

### 62 Réunions

Division de chimie organique :

62 A. Journées franco-britanniques des glucides,  
Paris, 10-11 septembre 1973

72 B. Journées de chimie organique,  
Orsay, 19-21 septembre 1973

Division de chimie analytique et Section d'Orléans :

110 A. Journée de radiochimie analytique du  
vendredi 21 septembre 1973, à Orléans

111 B. Journées de chromatographie en phase liquide  
du jeudi 18 et du vendredi 19 octobre 1973,  
à Paris

Division de chimie physique et chimie minérale :

112 Journées du jeudi 18 et du vendredi 19 octobre 1973,  
à Paris

114 Journée de la Section de Reims du mercredi  
10 octobre 1973

### 114 Communiqués S.C.F.

114 Division de chimie analytique : Journées du  
Groupe de thermodynamique expérimentale des  
11 et 12 octobre 1973, à Grenoble

114 Division de chimie physique et chimie minérale :  
Journée du 23 novembre 1973 et Journée de  
décembre 1973

114 Division de l'enseignement de la chimie :  
Compte rendu des séances de l'Assemblée annuelle  
et exposé de M. Latreille

116 Réunion annuelle des Sections du Sud, les  
22, 23 et 24 novembre 1973, à Perpignan

### 116 Nouveaux Membres

### 116 Plis cachetés

### 117 Demandes et offres diverses

119 Sommaires des fascicules des mois de juin,  
et de juillet-août 1973 du Bulletin de la S.C.F.

Division de chimie organique

A. Journées franco-britanniques des glucides

- 62 Programme
- 63 Résumés des conférences
- 66 Résumés des communications

Ces Journées se tiendront, le lundi 10 et le mardi 11 septembre 1973, à la Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris, 4 avenue de l'Observatoire (6<sup>e</sup>), Salle des Actes, où le secrétariat sera installé à partir de 9 heures le 10 septembre. Elles sont organisées conjointement par la Société de Chimie Biologique et le Groupe d'étude des glucides de la Société Chimique de France, en relation avec la Perkin Division of The Chemical Society, sur le thème général : *Structure et activité biologique des glucides.*

Le Comité d'organisation est le suivant :  
Présidents : MM L. Mester et J. G. Buchanan.  
Secrétaires : MM. F. Percheron et N. R. Williams.

Programme

Lundi 10 septembre

10 h 15, Allocution de M. J.-E. Courtois, Secrétaire général du Comité National de Biochimie.  
Allocution de M. L. Mester, Président du Groupe d'étude de chimie des glucides.  
Distribution du Prix Cedus.

11 heures, Conférence de M. M. Stacey (Président de la Perkin Division of The Chemical Society, University of Birmingham, Grande-Bretagne) :  
*Follicle Stimulating Hormone. The Fertility Glycoprotein.*

14 h 15, Conférence de M. J.-E. Courtois (Université de Paris) :  
*Structure et métabolisme des galactomannanes et des galactoxyloglucanes.*

15 heures, Conférence de M. E. J. Bourne (Royal Holloway College, Englefield Green, Grande-Bretagne) :  
*Glycosyl Imidazoles and their Relation to Glycosyl Transferase Reactions.*

15 h 40, Conférence de M. P. Louisot (Université de Lyon) :  
*La mise en place des glucides sur les macromolécules cérébrales : localisations et fonctionnement des glycosyltransférases.*

16 h 40, Conférence de M. D. J. Manners (Heriot-Watt University, Edinburgh, Grande-Bretagne) :  
*Some Aspects of the Structure and Function of the Glucan Components of Yeast Cell Walls.*

17 h 20, Conférence de Mme M. Mousseron-Canet (École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier) :  
*Les antigènes de transplantation et leur traitement par les enzymes, glycosidases et glycosyltransférases modificatrices des substances de groupes sanguins.*

18 heures, Réunion des membres du Groupe d'étude de la chimie des glucides : assemblée annuelle et élection du nouveau bureau du groupe.

Mardi 11 septembre

9 heures, Conférence de M. W. G. Overend (Birkbeck College, London, Grande-Bretagne) :  
*Azoalkene Derivatives of Carbohydrates : Versatile Intermediates in Chemical Synthesis.*

9 h 40, Conférence de M. G. Descotes (Université de Lyon) :  
*Synthèse et applications de sucres insaturés juxtacycliques.*

10 h 40, Conférence de M. A. B. Foster (Chester Beatty Cancer Research Institute, London, Grande-Bretagne) :  
*Observations on the Structure of Carcinoembryonic Antigen (C.E.A.).*

11 h 20, Conférence de M. J. Montreuil (Université de Lille) :  
*Chimie et biochimie des composés glucidiques porteurs d'activité des groupes sanguins et tissulaires.*

14 heures, Conférence de M. F. L. Hough (Queen Elisabeth College, London, Grande-Bretagne) :  
*On Modifying the Structure of Disaccharides.*

14 h 40, Conférence de M. L. Pichat (Centre d'Étude Nucléaire, Saclay) :  
*La lithiation de dérivés silylés de pyrimidines nucléosides : préparation de nucléosides modifiés.*

15 h 20, Conférence de M. N. A. Hughes (University of Newcastle upon Tyne, Grande-Bretagne) :  
*Some Aspects of the Chemistry of Thiosugars.*

16 heures, Séances de communications.  
(durée : 10 minutes, discussion 5 minutes.)

