistry mechanistic and synthetic applications*), R. Ugo (Istituto di Chimica generale, Università di Milano; *Contribution de la chimie de coordination à la compréhension de la catalyse hétérogène en chimie organique*), B. Waegell, récipiendaire 1973 du Prix Le Bel de la Société Chimique de France (Université de Provence, Marseille; *De la stéréochimie aux mécanismes de réactions*), MM. E. Brown (Centre Scientifique Universitaire du Mans) et J. Simonnet (Clermont-Ferrand), récipiendaires des 1er et 2e prix de la Division de chimie organique présenteront un exposé sur leurs travaux.

Les communications seront groupées par thèmes afin de faciliter les contacts et discussions entre chercheurs d'une même spécialité. Les thèmes suivants sont proposés : *chimie organique théorique, chimie organique physique, mécanismes de réaction, synthèse générale, organométalliques, stéréochimie, produits naturels, chimie organique biologique, photochimie et chimie macromoléculaire.*
Les auteurs de communications sont priés d'indiquer sur la fiche de résumé à quel thème se rapporte, selon eux, le sujet du travail présenté.
Il est souhaitable que seuls des résultats originaux soient présentés et que lorsqu'un même laboratoire soumet plusieurs communications, un ordre de préséance soit proposé.
La durée des communications sera de l'ordre de 20 minutes, discussion comprise. Les textes (titre et résumé suffisamment explicite de 20 lignes dactylographiées) devront parvenir à M. J. C. Chottard, Secrétariat de la Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, *avant le vendredi 22 juin, délai de rigueur*, et figurer sur des formulaires spéciaux disponibles au Secrétariat de la Société Chimique de France et aux Bureaux des Sections régionales. Un accusé de réception sera envoyé pour chaque demande, dans la seconde quinzaine de Juillet. Vous trouverez dans le numéro de septembre de *l'Actualité chimique* les informations complémentaires et détails de l'organisation. Une fiche d'inscription, à renvoyer *avant le 22 juin* se trouve à la fin de ce fascicule.

Journées des glucides 1973

Les Journées des glucides 1973, réunion commune des Groupes français et britannique d'étude de la chimie et la biochimie des glucides, se tiendront les 10 et 11 septembre 1973, à la Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4, avenue de l'Observatoire, 75006 Paris.
Le programme comportera 13 conférences de 40 minutes, auxquelles s'ajouteront des communications de 15 minutes en nombre limité (inscription pour les communications avant le 15 juin).
Date limite pour les inscriptions : 30 juin 1973.
Pour tous renseignements et inscriptions : M. L. Mester, Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91190 Gif-sur-Yvette.

Nouveaux membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Aouni (MM. Michel et Pannetier).
Arnould Jean-Claude (MM. Muzard et Feigenbaum).
Baudouy René (MM. Goré et Laurent).
Berger (MM. Michel et Pannetier).
Berthon Guy, Docteur ès sciences (MM. Valensi et Beden).
Mme Besseyre Janine (MM. Michel et Pannetier).
MM. Bigeard François (MM. Michel et Pannetier).
Blanchard Alain (MM. Michel et Pannetier).
Bolesse Michel (MM. Michel et Pannetier).
Bonnet-Dupeyron François (MM. Michel et Pannetier).
Boreskov G. K. (MM. Michel et Pannetier).
Bosetti (MM. Michel et Pannetier).
Bost Pierre (MM. Michel et Pannetier).
Bouanani Hossaïne, assistant (MM. Gayoso et Boucekkine).
Boulay (MM. Michel et Pannetier).
Bourat (MM. Michel et Pannetier).
Brisset Jean-Louis, assistant (MM. Schaal et Tremillon).
Brun Gérard, chargé de recherche (MM. Maurin et Avinens).
Buret (MM. Michel et Pannetier).
Cartier (MM. Michel et Pannetier).
Cathala Michel (MM. Michel et Pannetier).
Chabanel, maître de conférences (MM. Wojtkowiak et Quiniou).
Chevalier A. (MM. Michel et Pannetier).
Condat Marc, chargé de recherche (MM. Benard et Fayard).
Daran Jean-Claude, attaché de recherche (MM. Jeannin et Constant).
Demoute Jean-Pierre, ingénieur chimiste (MM. Bertin et Hainaut).
Mlle Déneux Mireille, assistant (Mlles Barrés et Dubusc).
Mme Derdour Aïcha (MM. Guenzet et Texier).
Mme Dervin Jacqueline, assistant (MM. Faucherre et Fromage).
MM. Desbois Michel, assistant (MM. Fleury et Guth).
Dubost Maurice (MM. Michel et Pannetier).
Mme Duréault Annie, assistant (MM. Michel et Pannetier).
MM. Ferrara Michel (MM. Michel et Pannetier).
Ferrero Louis (MM. Géribaldi et Maria).
Gachon Michel (MM. Michel et Pannetier).
Galea (MM. Michel et Pannetier).
Gasse (MM. Michel et Pannetier).
Gesson Jean-Pierre (MM. Jacquesy et Dore).
Haas (MM. Michel et Pannetier).
Institut national de recherche et de sécurité (MM. Michel et Pannetier).
Institut national des sciences de l'éducation (MM. Michel et Pannetier).
MM. Keller Gilbert, ingénieur (MM. Fleury et Guth).
Killé Gérard, maître assistant (MM. Fleury et Guth).
Kotchietkov N. K. (MM. Michel et Pannetier).
Kress Armand (MM. Michel et Pannetier).
Laboratoire de chimie organique et macromoléculaire (MM. Michel et Pannetier).
MM. Lang Marc, ingénieur chimiste (MM. Fleury et Guth).
Laval Jean-Paul (MM. Gaudreau et Frit).
Lion Claude (MM. Dubois et Doucet).
Maissant Jean-Michel, assistant (MM. Blanchard et Mortreux).
Malavaud Christian (MM. Barrans et Mathis).
Mmes Marchand Evelyne (MM. Michel et Pannetier).
Mercurio Danièle (MM. Michel et Pannetier).
Mlle Morin Monique, docteur 3e cycle (MM. Paris et Scharff).
M. Mouton Jean-Luc (MM. Robin et Sinicki).
Mme Mussetta Marie-Thérèse, maître assistant (MM. Guyen et Quang).
MM. Neveux (MM. Michel et Pannetier).
Nicolaiev A. V. (MM. Michel et Pannetier).
Oddon Yves, assistant (MM. Tranquard et Coffy).
Pacoud (MM. Michel et Pannetier).
Pascal Claude (MM. Michel et Pannetier).
Perret Michel (MM. Michel et Pannetier).
Perrier (MM. Michel et Pannetier).
Perros Pascal, assistant (MM. Contour et Mouvier).
Peyrot Martial (M. Lepage et Mme Lepage).
Pezerat Henri (M. Amiel et Mme Delafosse).
Mlle Porte Catherine, maître ès sciences (Mlles Bretelle et Lonchambon).
Société Rhône-Poulenc, Usines Silicones de Saint-Fons (MM. Michel et Pannetier).
MM. Ribes Michel, maître assistant (MM. Maurin et Cot).
Schultz M. (MM. Michel et Pannetier).
Snozzi Candido (MM. Michel et Pannetier).
Soulis Théodossios, maître assistant (MM. Michel et Pannetier).