Section A : Structure, synthèse, mécanismes.

(1) J. G. Buchanan, A. D. Dunn, A. R. Edgar and M. J. Power (Londres) :  
*Studies in the synthesis of C-nucleosides.*

(2) M. Gastambide-Odier (Reims) :  
*Glycolipides spécifiques isolés de mycobactéries.*

(3) N. Baggett, R. N. Bradley and J. M. Webber (Birmingham) :  
*Some carbohydrate diphenylphosphine oxides.*

(4) A. Klemer and B. Kraska (Munster) :  
*Isolation and characterization of glycopeptides from pig aorta.*

(5) M. Edward and R. J. Sturgeon (Edimbourg) :  
*The use of insolubilized glycoproteins in the isolation of glycosidic hydrolases.*

(6) Cl. Monneret, J. C. Florent et Qui Khuong-Huu (Gif-sur-Yvette) :  
*Nouvelle technique de O-déméthylation.*

(7) J. F. Kennedy (Birmingham) :  
*The fractionation of carbohydrates on concanavalin A-Sepharose 4B by affinity chromatography.*

(8) P. M. Collins and B. R. Whitton (Londres) :  
*The photochemistry of some glucosyl phenyl sulphone derivatives.*

*Section B : Mode d'action et activité biologique.*

(1) R. Bourrillon, M. Aubery et R. Roguet (Paris) :  
*Modifications au cours de l'embryogénèse des glycoprotéines avec activité de sites récepteurs de lectines, présents sur les membranes de surface des cellules d'embryon de poulet.*

(2) G. I. Pardoe (W. H. O. Lausanne) :  
*Molecular organisation of mammalian cell membrane carbohydrates.*

(3) J. P. Caen, C. S. P. Jenkins, J. J. Chivot et H. Michel (Paris) :  
*Mode d'action de l'adénosine et de ses produits de dégradation sur l'inhibition de l'agrégation plaquettaire.*

(4) R. L. De Gussen et C. K. De Bruyne (Gand) :  
*Mécanisme d'action d'une  $\beta$ ,D-glucosidase de Stachybothrys atra avec activité de  $\beta$ ,D-xylosidase.*

(5) F. G. Loontjens and J. P. Van Wauwe (Gand) :  
*Binding of p-substitued phenyl glycosides to lectins with  $\alpha$ -anomeric binding preference.*

(6) C. Orley (Paris) :  
*Acide sialique dans l'immunoglobuline IgB du cheval.*

(7) A. M. Fiat et P. Jollès (Paris) :  
*Structure et activité immunologique du groupement prosthétique glucidique de la caséine K de vache.*

(8) J. E. G. Barnett, A. Rasheed and D. L. Corina (Southampton) :  
*Mechanism of D-glucose 6-phosphate : 1L-myoInositol 1-phosphate cyclase from rat testis.*

18 heures : Clôture et conclusions : F. Percheron, Secrétaire du Groupe des glucides.

Cocktail d'adieu.

### Résumés des conférences

*Follicle Stimulating Hormone. The Fertility Glycoprotein, par M. Stacey*

Follicle stimulating hormone (F.S.H.), which is produced by the anterior pituitary gland, is known to play an important role in the mammalian fertility cycle and has been used successfully in the clinical treatment of a number of conditions of infertility. In order to provide both an understanding of the hormone and information on possible methods of simulating its effect it is necessary to study its structure and chemico-biological relationships. However, problems arise in terms of purification and in terms of the fact that human material must be used, thus enforcing a small scale of working.

Difficulties encountered in the purification of F.S.H. from human pituitaries have arisen from the similar nature of unrelated endogenous proteinaceous material, but a system involving several steps of ion exchange and gel permeation chromatography has now been established to give a reasonably pure, highly active, preparation. The possibility that these purification methods may now be simplified, and improved by using immunoabsorbent (affinity) chromatography has been investigated, the usefulness of selected matrices as antibody supports being compared.