Mme Texier Françoise, agrégée es sciences (MM. Le Moal et Foucaud).
MM. Thomas, professeur (MM. Michel et Pannetier).
Tillier (MM. Michel et Pannetier).
Tsitsichvili (MM. Michel et Pannetier).
Viovy Roger (MM. Michel et Pannetier).
Virelizier Claude (MM. Michel et Pannetier).
Mlle Volaire Mireille (MM. Porthault et Lamotte).
MM. Vorojtsov N. N. (MM. Michel et Pannetier).
Wallet (MM. Michel et Pannetier).

Compte rendu des séances des Sections régionales

Section de Caen

Séance du lundi 19 février 1973

Présidence : M. Lozac'h, *président*

Au cours de cette réunion, M. Lars Werme de l'Université d'Uppsala, a prononcé la conférence suivante :

Auger and X-ray spectroscopy as tools in the study of free molecules.

Séance du vendredi 9 mars 1973

Présidence : M. Lozac'h, *président*

Au cours de cette réunion, M. P. Souchay, Vice-président de la Société Chimique de France, a prononcé la conférence suivante :

Les composés polynucléaires.

Section de Lille

Séance du jeudi 1er mars 1973

Présidence : M. G. Mazingue, *vice-président.*

M. Froment (Groupe de recherches « Physique des liquides et électrochimie » du C.N.R.S.) a présenté une conférence intitulée :

Sur l'application de quelques méthodes nouvelles à l'étude de la corrosion métallique.

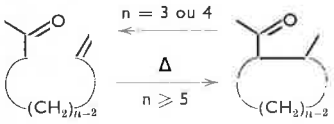
Séance du vendredi 30 mars 1973

Présidence : M. G. Mazingue, *vice-président.*

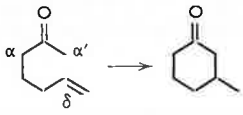
Les deux communications suivantes ont été présentées :

Préparation et thermocyclisation de cétones δ-éthyléniques, par MM. J. Brocard et G. Moinet.

La cyclisation thermique des composés non saturés par formation d'une liaison entre le carbone α et le premier centre insaturé est à présent bien connue.



L'objet de cette étude est le comportement thermique des cétones δ-éthyléniques. Celles-ci se thermocyclisent au niveau des carbones α' et δ.



La cyclohexanone correspondante est obtenue avec un rendement variant de 0 à 90 % selon les substituants portés par les carbones α et α'. Cette réaction permet d'envisager une nouvelle synthèse de la menthone et des réactions de double cyclisation.

(Laboratoire des carbocycles, Université de Paris Sud, 91 Orsay)

Applications spectrochimiques de l'infrarouge lointain, par MM. J. P. Huvenne et P. Legrand.

L'infrarouge lointain (10-300 cm^{-1}) est resté longtemps un domaine spectral difficilement accessible. En envisageant les dispositifs expérimentaux actuels capables d'explorer cette gamme de nombres d'onde, il s'avère que la spectrométrie par transformée de Fourier présente les meilleurs avantages.
Les récents progrès technologiques obtenus dans cette zone se justifient par l'ampleur de son champ d'applications. Nous détaillons les différents problèmes susceptibles d'être abordés : rotation pure à l'état gazeux ; vibrations intramoléculaires : combinaisons d'atomes lourds et rotations empêchées ou torsions ; vibrations intermoléculaires : composés de coordination, liaison hydrogène et modes de réseau.
Il ressort de cette analyse la complémentarité de la spectrométrie d'absorption avec les techniques des micro-ondes et de la diffusion Raman.

(Laboratoire de chimie minérale I, Université des Sciences et Techniques de Lille)

Section de Montpellier

Séance du vendredi 16 février 1973

Présidence : M. Orzalesi, *président.*

Les communications suivantes ont été présentées :

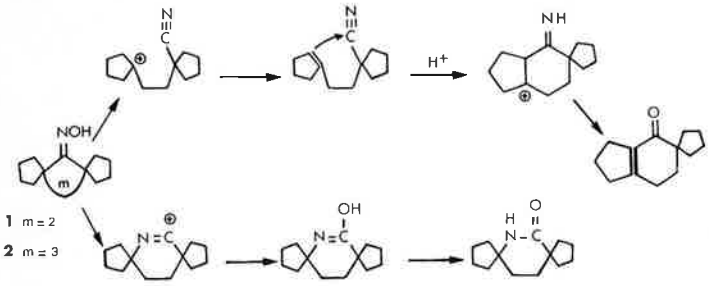
Structure du dioxyde de brome par spectroscopie de vibration Raman, par J. L. Pascal, A. et J. Potier.

Le dioxyde de brome est synthétisé d'après la méthode de Schmeisser par barbotage d'un mélange O_3 — O_2 dans une solution de brome et de fréon 11 à — 50 °C ; cependant l'utilisation de P_2O_5 comme desséchant de gaz de réaction a été bannie, puisque cet oxyde et les acides polyphosphoriques formés sont transportés vésiculairement comme des contrôles de pureté I.R. le montrent.
L'oxygène est desséché dans une batterie de piège maintenu à — 78 °C. L'oxyde obtenu au bout de 2 à 7 heures de réaction est un solide, jaune d'œuf en forme de cristaux de glace collé aux parois du réacteur.
Un dosage iodométrique et potentiométrique confirme la stœchiométrie 1 brome et 2 oxygène.
Les spectres de vibration Raman ne peuvent s'interpréter qu'en considérant une molécule dimère à pont Br — Br : O_2Br — BrO_2. Le nombre de raies observé permet d'envisager une symétrie C_2 (gauche) pour la molécule : les attributions sont les suivantes :
νBr — Br : 205 cm^{-1}, νBrO_2 : 882-860 cm^{-1},
$\nu_{as}BrO_2$: 910-924 cm^{-1}, $\rho_{in}BrO_2$: 504-470 cm^{-1},
$\rho t\ BrO_2$: 424-414 cm^{-1}, δBrO_2 : 375-364 cm^{-1},
$\rho r\ BrO_2$: 68 cm^{-1}.

(Laboratoire des acides minéraux, associé au C.N.R.S. n° 79, U.S.T.L., place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

Transposition de composés α,α'-dispiranniques, par J. Brugidou, H. Christol et M. F. Feldmann.

Nous avons soumis à la transposition de Beckmann et à la transposition de Schmidt deux cétones α,α'-dispiranniques **1** et **2** composés bis-néopentylique symétriques.
Deux mécanismes compétitifs interviennent, le premier conforme à la transposition « normale » de Beckmann, conduit à un lactame, le second correspondant à la transposition « anormale » conduit à un nitrile éthylénique qui par réaction de Hœsch se cyclise en cétone conjuguée. Nous avons vérifié que le lactame ne provenait pas du nitrile éthylénique par réaction de Ritter, et inversement que le nitrile ne provenait pas du lactame.



La réaction de Schmidt réalisée dans le P.P.A. procède par des intermédiaires réactionnels analogues à ceux de la réaction de Beckmann en milieu protique et conduit à des résultats analogues.

(Laboratoire de chimie organique, E.N.S.C.M., 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cédex)

Protonation et liaison hydrogène dans le système acide perchlorique-N,N-diméthylformamide, par C. Belin.

L'étude des équilibres liquide-solide dans le système $HClO_4$ — DMF entre 0 et 50 % en mole d'acide montre l'existence de deux composés définis à fusion congruente, le composé 1-1 ($HClO_4$, DMF) qui fond à + 126 °C et 1-2 ($HClO_4$, 2 DMF) qui fond à + 43 °C. Pour le composé 1-1 il existe deux formes dans l'état solide, la température de transformation d'une forme en l'autre est de 0 °C.
Deux eutectiques stables ont été identifiées :
E_1 : DMF, $HClO_{4(c)}$ + $(DMF)_2HClO_{4(c)}$ $\rightleftarrows$ liq. eutect. E_1, t_{E1} = + 30 °C, $HClO_4$: 43,5 % en mole ;
E_2 : $DMF_{(c)}$ + $(DMF)_2HClO_{4(c)}$ $\rightleftarrows$ liq. eutect. E_2, t_{E2} = — 70 °C, $HClO_4$: 5,8 % en mole.
La spectroscopie I.R. et Raman a montré que le composé 1-1 est le perchlorate de N,N-diméthylformamidium, en effet les spectres I.R. et Raman contiennent les bandes des 4 vibrations de l'ion ClO_4^-, dont normalement deux seulement sont actives en I.R. et quatre en Raman, d'autre part on note la présence d'une bande de valence ν_{OH} dont la fréquence est relativement abaissée par liaison hydrogène. Pour former le composé 1-1, $HClO_4$ a protoné DMF mais les deux ions interéagissent par liaison hydrogène forte.
Dans le cas du composé 1-2, seulement deux vibrations de l'ion perchlorate apparaissent en I.R., ce qui indique qu'il n'est pas perturbé par liaison hydrogène, d'autre part apparaît une bande large s'étalant de 1 800 à 500 cm^{-1} et centrée vers 1 100 cm^{-1} caractéristique d'un pont hydrogène quasi symétrique entre les deux molécules de base. Par deutériation sur le proton central aucun effet isotopique n'est observé, ce qui semble indiquer que la courbe d'énergie potentielle du proton central est certainement à double minimum symétrique.

(Laboratoire des acides minéraux, associé au C.N.R.S. n° 79, U.S.T.L., place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

Étude par R.M.N. des deux cyanhydrines de la t-butyl-4 cyclohexanone en présence de tris(dipivalométhanato)europium, par J. M. Gazagne, J. M. Kamenka et P. Geneste.

Lorsqu'on étudie le spectre R.M.N. les cyanhydrines *cis* et *trans* de la *t*-butyl-4 cyclohexanone en présence de tris(dipivalométhanato)europium, on s'aperçoit que le sel de lanthanide joue non seulement le rôle d'agent de déplacement, mais aussi celui de réactif dû probablement à son caractère d'acide de Lewis. La zone des signaux du groupe *t*-butyle montre trois pics distincts qui sont attribués, par comparaison au *t*-butyl-4 cyanocyclohexène, à la *t*-butyl-4 cyclohexanone et à la cyanhydrine *trans*.
Le sel d'europium induit donc trois réactions : isomérisation *cis-trans* ; déshydrocyanation ; déshydratation.
Des études par effet de masse semblent montrer que seule, la déshydratation est équilibrée.
Le même genre d'étude repris avec BF_3, un autre acide de Lewis, met en évidence l'isomérisation et la déshydrocyanation mais pas la déshydratation.

(Laboratoire de chimie organique physique appliquée, associé au C.N.R.S., École nationale supérieure de chimie de Montpellier, 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cédex)

Complexe 1-3 entre un acide de Brönsted et l'eau, par J. Rozière.

Il est bien connu que les hydrates d'acides forts sont totalement ionisés dans l'état solide. En toute logique les hydrates devraient être formulés $H^+(H_2O)_nX^-$. Si ces études structurales (RX et I.R.) sur les mono et dihydrates ont bien montré qu'ils étaient en fait des sels d'oxonium et de dioxonium, il n'en est pas de même des hydrates supérieurs où les cations sont constitués en fait, soit par des hydrates de l'ion oxonium, soit par des hydrates du dioxonium, ce qui est montré en particulier par les études aux RX des trihydrates d'acides forts où les deux configurations sont en fait $H_5O_2^+$ et $H_3O^+2H_2O$. Une troisième catégorie est constituée par les hydrates $H_7O_3^+$ asymétriques de géométrie intermédiaire.
L'étude des spectres infrarouge et Raman des trihydrates HCl_3H_2O et $HBr3H_2O$ confirme la présence de l'ion $(H_5H_2^+)H_2O$ dans ces deux hydrates.
L'existence d'un fort effet isotopique sur la liaison O — H — O courte de l'ion $H_5O_2^+$ dans $HBr3H_2O$ permet de penser que le proton dans cette liaison est délocalisé dans un double minimum.

(Laboratoire des acides minéraux, associé au C.N.R.S. n° 79, U.S.T.L., place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

Hydrogénation et hydrogénolyse de l'acétophénone sur Pt/SiO_2 dans le cyclohexane. Recherche d'une participation de la forme énol, par Y. Lozano et P. Geneste.

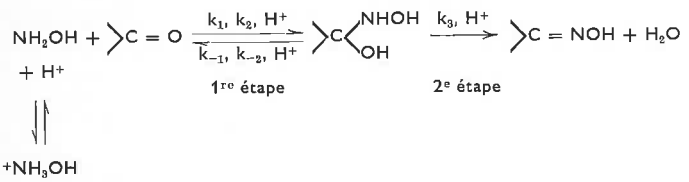
Alors que de nombreuses publications rapportent les résultats de l'hydrogénation de cétones en insistant sur la nécessité de se placer dans un solvant hydroxylé (EtOH, CF_3CO_2H, KOH...) nous avons opéré dans le cyclohexane afin de soustraire la réaction catalytique proprement dite à tout effet de solvant. L'hydrogénation

de l'acétophénone sur Pt/SiO_2 à 5 % à température et pression ordinaires, en phase liquide, nous conduit à l'éthylbenzène avec un bon rendement (70 %).
Une étude cinétique permet de chiffrer les vitesses des réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse à partir de l'analyse chromatographique des produits formés.
Les produits secondaires dus à l'hydrogénation du cycle, sont peu abondants dans les conditions expérimentales utilisées. Néanmoins, le noyau aromatique joue un rôle certain lors de l'hydrogénolyse : le passage de cyclohexyl-1-éthanol à l'éthyl cyclohexane n'a pas lieu alors que le phényl-1-éthanol conduit à l'éthylbenzène dans les mêmes conditions.
L'étude du mécanisme et d'une éventuelle participation de la forme énol nous a amené à étudier par R.M.N. et spectrométrie de masse les produits formés en cours de l'hydrogénation de l'acétophénone d_3, dans les conditions de la réaction. Il en ressort que la cétone deutériée ne s'échange pas à la surface du catalyseur et que l'alcool formé subit une très faible perte de deutérium. Cependant, la précision des mesures empêche de conclure de façon absolue sur cette non participation de l'énol lors du passage de la cétone à l'alcool.

(Laboratoire de chimie organique physique appliquée, associé au C.N.R.S., École nationale supérieure de chimie de Montpellier, 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cédex)

Effets catalytiques des micelles : influence sur les étapes de l'addition d'hydroxylamine sur la cyclohexanone,
par B. Schlick et P. Geneste.