The component analysis of F.S.H. has been undertaken at various stages in the purification process and the hormone has been shown to be analogous to other gonadotrophins in that it is a glycoprotein containing mannose, galactose, fucose, 2-acetamido-2-deoxyglucose and N-acetylneuraminic acid. The structure of the carbohydrate moiety has been investigated by means of periodate oxidation, methylation analysis and enzymic hydrolysis. Fucose and N-acetylneuraminic acid have been shown to be non-reducing end groups and other structural assignments have been made. The action of dilute acid on F.S.H. under very mild conditions has been investigated in respect to the lability of the N-acetylneuraminic acid units. Acid treatment was found to liberate low molecular weight material which with a number of chemically modified versions of F.S.H., including N-acetylneuraminic acid-free material, have been investigated for their chemico-biological relationship.

Attention has also been given to the carbohydrate structure of F.S.H. with respect to the ability of the hormone to form subunits.

*(Department of Chemistry, University of Birmingham, Birmingham, B15 2TT, England)*

*Structure et métabolisme des galactomannanes et galactoxyloglucanes, par J.-É. Courtois*

Les galactomannanes sont dispersibles dans l'eau en fournissant des préparations visqueuses. Elles se rencontrent principalement dans les graines de légumineuses où elles s'accumulent dans l'endosperme.

Depuis vingt ans, de multiples travaux ont permis de préciser la structure d'environ vingt-cinq galactomannanes de légumineuses. Elles présentent le même motif général. Une chaîne d'unités  $\beta$ -mannopyranosidiques liées en 1  $\rightarrow$  4 constitue la trame centrale; des unités  $\alpha$ -galactopyranose sont reliées en 1  $\rightarrow$  6 aux unités mannose. La proportion des branchements galactose varie selon l'origine de la graine et se trouve en relation avec la taxonomie. Le rapport moléculaire mannose/galactose est caractéristique de la plante d'origine, et même de la sous-famille, il s'étage des valeurs de 1 à 4 selon les espèces. Ce rapport moléculaire ne varie pas au cours de la maturation de la graine.

Les branchements galactose assurent la possibilité de dispersion dans l'eau des galactomannanes. Dans la graine au repos, les galactomannanes assurent une protection contre la dessiccation. Ce sont, en outre, des substances de réserve mobilisées lors de la germination. Des  $\alpha$ -galactosidases se développent au cours de la germination et décrochent le galactose. Les mannanes en résultant sont ou hydrolysées par des  $\beta$ -mannanases, ou subissent une phosphorylation. Les hexoses libérés sont utilisés par la voie des nucléosidediphosphateoses. Les galactoxyloglucanes ont été décelées dans la paroi primaire des cellules. Elles s'accumulent dans certaines graines où elles paraissent exercer des fonctions physiologiques similaires à celles des galactomannanes. Ces polysaccharides se colorent en bleu par l'iode, d'où le nom d'amyloïdes qui leur a été affecté dès le siècle dernier.

Les amyloïdes des graines de Tamarin et Capucine sont fort abondants dans la graine, celui de Balsamine est en moindre proportion.

Ces trois amyloïdes présentent à quelques détails près, la même structure générale. La chaîne centrale est similaire à la cellulose : unités  $\beta$ -glucopyranosidiques liées en 1  $\rightarrow$  4. Des branchements permettent la dispersibilité dans l'eau, ce sont soit des unités soit

d' $\alpha$ -xylopyranose, soit de  $\beta$ -galactopyranosyl-1  $\rightarrow$  2-xylopyranose reliées à la fonction alcool primaire d'environ les deux tiers des glucoses de la chaîne cellulosique. L'hydrolyse acide partielle a permis l'isolement de  $\beta$ -galactosido-1  $\rightarrow$  2-xylose. L'action de certaines cellulases a conduit à l'obtention de galactose, cellobiose,  $\alpha$ -xylosido-1  $\rightarrow$  6-glucose et d'oligosaccharides plus complexes. Des proportions variables d'arabofuranose facilement éliminables sont reliées aux branchements.

Il est probable que les galactoxyloglucanes sont associées dans la plante aux substances pectiques par l'intermédiaire d'une arabinane clivée lors de l'isolement.

(Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Université Paris V)

#### *Glycosyl Imidazoles and their Relation to Glycosyl Transferase Reactions,*

by E. J. Bourne, P. Finch and A. G. Nagpurkar

With the aim of investigating the possible role of histidiny side chains in glycosidase action, a number of *N*-glycosylimidazoles have been synthesised and their properties studied.

Conformational analysis by H.N.M.R. spectroscopy has revealed that in derivatives of  $\alpha$ -configuration the pyranosyl ring is considerably distorted from the normal conformation. The sugar-base linkage in the *N*-glycosylimidazoles has been found to be extremely stable under a variety of conditions, a result which appears to rule out the formation of glycosyl-histidiny enzyme intermediates in glycosidase action.