L'action catalytique des micelles a été vérifiée dans certaines réactions organiques et particulièrement dans les réactions acido-catalysées (hydrolyse d'acétates, bases de Schiff...). Nous nous sommes proposés de tester l'influence de surfactants cationiques et anioniques au cours des différentes étapes de l'addition d'hydroxylamine sur les cétones en milieu aqueux.



La constante de vitesse globale (ko) de l'étape 1, étudiée entre PH = 0 et PH = 3, se trouve inchangée par l'emploi de surfactants cationiques tels que le bromure d'hexadécylpyridinium (HDPB) et le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB). Par contre, le laurylsulfate de sodium a un effet légèrement inhibiteur avec une constante de vitesse $k\psi$ telle que $k\psi/ko = 0{,}92$. Si le CTAB et le HDPB restent inactifs dans l'étape 2, on constate avec le NALS un effet variant de $k\psi/ko) = 5$ à $(k\psi/ko) = 8$, selon la valeur de pH (9 à 7) en maintenant une force ionique constante ($I = 0{,}05$). D'autre part, pour un pH donné, on observe une décroissance de l'activité catalytique avec l'augmentation de la force ionique.
Ceci nous conduit à penser, en accord avec les théories déjà publiées, que l'effet catalytique observé dans la dernière étape est dû à la concentration des réactifs dans la phase micellaire. L'atténuation ou le manque d'effet catalytique de la part des surfactants est dû à la variation de la fraction de charge des micelles qu'ils forment en solution.

(Laboratoire de chimie organique physique appliquée, associé au C.N.R.S., École nationale supérieure de chimie de Montpellier, 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cédex)

Étude structurale de $LiN_2H_5BeF_4$. Relation avec certaines propriétés physiques,
par S. Vilminot et L. Cot.

A température ambiante $LiN_2H_5BeF_4$ cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace $Pna2_1$, avec les paramètres a = 9,811 Å, b = 8,880 Å et c = 5,139 Å et Z = 4.
La structure est affinée par méthode des moindres carrés à partir de mesures enregistrées sur diffractomètre automatique (R = 0,039). Les atomes de Li et Be sont au centre de tétraèdres LiF_4 et BeF_4 liés entre eux par un sommet. Les distances moyennes de Li — F et Be — F sont respectivement 1,853 et 1,546 Å. Les ions hydrazinium $N_2H_5^+$ se trouvent dans des canaux formés par le réseau de tétraèdres. Les groupes NH_2 des ions $N_2H_5^+$ forment des chaînes infinies par liaisons hydrogène N — H...N.
A l'opposé de $LiN_2H_5SO_4$ où toutes les liaisons N — H...O sont simples, cette structure possède des liaisons N — H...F bifurquées ou trifurquées. A l'aide de la structure une interprétation des conductivités comparées de $LiN_2H_5SO_4$ et $LiN_2H_5BeF_4$ est proposée.

(Laboratoire de chimie minérale C, E.R.A. n° 314, U.S.T.L., place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

Étude structurale de Na_4SnS_4. Coordination de Sn dans le système Na_2S — SnS_2,
par J. C. Jumas, Mme F. Daniel, É. Philippot et M. Ribes.

Dans le système monosulfure de sodium Na_2S-disulfure d'étain SnS_2 quatre nouvelles phases cristallines ont été isolées : $Na_4Sn_3S_8$, Na_2SnS_3, $Na_6Sn_2S_7$ et Na_4SnS_4.
Nous présentons ici les résultats obtenus pour Na_4SnS_4 où l'étain est en coordination tétraédrique.
Pour les deux autres phases les résultats partiels permettent cependant d'annoncer que l'étain est en coordination tétraédrique dans $Na_6Sn_2S_7$ et octaédrique dans Na_2SnS_3.

(Laboratoire de chimie minérale C, E.R.A. n° 314, U.S.T.L., place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

Séance du jeudi 29 mars 1973

Au cours de cette séance M. Lemieux a présenté la conférence suivante :

Applications de la R.M.N. du ^{13}C à la structure et à la conformation d'antibiotiques glycosidiques et de nucléosides.

Section de Nancy

Séance du jeudi 8 février 1973

Présidence : M. Caubère, *président.*

M. R. Weiss (Laboratoire de cristallochimie, Université Louis-Pasteur, Strasbourg) a prononcé la conférence suivante :

Étude structurale des cryptates de cations monovalents et divalents.

Les cryptates sont des complexes dans lesquels un cation métallique est inséré dans la cavité moléculaire tridimensionnelle d'un coordinat macrocyclique. Les structures moléculaires et cristallines d'une dizaine de ces dérivés seront analysées. Les paramètres liés à la stabilité des complexes et la sélectivité des coordinats macrocycliques seront discutés.

Section d'Orléans

Séance du jeudi 1er février 1973

Présidence : M. R. Delbourgo, *président.*

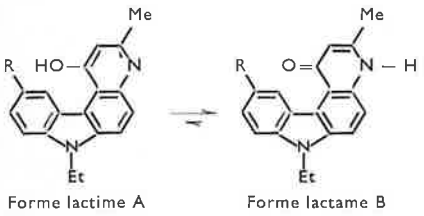
Au cours de cette séance, M. J. Menneret (Société Demarquest) a présenté une conférence intitulée :

Développements récents concernant les céramiques frittées sous charge ; matériaux translucides et transparents.

Les trois communications suivantes furent présentées :

Sur la structure des produits de la réaction de Conrad-Limpach appliquée aux amino-3 carbazoles, par MM. J. C. Perche et G. Saint-Ruf.

La réaction de Conrad-Limpach appliquée à l'amino-3 éthyl-9 carbazole et à son homologue méthylé en position 6 (condensation avec l'acétyl-acétate d'éthyle suivie d'une thermocyclisation) a conduit conformément à notre attente à des dérivés « angulaires ». Contrairement à ce qui est généralement admis dans la littérature, ces produits se présentent de préférence sous une forme lactame B (absence de coloration avec le chlorure ferrique, réaction classique des pyridones avec la l'oxychlorure de phosphore, etc.). L'étude spectrométrique (I.R., U.V., R.M.N.) a montré qu'en solution il se formait un équilibre tautomère (quinolol-quinolone) entre les deux formes lactime et lactame, avec toutefois une nette prédominance de forme lactame. Un essai d'interprétation de ces résultats sera discuté.



(Centre Marcel-Delépine du C.N.R.S., Orléans-La Source)

Réaction de l'oxygène atomique avec le chlorure de méthylène,
par Mme J. Barassin et M. J. Combourieu.

La réaction entre CH_2Cl_2 et les atomes O, produits par décharge microonde dans O_2 dilué par de l'hélium, a été étudiée dans un réacteur cylindrique à écoulement rapide, sous une pression voisine de 2,5 torr et à des températures comprises entre 298 et 500 K. Les produits sont analysés à l'aide d'un spectromètre de masse à secteur magnétique.
La méthode de dégénérescence de l'ordre en présence d'un grand excès d'atomes d'oxygène a permis de déterminer les paramètres cinétiques de l'étape initiale :
$A = 5{,}94\ 10^{12}\ cm^3 mole^{-1} s^{-1}$; $E = 5\,700$ cal.
Le bilan global de la réaction effectuée en présence d'un excès de CH_2Cl_2, au bout d'un temps de réaction suffisant pour que tout l'oxygène atomique soit consommé, s'écrit :
$CH_2Cl_2 + 1{,}2\ O \rightarrow 0{,}9\ CO + 1{,}8\ HCl + 0{,}1\ H_2 + 0{,}1\ COCl_2 + 0{,}1\ O_2$.
Lorsque la concentration d'oxygène atomique augmente il y a formation progressive de Cl_2, ClOH et H_2O avec diminution de la concentration en HCl.
Un mécanisme réactionnel est proposé, qui rend compte de l'ensemble des résultats obtenus (nature des produits, stœchiométrie...).

(Centre de recherches sur la chimie de la combustion et des hautes températures, C.N.R.S. et Faculté des Sciences d'Orléans, 45045 Orléans Cédex)

Polymérisation d'acides aminés dans les conditions prébiotiques,
par M. A. Brack.

Il est généralement admis que l'apparition des premiers segments polypeptidiques sur la terre a résulté de la condensation d'acides aminés, eux-mêmes formés à partir de l'atmosphère primitive. La polymérisation a pu procéder de différentes façons, par exemple par activation thermique ou chimique.
Au laboratoire, deux types d'activation chimique ont été expérimentés :
polymérisation d'alanyl-adénylate. Ce système, décrit par Katchalsky et coll. (*Nature*, 1970, **228**, 636), est intéressant car il permet d'opérer dans l'eau en présence de montmorillonite. En suivant le mode opératoire publié, il n'a pas été possible de retrouver les résultats obtenus par les auteurs malgré la mise au point d'une nouvelle méthode de séparation et d'identification des oligomères de l'alanine par chromatographie.
polymérisation du glycinate de méthyle catalysée par l'ion Cu^{++} dans le méthanol. En reprenant les expériences préliminaires de Yamada et coll. (*Chem. Pharm. Bull.*, 1971, **19**, 2380), il a été possible d'améliorer les résultats décrits. Tous les oligomères de la glycine jusqu'à l'octamère ont été séparés. L'extension de ces expériences en milieux aqueux est en cours d'étude.

(Centre de biophysique moléculaire, C.N.R.S., La Source, 45-Orléans)

Section de Reims

Séance du jeudi 8 février 1973

Présidence : M. Le Men.

M. Q. Khuong-Huu (Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette) a prononcé la conférence suivante :

Une classe nouvelle de substances naturelles : les amino-glycostéroïdes. Structure et synthèse.

Les amino-glyco-stéroïdes ont été isolés des feuilles de divers *Holarrhena* d'origine asiatique. Ce sont des substances de caractère basique, comme les alcaloïdes, et constituées par l'union d'un sucre aminé et d'une génine stéroïdique.
Trois nouveaux sucres aminés sont décrits :
la D-holosamine, désoxy-4 amino-4 D-cymarose,
la L-holantosamine, désoxy-4 amino-4 L-oléandrose,
la D-holacosamine, désoxy-4 amino-4 D-sarmentose.
Les génines stéroïdiques sont, soit des stéroïdes substitués en 18 et en 14 tels que les holantogénines, soit des cardénolides, digitoxigénine et allo-uzarigénine dans les amino-glyco-cardénolides.
On décrit la synthèse des sucres aminés, ainsi que celle des holantogénines.

Séance du vendredi 9 mars 1973

Présidence : MM. Gastambide et Chuche.

M. R. U. Lemieux (Université d'Alberta, Edmonton, Canada) a présenté la conférence suivante :

Application de la R.M.N. du carbone-13 à la détermination de structure (antibiotiques glycosidiques) et de conformation (glycosides et nucléosides).

L'utilité des transformés de Fourier à la R.M.N. du ^{13}C dans la chimie des oses est démontrée par les spectres d'antibiotiques amino-glycosidiques comme ceux des kanamycines et de produits semblables. L'interprétation de ces spectres enregistrés à pH 4 et 10 (groupement aminé protoné et libre) fournit beaucoup de renseignements et la méthode paraît devenir indispensable pour la caractérisation des structures glycosidiques complexes. L'examen de la constante de couplage ^{13}C — ^{1}H pour ces atomes séparés par trois liaisons simples et pour certaines structures dans lesquelles l'angle de torsion déterminé est connu, montre l'existence d'une relation de type Karplus. Cette relation est utilisée pour établir des propriétés conformationnelles dans certaines structures glycosidiques.

Section de Toulouse

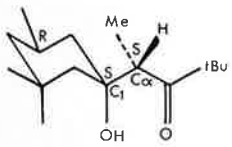
Séance du vendredi 26 janvier 1973

Présidence : M. Mahenc, *président.*

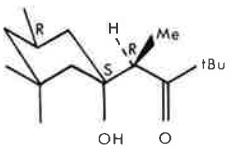
Les communications suivantes ont été présentées :

Effet de solvant sur la stéréochimie d'addition nucléophile du dérivé chloromagnésien de la diméthyl-2,2 pentanone-3 sur la triméthyl-3,3,5 cyclohexanone,
par M. Y. Koudsi, Mme Y. Maroni-Barnaud et M. P. Maroni.

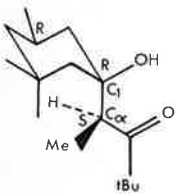
Dans le cadre d'une étude générale sur la stéréochimie d'addition nucléophile des intermédiaires XMg[— C — CO — Y] (Y = R ou OR') sur les cétones cycliques, nous avons examiné la condensation sur la triméthyl-3,3,5 cyclohexanone du dérivé ClMg[CH(Me) — CO — *t*Bu]. Celui-ci est obtenu notamment par action de *i*PrMgCl sur Et — CO — *t*Bu dans divers solvants et différentes conditions de température, vitesse et sens d'introduction, etc...
La réaction peut conduire à deux couples de β-cétols *trans* et *cis* diastéréoisomères.



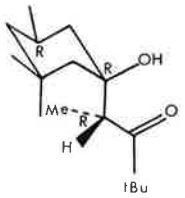
trans 1



trans 2



cis 3



cis 4

La manipulation est réalisée en introduisant d'un seul coup la cétone associante dans l'intermédiaire magnésien à température contrôlée puis en dosant les pourcentages relatifs des quatre isomères en fonction du temps (entre 1 minute et 72 heures).
Suivant le milieu et les conditions d'obtention du nucléophile on observe :
soit la formation unique des deux cétols trans 1 et 2 (50/50 ± 5) suivie d'une épimérisation de 2 en 1 complète au bout de 72 heures,
soit l'apparition simultanée des quatre isomères avec transformation ultérieure des deux cétols *trans* dans les deux cétols *cis*. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le solvant est plus basique (Et_2O, Méthylal, THF).
Dans ces conditions on n'observe plus d'équilibration de 2 → 1. Les proportions relatives de 3 et 4 ne changent pas non plus dans l'éther et le méthylal. Par contre dans le THF 4 → 3 de sorte qu'au bout de 72 h ce dernier existe seul dans le milieu.
Nous avons montré que :
la formation des cétols *trans* est due à une attaque équatoriale pratiquement stéréospécifique de la forme O-métallée (énolate) du nucléophile.
la formation des cétols *cis* paraît due à une attaque préférentiellement axiale de la forme C-métallée du même nucléophile.
quant à la transformation *trans* → *cis* elle n'est pas le résultat d'un phénomène d'équilibration simple. Elle résulte d'une coupure des cétols à OH axiaux suivie d'une fixation compétitive sur la cétone associante libérée des deux entités nucléophiles O- et C-métallées.
Nos résultats mettent notamment en évidence la possibilité d'attaques axiales cinétiques d'espèces relativement encombrées sur une cétone cyclique bloquée comme la triméthyl-3,3,5 cyclohexanone. A notre connaissance on n'a jamais signalé d'entrées axiales importantes de réactifs de Grignard sur cette cétone. Nous en avons observé avec des dérivés magnésiens carbonylés dans plusieurs autres cas.