The action of a number of glucosidases is inhibited by *N*-glycosylimidazoles, and the patterns and degrees of inhibition, which show some unusual features, will be discussed.

(Royal Holloway College, Englefield Green, Surrey, Grande-Bretagne)

#### *La mise en place des glucides sur les macromolécules cérébrales: localisation et fonctionnement des glycosyl-transférases,* par P. Louisot

L'incorporation de glucides dans les macromolécules cérébrales est l'œuvre de glycosyl-transférases. Les accepteurs de ces glucides sont, pour l'essentiel, des protéines (donnant ainsi naissance aux glycoprotéines) ou des lipides (conduisant aux glycolipides). Ainsi, on connaît les transférases catalysant la fixation du mannose, du galactose, du fucose, de la N-acétyl-glucosamine, de l'acide sialique, etc... Les premiers travaux résultent de l'administration *in vivo* à l'animal de précurseurs glucidiques peu métabolisés dans le cerveau (L-fucose ou D-glucosamine par exemple). Ces méthodes ont conduit à des résultats intéressants. Cependant, le fractionnement cellulaire contrôlé et l'emploi de systèmes acellulaires de biosynthèse *in vitro* ont considérablement accru les possibilités d'investigation.

La plupart des glycosyl-transférases cérébrales sont des enzymes liés aux structures membranaires. L'étude d'une mannosyl-transférase, prise pour modèle, a permis la mise en évidence de sa cinétique de transfert de mannose, à partir de la forme nucléotidique active (G.D.P.-mannose), sur des accepteurs protéiniques endogènes. L'enzyme est en fait un système complexe, caractérisé par deux maxima d'activité à deux pH différents (5,9 et 7,4). La courbe d'activité résiduelle après passage à température supra-optimale met en évidence un phénomène d'activation secondaire malgré une diminution d'affinité enzyme-

substrat. L'enzyme est sensible aux détergents (Triton X-100 et Cemulsol); son activité dépend, comme celle de la plupart des glycosyl-transférases, de la concentration du milieu en cations  $Mn^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ ; la mannosyl-transférase est inhibée par les nucléosides-diphosphates, par le G.T.P. et par son analogue structural, le  $\beta,\gamma$ -méthylène-G.T.P.

Le fractionnement cellulaire cérébral, contrôlé en microscopie électronique, a permis l'étude de la répartition subcellulaire de cette mannosyl-transférase, en comparaison d'ailleurs avec les enzymes de transfert du galactose et de la N-acétyl-glucosamine. Il apparaît ainsi que la N-acétyl-glucosaminyl-transférase est répartie d'une manière homogène dans l'ensemble des systèmes membranaires du neurone. Au contraire, la galactosyl-transférase et la mannosyl-transférase sont localisées préférentiellement dans les synaptosomes, et plus spécialement dans les membranes des vésicules synaptiques.

En outre, nous avons pu récemment localiser une mannosyl-transférase cérébrale mitochondriale, dont les paramètres physico-chimiques d'activité sont différents de son homologue synaptique. Son affinité pour le substrat G.D.P.-mannose est très inférieure, sa sensibilité aux cations et aux effecteurs nucléotidiques est différente. En outre, cette activité de transfert glucidique mitochondriale est indépendante des fonctions énergétiques de la mitochondrie.

Les cellules cérébrales sont donc le siège de transferts glucidiques importants et variés, tant au niveau synaptique que mitochondrial. Les exemples pris au niveau de la biosynthèse des glycoprotéines peuvent être étendus aux glycolipides. La spécificité d'action des glycosyl-transférases, et leur localisation subcellulaire définie, sont des caractéristiques fondamentales de ces actions biologiques.

(Université de Lyon, Unité Médicale d'Enseignement et de Recherches Lyon-Sud, 69600 Oullins)

#### *Some Aspects of the Structure and Function of the Glucan Components of Yeast Cell Walls,*

by D. J. Manners

The cell walls of yeast contain a complex mixture of polysaccharides and protein which together form an organized structure. The polysaccharide components are usually described in terms of a glucan, a mannan and a smaller amount of chitin. However, recent studies have shown that yeast glucan as normally prepared is heterogeneous. From baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*), the glucan has been separated into (a) an insoluble branched  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  3)-glucan having a degree of polymerisation of about 1500, and containing about 3 % of  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  6)-glucosidic inter-chain linkages; (b) a minor component (about 15 %), which is a soluble and highly branched  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  6)-glucan having a degree of polymerization of about 130-140, and containing about 14 % of  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  3)-glucosidic linkages. Evidence has also been obtained suggesting that « yeast glucan » from other yeasts e.g. *Kloeckera apiculata*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Saccharomyces fragilis* and *Saccharomyces fermentati* is also heterogeneous, and contains a soluble  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  6)-glucan component. The insoluble  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  3)-glucan, with a low degree of branching, forms a structural component of the walls; by partial aggregation of adjacent molecules, a three-dimensional network can be built up. The function of the soluble  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  6)-glucan is less obvious, but it may serve as a plasticiser in the walls, and provide a filling material which to some extent, would counteract the rigidity of the  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  3)-glucan and hence,

enable wall expansion to occur during the growth of the yeast cell.