(Laboratoire de synthèse et physico-chimie organique, Faculté des sciences, 118, route de Narbonne, 31-Toulouse)

Étude magnétooptique de quelques fluorophosphoranes acycliques (composés alcoylés et aminés),
par M. Hausard et Mme M.-C. Labarre.

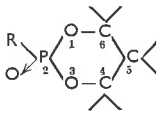
Comme le montrent les divers travaux réalisés depuis plusieurs années au Laboratoire de chimie de coordination de l'Université Paul-Sabatier, l'effet Faraday, propriété additive de la matière, est une des techniques particulièrement adaptées à l'étude de la nature des liaisons.
C'est ainsi qu'il a été possible de préciser expérimentalement le contenu électronique de plusieurs des liaisons covalentes issues d'un atome de phosphore tri ou tétracoordonné (en particulier, on a pu relier la rotation magnétique d'une liaison à sa polarité et à son éventuelle multiplicité).
Il était intéressant de voir comment se traduirait, du point de vue de l'effet Faraday, un changement notable de l'état d'hybridation de l'atome de phosphore. C'est pourquoi nous avons porté notre attention sur les composés pentacoordonnés.
Nous avons donc préparé et purifié les composés PR_nF_{5-n} (n = 0, 1, 2, 3), $P(NR_2)_nF_{5-n}$ (n = 1, 2) et $P(NR_2)C_6H_5F_3$ où R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, C_6H_5.
Leur étude magnétooptique aboutit aux conclusions suivantes :
1. Les liaisons (P — F) des di et trifluorophosphoranes sont, comme celles issues d'un atome de phosphore P_{III} ou P_{IV}, de nature essentiellement σ. Ces mêmes liaisons semblent par contre présenter un certain caractère π dans PF_5 et, à un degré moindre, dans les tétrafluorophosphoranes.
2. L'hybridation sp^3d des orbitales du phosphore semble défavoriser la délocalisation du doublet libre de l'atome d'azote voisin, de sorte que la multiplicité de la liaison (P — N) est nettement plus faible dans les aminofluorophosphoranes que dans les composés aminés fluorés du P_{III} et P_{IV} préalablement étudiés.
3. Les liaisons (P — C) issues d'un atome P_V semblent avoir une contribution magnétooptique inférieure à celle

qu'elles présentent dans les composés tri et tétracoordonnés.

(Laboratoire de chimie de coordination, associé au C.N.R.S. n° 160, Université Paul-Sabatier, 38, rue des 36-Ponts, 31078 Toulouse Cédex)

Enthalpie libre conformationnelle de quelques substituants fixés en 2, 4, 5 ou 6 sur le cycle dioxaphosphorinane-1,3,2, par MM. C. Bergounhou, J.-P. Majoral et J. Navech.

L'enthalpie libre conformationnelle d'une série d'oxo-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2 a été calculée à partir de la variation en fonction de la température des déplacements chimiques de groupements méthyle fixés sur les carbones endocycliques.
Si on admet l'additivité des enthalpies libres conformationnelles, on peut en déduire la contribution à l'enthalpie libre conformationnelle de l'oxygène du groupement phosphoryle, des substituants R [C_6H_5O, C_2H_5O, C_6H_5, $N(CH_3)_2$, NH_2] fixés en 2 et des groupements méthyle fixés en 4, 5 ou 6.



Les résultats obtenus sont comparés avec ceux trouvés dans la littérature pour des dioxannes-1,3. Les différences sont expliquées par la déformation particulière du cycle du dioxaphosphorinane-1,3,2.

(Laboratoire des hétérocycles du phosphore et de l'azote, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31 Toulouse 04)

Demandes et offres diverses

Souffleur de verre, 18 ans expérience chimie (privé), plus 4 ans électrotechnique (privé), plus 14 ans travail partiel lab. de chim. org. univ., cherche travail temps partiel, 2 samedis par mois, dans lab. univ. chimie ou physique, univ. Paris, V, VI, VII ou XI. Écrire à M. J. Hamel, 56 résidence « Les Cendrennes », 91, Saint-Germain-les-Arpajon. Tél. 490. 24.11.

A vendre :
Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences, Sections C et D, 1970 et 1971 (reliées, neuves).
Collection complète de l'Encyclopedia of Chemical Technology (2e édition) de Kirck-Othmer.
Chemical Abstracts :
1928 à 1972 inclus (vol. 22), relié jusqu'en 1971.
1956 vol. 50 Subject Index, Part 1 et 2 + Formula Index.
1957 vol. 51 Subject Index, Part 1 et 2 + Formula Index.
1966 vol. 64 n° 1 à 13 inclus, pas de tables.
1966 vol. 65 n° 1 seulement.
1967 vol. 67 n° 16 seulement.
1968 vol. 68 n° 2 seulement.
1970 vol. 72 n° 1 à 26, 1er semestre complet sans tables.
Organic Chemistry Section :
1966 vol. 64 n° 1.
1966 vol. 65 n° 2 à 13 inclus, manque n° 1.
1967 vol. 66 n° 1, 2 et 3.
Applied Chemistry Section :
1966 vol. 64 n° 1.
1966 vol. 65 n° 2 à 13 inclus, manque n° 1.
Biochemistry Section :
1966 vol. 64 n° 1.
1966 vol. 65 n° 2 à 13 inclus, manque n° 1.
1967 vol. 66, n° 1, 2 et 3.
Écrire à Société Chimique de France n° 172.

Ing. chimiste E.N.S.C.P., 43 ans, cherche poste en synthèse org. dans Centre de recherches ou lab. d'application. Écrire Société Chimique n° 173.

Doct. en chimie, marié, libéré O.M., 27 a., dyn., allemand, notions anglais, 4 a. expér. labo., 2 stages labo. hosp. anal. méd., cherche situation dans indus. chim. ou pharm. Écrire Société Chimique n° 174.

J.F. 28 a., maîtrise chimie, doct. 3e cycle chimie anal., cherche situation dans labo. de recherche ou dans industrie. Écrire Société Chimique n° 175.

J.F. ing. chim., 42 ans, grande expérience chimie anal. (industrie pharmaceutique), allemand courant, anglais, cherche situation. Écrire Société Chimique n° 176.

A vendre :
Spectrographe R.S.V. 3,5 m, montage Ebert, 3 réseaux sur tourelle, réception photographique et photoélectrique (3 P.M. mobiles).
Un ensemble de sources R.S.V. : étincelle moyenne tension et basse tension, arcs continu et alternatif.
Une source R.S.V. étincelle haute tension.
Une source R.S.V. arcs continu et alternatif.
Un microphotomètre Jarrell-Ash avec enregistreur.
Une chambre noire automatique Durr.
Écrire Société Chimique n° 177.

Bulletin de la Société Chimique de France

Mai 1973

SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

GINGOLD (M. P.). L'eau dite anormale : revue générale (Mise au point) 1629

MENDELBAUM (H.-G.), MADAULE (F.) et DESGRANGES (M.). L'ajustement des données expérimentales par les méthodes de moindres carrés (Mise au point) 1619

BILLY (M.) et TEYSSEDRE (B.). Contribution à l'étude du système hafnium-azote 1537

BORDIER (E.). Oxydation de l'isopropyl-2 pyridine en phase liquide par l'oxygène moléculaire 1549

BREDA (F.) et ROLIN (M.). La tension superficielle des mélanges liquides d'ammoniac et de fluorure d'hydrogène dans le domaine de composition riche en HF 1563

CHASTRETTE (M.), COUILLAULT (P.), CASTEIGNAU (G.) et MAZET (M.). Analyse chromatographique d'aldéhydes aliphatiques saturés. Relations de topologie-information entre la structure et les grandeurs de rétention 1605

COLLIARD (J.-P.) et DEVAUD (M.). Étude polarographique du phényltriacétatoplombane en milieu hydroalcoolique . 1541

DARCHEN (A.) et PELTIER (D.). Les phénylhydroxylamines instables, cas des (*p*- et *o*-) hydroxylaminoanilines et N,N'-dihydroxyphénylènediamines 1608

FOURNIER (J.) et WAEGELL (B.). Calculs de conformations dans les systèmes tendus : bicyclo[3.2.1]octanol-3, méthyl-3 bicyclo[3.2.1]octanol-3 et bicyclo[3.2.1] octène-6, ol-3 1599

HALLE (J.-C.). Ionisation d'amines nitroaromatiques substituées dans les mélanges eau-DMSO. III. — Étude de l'acidité de l'hydrogène amine d'anions polynitrodiphényl-amine carboxylates 1553

LETELLIER (P.). Influence du solvant sur les solubilités de composés organiques. Corrélations avec les variations des effets de substituants 1569

LUMBROSO (H.) et ANDRIEU (C. G.). Sur les conformations d'éthers et aldéhydes aromatiques 1575

MARTIN-GARIN (L.), BEDON (P.) et DESRÉ (P.). Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques du système Zn — Bi 1533

MERLE-AUBRY (L.) et MERLE (Y.). Sur le fractionnement par coacervation selon la méthode en triangle de la polyphénylvinylcétone et réduction des échantillons en alcool poly (phénylallylique) (Lettre à la Rédaction) 1617

MOINET (C.) et PELTIER (D.). Méthode ampérocoulométrique d'étude des réactions électrochimiques et chimiques, en cours d'électrolyse. III. — Application à des réactions de type particulier 1612

SALA-PALA (J.) et GUERCHAIS (J. E.). Stéréochimie en chimie minérale. Peroxocomplexes moléculaires du titane (IV) contenant le coordinat fluor ou sulfate 1545

SORRISO (S.) et LUMBROSO (H.). Sur les conformations de dérivés hétérocycliques. II. — Monoazastilbènes 1583

UNTZ (G.) et SERPINET (J.). Étude de la transformation de films unimoléculaires de composés non volatils à la surface de substrats liquides hydroxylés par chromatographie en phase gazeuse. I. — Transition phase condensée-phase liquide expansée de films d'alcools gras sur des substrats aqueux et non aqueux 1591

UNTZ (G.) et SERPINET (J.). Étude de la transformation de films unimoléculaires de composés non volatils à la surface de substrats liquides hydroxylés par chromatographie en phase gazeuse. II. — Étude de l'ensemble des états compacts et expansés de films de tétradécanol sur le glycérol 1595

WOLFF (A.) et RIESS (J. G.). Préparation et structures des thiophosphorimides de formules moléculaires $P_4(NCH_3)_6S_n$, ou $n = 1$, 2 et 3, et du tétrasélénophosphorimide $P_4(NCH_3)_6Se_4$ 1587

SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

SURZUR (J.-M.) et BERTRAND (M.-P.). Addition intramoléculaire des radicaux alkoxy. I. — Introduction générale au comportement des radicaux alkoxy vis-à-vis des oléfines (Mise au point) 1861

ALAZARD (J.-P.) et LUSINCHI (X.). Alcaloïdes stéroïdiques CLVIII. Action de l'iodure de méthyl-magnésium sur diverses nitrones hétérocycliques dérivées de la conanine. Oxydation à l'air des hydroxylamines obtenues 1814

BARASCUT (J.-L.), CLARAMUNT (R.-M.) et ELGUERO (J.). Études en chimie hétérocyclique. I. — Étude de la méthylation de l'amino-*s*-triazole et identification spectroscopique des différents dérivés N-méthylés 1849

BENGSCH (E.), CORVAL (M.) et DELAUMENY (M.). — Préparation des éthanols $C_2H_{5-n}D_nOH$ 1788

BERNARD (Mlle D.), TAINTURIER (G.) et LAVIRON (É.). — Préparation électrochimique de composés cycliques. II. — Préparation du tétraaza-4,5,9,10 pyrène et de ses N-oxydes 1645

BERTRAND (M.) et SANTELLI-ROUVIER (C.). Transposition homoallénylique en série cyclique. II. — Solvolyse de tosylates β-alléniques cycliques 1800

BOUCHOULE (C.), BLANCHARD (M.) et THOMASSIN (R.). Condensation catalytique des acides aliphatiques sur thorine 1773

BOURGAIN (M.) et NORMANT (J.-F.). Préparation d'énynes-1,4 à partir d'alcynures alcalins en présence de sels cuivreux 1777

BROCARD (J.), MOINET (G.) et CONIA (J.-M.). Thermolyse et photolyse de cétones non saturées. XXII. — Thermocyclisation des cétones δ-éthyléniques, nouveau mode de synthèse des cyclohexanones 1711

CAUDET (A.), COUQUELET (J.), COUQUELET (J.), TRONCHE (P.) et VESSIÈRE (R.). Action des hydrazines sur deux systèmes carbonyles conjugués; hétérocyclisation 1707

CLARAMUNT (R.-M.), GRANADOS (R.) et PEDROSO (E.). Études en chimie hétérocyclique. II. — Réaction de l'aminotétrazole avec différentes α-halogénocétones 1854

DAGONNEAU (M.), PAQUER (D.) et VIALLE (J.). Composés organiques sulfurés XXXIX. Action des organomagnésiens aliphatiques sur le thiocamphre et la thiofenchone .. 1699

DANA (G.), SA LE THI THUAN (Mme) et GHARBI-BENAROUS (Mme J.). Déshydratation des α-diols éthyléniques. Étude de deux séries d'aryl-1 pentène-3 diol-1,2 et d'aryl-2 hexène-4 diol-2,3 1676

DARDOIZE (F.), MOREAU (J.-L.) et GAUDEMAR (M.). Réaction de Réformatsky sur les bases de Schiff. II. — Synthèse de β-aminoesters érythro et de β-lactames *cis* 1668

DELUZARCHE (A.), RIMMELIN (P.) et SOMMER (J.-M.). Oxydation d'alcools aliphatiques secondaires en éthers cycliques par le réactif bromo-oxyde d'argent (Note de Laboratoire) 1810