(Heriot-Watt University, Edinburgh, EH1, 1 HX, Scotland)

*Les antigènes de transplantation et leur traitement par les enzymes, glycosidases et glycosyltransférases modificateurs des substances de groupes sanguins, par Mme M. Mousseron-Canet*

Chez l'homme les antigènes de transplantation appartiennent à deux groupes :

a) Le système HLA découvert récemment est d'une grande complexité et la composition des motifs antigéniques est très mal connue.  
b) Le système A.B.O. est connu depuis longtemps; la structure des substances de groupe (A.B.O.) est parfaitement élucidée, les spécificités A, B, H très précisément attribuées à des résidus sucres particuliers  $\alpha$ ,N-acétyl-D-galactosamine,  $\alpha$ ,D-galactose, et  $\alpha$ ,L-fucose. La spécificité H sert de base commune aux spécificités A et B exprimant un codage supplémentaire. Les cellules tumorales HeLa ( $S_3$ ) cultivées en suspension possèdent partiellement le marqueur H. Nous décrivons ici la transformation des cellules HeLa en cellules de spécificité A et B devenues étrangères par rapport à leur filiation originelle. Cette transformation est obtenue sous l'action de la Gal.N Ac. transférase de lait ou du sérum des individus A en présence d'U.D.P. gal. N Ac. pour la spécificité A et pour la spécificité B sous l'action de la Gal. transférase du lait ou du sérum des individus B en présence d'U.D.P. Gal. Une application de cette méthode a été réalisée et concerne la modification des antigènes de transplantation (système A.B.O.) portés par des lymphocytes provenant de sujets sains ou par des paralympoblastes provenant de sujets leucémiques. Par l'emploi simultané de glycosidases et de glycosyltransférases appropriés, la modification des antigènes HLA est envisagée.

(Équipe de recherche du CNRS n° 62, École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue École-Normale, 34 Montpellier)

*Azoalkene Derivatives of Carbohydrates, Versatile Intermediates in Chemical Synthesis, by W. G. Overend*

Recent investigations (1, 2) of the arylazoalkenes derived from methyl glycopyranosides have been extended and a study will be reported of the arylazoalkenes prepared from derivatives of methyl glycofuranosides.

Syntheses of derivatives of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -isomers of methyl 2-arylazo-2,3-dideoxy-D-glycero-pent-2-enofuranoside and their 3-arylazo analogues will be described. The stereoselective 1,4-nucleophilic addition reactions undergone by these compounds will be outlined. The stereochemistry of these addition reactions will be discussed.

The preparation of fused-ring systems by the 1,2-addition of dimethylsulphoxonium methylide and of diazomethane to methyl 5-O-benzoyl-2,3-dideoxy-3-dhenylazo- $\alpha$ ( $\beta$ )-D-glycero-pent-2-enofuranoside to afford, respectively, cyclopropyl and dihydropyrazole compounds will be described and determination of the stereochemistry of the products will be explained. The value of the new reactions for the synthesis of modified sugars will be assessed.

(1) Arylazo-glycosides. Part I. P. M. Collins, D. Gardiner, Mrs S. Kumar and W. G. Overend, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1972, 2596.

(2) Arylazo-glycosides. Part II. P. M. Collins, D. Gardiner, Mrs S. Kumar and W. G. Overend, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1972, 2611.

(Birkbeck College, University of London, Malet Street, London WC 1 E, 7 HX)

*Synthèses et applications de sucres insaturés juxtacycliques, par G. Descotes*

Les sucres insaturés en position 5-6 peuvent être obtenus par éliminations ioniques, photochimiques et thermiques. L'application de la réaction de Chugaev aux dithiocarbonates de sucres est présentée.

L'influence du substituant du groupe xanthogénique et des conditions expérimentales a été étudiée et précisée après avoir obtenu une méthode de xanthation régiospécifique. Les possibilités et limites de cette méthode de dégradation contrôlée sont présentées sur divers mono, di et polysaccharides.

Les applications en synthèse des sucres insaturés juxtacycliques résultent de la grande réactivité de l'insaturation. Leurs réactions d'isomérisation et surtout d'addition régiosélectives et souvent stéréosélectives sont indiquées.