FOUCHÉ (J.) et COMBRISSON (S.). Étude conformationnelle par RMN des composés neuroleptiques dérivés du dibenzo[*a*,*d*]cycloheptène. Comparaison avec les neuroleptiques dérivés de la phénothiazine et du thioxanthène . 1693

GANSSER (C.) et YANAGIDA (A.). Sur l'obtention de l'orthonitrophényl-1 orthonitroparachlorophényl-2 éthylène (Note de Laboratoire) 1804

GIRAULT (J. P.), SCRIBE (P.) et DANA (G.). Substitutions électrophiles sur les hétérocycles pentagonaux III. Rôle des facteurs électroniques dans les réactions d'acylation des aryl-2 furannes et des aryl-2 méthyl-5 furannes .. 1760

GRANDGUILLOT (J.-C.) et ROUESSAC (F.). Une préparation nouvelle de la phénylcyclobutènedione et action de l'éthylèneglycol sur ce composé (Lettre à la Rédaction) .. 1859

GROSJEAN (D.), MOUVIER (G.) et DUBOIS (J.-É.). Efficience des mesures cinétiques compétitives : Étude de la réaction de bromation des alcènes. II. — Effet d'assistance important dans le domaine des concentrations élevées en réactifs (DCER) 1735

GUILLERM (G.), LEQUAN (M.) et SIMONNIN (M. P.). Relation entre coefficient d'absorption intégré A en IR des vibrations de valence des liaisons C ≡ C et ≡ CH et déplacements chimiques en RMN des protons acétyléniques et $^{13}C_{sp}$ dans les composés $R_3MC \equiv CH$ (M = C, Si, Ge, Sn, Pb) 1649

GUILLOT (J.), GADELLE (C.), SEREE DE ROCH (I.) et SAJUS (L.). Étude de la décomposition catalytique du dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle en ε-caprolactone. Synthèse de l'ε-caprolactone par oxydation du cyclohexanol 1684

HARAN (R.) et LAURENT (J.-P.). Étude physicochimique (pouvoir rotatoire et susceptibilité magnétiques, réfraction et état d'association) des chloroalkylgallium 1673

HAUTEVILLE (M.) et CHADENSON (M.). Nouvelle synthèse de la O-méthyl-4 phloracétophénone (Note de Laboratoire) 1780

HAUTEVILLE (M.), CHADENSON (M.) et CHOPIN (J.). Un nouveau type de flavonoïdes naturels : les dihydroxy-2,5 flavanones. I. — Synthèse du « dihydroxy-2,6 méthoxy-4 dibenzoylméthane » des bourgeons de Populus nigra et mise en évidence de sa structure cyclique 1781

HAUTEVILLE (M.), CHADENSON (M.) et CHOPIN (J.). Un nouveau type de flavanoïdes naturels : les dihydroxy-2,5 flavanones. II. — Synthèse de quelques dihydroxy-2,6 dibenzoyl méthanes et mise en évidence de leur structure cyclique 1784

JULIA (M.) et COLOMER GASQUEZ (E.). Oxydations par les sels mercuriques. II. — Cyclisation oxydante de diènes-1,5 par les sels mercuriques 1796

LABOURDIQUE (D.) et PIEKARSKI (S.). Réduction polarographique de bromo-2 alcanoates en série homologue : esters de benzyle, phényléthyle, cyclohexyle et cyclohexylméthyle 1765

LASNE (M.-C.), MASSON (S.) et THUILLIER (A.). Chloration des composés éthyléniques dans le diméthylformamide : cas de doubles liaisons conjuguées avec un groupement aromatique 1751

LEGRAND (L.) et LOZAC'H (N.). Composés sulfurés hétérocycliques. LXV. — Action des amines sur les dihydro-1,2 benzothiazine-3,1 ones-4 1665

LEMARIE-RETOUR (C.), STAVAUX (M.) et LOZAC'H (N.). Composés sulfurés hétérocycliques. LXIV. — Réarrangement de cations [(dithiole-1,2 ylidène-3) méthyl]-5 dithiole-1,2 ylium 1659

LUND (H.) et SIMONET (J.). Électroréductions en présence d'électrophiles en solvants de faible acidité. I. — Électrolyse de cétones et d'imines en série monofonctionnelle en présence d'halogénures d'alcoyle 1843

MAUZÉ (B.) et MIGINIAC (Mme L.). Étude de la réversibilité de la réaction entre les organométalliques α-éthyléniques et les aldimines simples 1832

MAUZÉ (B.) et MIGINIAC (Mme L.). Étude de la réversibilité de la réaction entre les organométalliques α-éthyléniques et les aldimines α,β-éthyléniques 1838

METZNER (P.) et VIALLE (J.). Composés organiques sulfurés XL. Thiocétones α,β-éthyléniques : réaction avec les agents réducteurs et les organomagnésiens 1703

MOUVIER (G.), GROSJEAN (D.) et DUBOIS (J.-É.). Efficience des mesures cinétiques compétitives : étude de la réaction de bromation des alcènes. I. — Comparaison des réactions directe et compétitive à faibles concentrations en alcènes 1729

MUCKENSTURM (B.). Études dans le domaine de l'autoxydation. L'autoxydation ionique des arylidène-9 fluorènes en présence d'alcoolates 1770

PAGE LECUYER (A.), LUCHE (J. L.), KAGAN (H. B.), COLIN (G.) et MAZIÈRES (C.). Le brome en insertion dans le graphite, un agent solide de bromation en chimie organique 1690

PINAZZI (C.), SOUTIF (J.-C.) et BROSSE (J.-C.). Modification chimique par époxydation de polyisoprènes et de polybutadiènes de faible masse moléculaire 1652

PINAZZI (C.), VASSORT (J.) et REYX (D.). Le bora-9 bicyclo[3.3.1]nonane. Préparation et utilisation pour l'hydroboration des polyalcadiènes (Note de Laboratoire). 1656

PLATZER (N.), BASSELIER (J.-J.) et DEMERSEMAN (P.). Étude des déplacements des signaux RMN induits par les chélates de lanthanides dans le cas de molécules en échange conformationnel. Cas de cétones aromatiques ... 1717

ROLLIN (P.). Autocondensation des cyclanones catalysée par le sodium métallique. II. — Autocondensation de cyclohexanones α-substituées 1806

TRIANTAPHYLIDES (C.), PEIFFER (G.) et GESTER (R.). Contribution à l'étude du mécanisme de l'hydrolyse acide de phosphates vinyliques 1756

VERNIN (G.), POITE (J. C.), RIOU (C.), DOU (H. J. M.) et METZGER (J.). Étude dans la série des radicaux hétéro-aromatiques. V. — Radicaux isothiazolyl-4, méthyl-3 isothiazolyl-4 et isothiazolyl-5 1822

VERNIN (G.), RIOU (C.), DOU (H. J. M.), BOUSCASSE (L.) et METZGER (J.). Les réactions de transposition photochimique en série hétérocyclique. Partie III. Arylthiazoles et arylisothiazoles isomères. Résultats expérimentaux et étude théorique 1743

VERNOIS (M.), FRIEDMANN (G.), BRINI (M.) et FEDERLIN (P.). Oxydation photochimique de la N,N,N',N'-tétraméthylbenzidine 1793