Quelques exemples de synthèses de systèmes dérivés d'antibiotiques signalés dans la littérature montrent l'intérêt général de tels sucres insaturés.

(Laboratoire de chimie organique II, École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, Faculté des Sciences, Université de Lyon, 69621 Villeurbanne)

*Chimie et biochimie des composés glucidiques porteurs d'activités de groupes sanguins et de groupes tissulaires, par J. Montreuil*

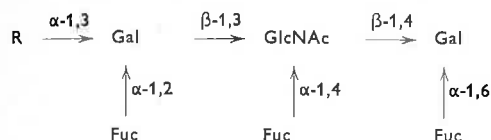
Après un très bref exposé sur l'état actuel de nos connaissances sur la structure et sur le métabolisme des substances de groupes sanguins « classiques » des systèmes A, B, H, Le<sup>a</sup> et Le<sup>b</sup>, nous décrivons des résultats récemment obtenus au Laboratoire par G. Strecker, qui apportent des éléments nouveaux sur le métabolisme de ces composés et sur les relations qui existent entre leur structure et leur activité, en particulier, sur les interactions stériques et conformationnelles. Ces résultats ont été obtenus à la suite de l'observation que l'urine des sujets de phénotype Sécréteur renfermait de nombreux oligosaccharides doués d'activité de groupe sanguin (système A, B, H, Lewis a et Lewis b). Les oligosaccharides de l'urine de sujets de groupe O, Sécréteur, Lewis (a — b +) sont identiques à ceux du lait de Femme, comme le lacto-difucotétraose et le lacto-N-difucohexaose I. L'urine de sujets de groupe O, non Sécréteur, Lewis (a + b —), renferme essentiellement du lacto-N-difucohexaose II. Les oligosaccharides isolés de l'urine de sujets de groupe A et B Sécréteurs possèdent des structures identiques avec, cependant, un résidu GalNAc ( $\alpha$ -1,3) ou Gal ( $\alpha$ -1,3) en position terminale.

Nous avons observé que le taux de ces oligosaccharides à lactose terminal réducteur augmentait de 5 à 20 fois dans le cas du diabète et de la lactosurie.

Les galactosuries spontanées ou provoquées s'accompagnent, elles aussi, d'une oligosaccharidurie qui est caractérisée par l'apparition de nouveaux composés qui possèdent tous du galactose en position réductrice terminale, au lieu du lactose. Leurs structures correspondent, d'autre part, à celle du déterminant antigénique de groupe sanguin de type I :



L'étude immunologique montre, comme dans le cas de la structure ci-dessous :



R = Gal (groupe B) ou GalNAc (groupe A).

que la présence de résidus fucosyl ( $\alpha-1,4$ ) inhibe totalement l'activité A ou B de ces oligosaccharides. En outre, le résidu GalNAc ( $\alpha-1,3$ ) inhibe fortement l'activité Lewis *b* de la molécule, tandis que le résidu Gal ( $\alpha-1,3$ ) est sans effet sur cette même activité. Ces interactions existent également dans le cas du déterminant de type II



mais elles sont alors très faibles.

L'ensemble de ces résultats nous amène à considérer les oligosaccharides de l'urine humaine comme le résultat de processus de transglycosylation qui se réalisent sur des glucides simples. Dans les conditions physiologiques, le glucose étant le seul glucide libre qui existe en forte proportion dans l'organisme, il constitue le principal accepteur des activités glycosyltransférisiques. Celles-ci appartiennent essentiellement au système de synthèse des substances de groupes sanguins. Dans le cas de galactosuries provoquées, le galactose devient l'accepteur principal mais les systèmes glycosyltransférisiques sont identiques aux précédents et ils donnent naissance à des oligosaccharides doués d'activités de groupes sanguins. Ces phénomènes d'excrétion urinaire d'oligosaccharides ne s'observent que chez les sujets de phénotype Sécréteur et ils ont donc probablement lieu au niveau de tissus de sécrétion divers : muqueuse intestinale et gastrique, tractus urinaire, glandes sous-maxillaires et mammaires.

Dans la dernière partie de l'exposé, le point sera fait sur la structure et le métabolisme de composés porteurs d'activités M, N et HL-A et sur les glyco-conjugués des membranes de cellules normales et transformées.

(Laboratoire de chimie biologique, Université des Sciences et Techniques de Lille I, 59660 Villeneuve-d'Ascq)

*On modifying the structure of disaccharides,*  
by L. Hough

We have been studying the chemistry of disaccharides such as sucrose, trehalose, maltose, cellobiose, melibiose and lactose, since, although they are available on a large and replenishable scale, many aspects of their basic chemistry are obscure. In particular, the introduction of a variety of functional groups by stereo-selective reactions under carefully controlled conditions could lead to a high degree of sophistication in their chemical manipulation. Such products have been obtained and are of considerable biological interest, in particular for the study of the substrate specificity of enzymes and of the activity of carbohydrate antibiotics. They are also of interest to food chemistry since, for example, minor modifications of sucrose leads to a loss of sweetness.

The studies are revealing reaction profiles that are unique to these disaccharides in that they undergo a variety of hitherto unsuspected reactions of high selectivity. In all cases the structures of the new disaccharide derivatives have been established by interpretation of mass spectra and high field-strength N.M.R. spectra, two very important and powerful techniques that have made these studies feasible and revolutionised the whole approach to the structure determination of

oligosaccharide derivatives.

The stereo-selective reactions undergone by disaccharides will be illustrated by reference to examples of :

- Nucleophilic substitution reactions of sulphonate ester derivatives;
- Reactions with sulphuryl chloride;
- Reactions with the mesylchloride-*N,N*-dimethyl formamide reagent;
- Selective acylation and de-acylation.

In general, the reactions occur at secondary positions only where steric and electronic factors favour the transition state, as enunciated by my colleague, Dr. A. C. Richardson (*Carb. Res.*, 1969, 10, 395).

(Queen Elisabeth College, London, Grande-Bretagne)

*Some Aspects of the Chemistry of Thiosugars,*  
by N. A. Hughes

The replacement in a carbohydrate molecule of a hydroxyl group, which is capable of partaking in internal acetal or hemiacetal formation, by a thiol group affects the properties of the carbohydrate in many ways. Furanoid-pyranoid equilibria are generally displaced to favour the form with the sulphur atom as part of the lactol ring. This has been shown by studies of mutarotation and glycoside formation.

Unlike conventional carbohydrates the ring sulphur atom in these thio sugars is capable of oxidation to sulphoxide and sulphone forms. In the former case additional asymmetry in the molecule arises and the configurations of these derivatives have been determined by N.M.R. spectroscopy. The reactions of these oxidised derivatives have also been studied. The reactions of some thiosugars with acetone have recently been studied and these reactions further illustrate the strong preference of the sulphur atom in these compounds to occupy the ring position. Thus 5-thio-D-xylose, unlike its oxygen analogue, does not react with acetone. With more forcing conditions, employing 2,2-dimethoxypropane, it gives the relatively strained 1,2 : 3,4-di-O-isopropylidene-5-thio- $\alpha$ -D-xylopyranose. These reactions together with the results of partial hydrolysis studies will be discussed.

(University of Newcastle upon Tyne, Grande-Bretagne)

## Résumés des communications

*A.1. Studies in the Synthesis of C-nucleosides,*  
by J. G. Buchanan, A. D. Dunn, A. R. Edgar and M. J. Power

Several routes to the synthesis of derivatives of D-ribofuranosyl-ethyne have been examined, with a view to their use as precursors of C-nucleoside antibiotics (1). Particular emphasis will be given to the use of ethynyl magnesium bromide as a reagent and the factors determining the anomeric ratio in the products.

(1) J. G. Buchanan, A. R. Edgar and M. J. Power, *Chem. Commun.*, 1972, p. 346.

*A.2. Glycolipides spécifiques isolés de mycobactéries,*  
par Mme Gastambide-Odier

Les mycosides sont des glycolipides spécifiques isolés de souches bovines de *Mycobacterium tuberculosis*, de *Mycobacterium kansasii* et de *Mycobacterium marinum*.

Le présent travail concerne la structure de fragments de coupure du mycoside A, par hydrogénolyse.

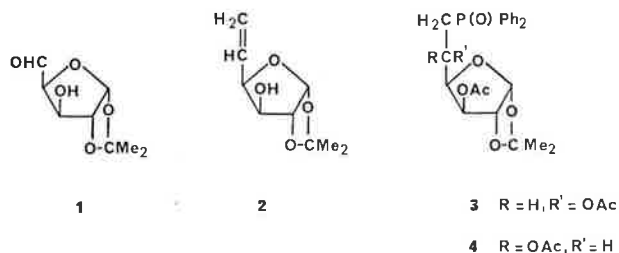
La localisation et le rôle biologique de ce mycoside feront également l'objet d'une discussion.

(Laboratoire de biochimie microbienne, Faculté des Sciences, B.P. 347, 51062 Reims Cedex)

A.3. Some carbohydrate diphenylphosphine oxides, by N. Baggett, R. N. Bradley and J. M. Webber

The Wittig reaction of methylenetriphenylphosphorane with 1,2-O-isopropylidene- $\alpha$ -D-xylo-pentodialdo-1,4-furanose **1** gives a low yield of 5,6-dideoxy-1,2-O-isopropylidene- $\alpha$ -D-xylo-hex-5-enofuranose **2**, whereas similar treatment of the 3-benzyl ether of **1** gives a good yield of the corresponding olefin. The low yield of olefin **2** in the Wittig reaction of **1** appears to result from the involvement of the unprotected HO-3 group in the formation of phosphorus-containing, carbohydrate by-products. Two diacetates derived from these by-products have now been identified as 3,5-di-O-acetyl-6-deoxy-6-(diphenylphosphinyl)-1,2-O-isopropylidene- $\beta$ -L-idofuranose **3** and the D-glucosamine analogue **4**; possible routes from **1** to **3** and **4** will be indicated.

Synthetic routes to **3** and **4**, based on epoxide cleavage with lithium diphenylphosphide, will be described, together with the synthesis and some properties of 3,5-acetal derivatives of **4** and related compounds.



(Department of Chemistry, University of Birmingham)

A.4. Isolation and Characterization of Glycopeptides from Pig Aorta, by A. Klemer and B. Kraska

Hitherto unknown glycopeptides were isolated from pig aorta by exchange chromatography following proteolytic degradation. The carbohydrate moiety of one of these glycopeptides consists of D-galactose, N-acetyl-D-glucosamine, D-mannose, N,O-acetylneuraminic acid and L-fucose in the ratio 3 : 3 : 1 : 1 : 0.2. Detailed studies of the sialic acid component show that a N-acetyl-8(9)-O-acetylneuraminic acid is present.

The binding between the carbohydrate and the protein moiety is located between N-acetyl-D-glucosamine and L-asparagine.

The N,O-acetylneuraminic acid-free glycopeptide was completely methylated by the Hakomori procedure. Following methanolysis and hydrolysis the partially methylated neutral monosaccharides are converted into the corresponding alditol acetates and are analysed by g.l.c.-m.s. The partially methylated aminohexoses are determined in an amino acid analyser.

The results of methylation analysis and enzymatic action upon the glycopeptide suggest the following structural features of the carbohydrate moiety: evidently, the glycopeptide is composed of two distinct oligosaccharide chains. Branches occur through galactose at the C-4 and the C-6 positions and through mannose at the C-2 and C-4 positions. Non-reducing end-groups are galactose, mannose and fucose in the molar ratio of 4,3 : 1,4 : 0,6. N,O-acetylneuraminic acid  $\alpha$  2 — ?

galactose  $\beta$  1 — 4- 2-acetamido-2-deoxyglucose was identified as the terminal trisaccharide.

Klemer A. and Kraska B., *Z. Physiol. Chem.*, 1972, 353, 1922.

Kraska B. and Klemer A., *Z. Physiol. Chem.*, 1973, 354, 462.

(Organisch-Chemisches Institut der Universität, 44 Münster, Germany)

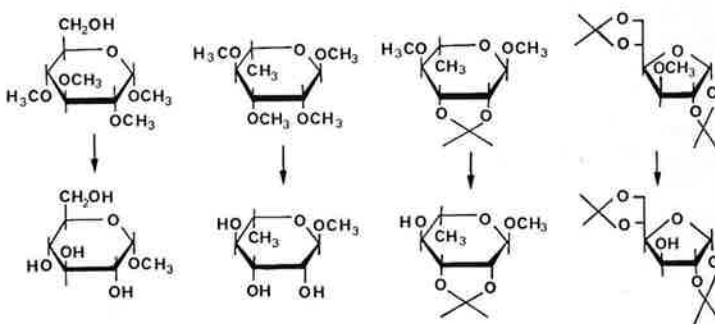
A.5. The use of insolubilized glycoproteins in the isolation of glycosidic hydrolases, by M. Edward and R. J. Sturgeon

A number of glycoproteins occurring in fungal cell walls have been isolated, purified and then insolubilized on Sepharose 4B using the cyanogen bromide method. A glycoproteins isolated from the cell wall of *Saccharomyces cerevisiae* contained approximately 70 % carbohydrate (as glucose) and 30 % protein. When converted to the insolubilized form it proved to be a suitable support for the preferential absorption of an exo- $\beta$ -glucanase from a crude mixture of glucanases and glucosidases from a variety of sources. The enzyme could be recovered from the support in a stable form. Results on the purity and specificity of this enzyme towards laminaribiose, higher laminarisaccharides and other polymers containing  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  3)-linked glucose residues have been obtained, together with information on the relationship of this enzyme to the main carbohydrate structure of the glycoprotein.

(Department of Brewing and Biological Sciences, Heriot-Watt University, Edinburgh, U.K.)

A.6. Nouvelle technique de O-déméthylation, par C. Monneret, J.-P. Florent et Q. Khuong-Huu

Une nouvelle technique de O-déméthylation par action du lithium dans l'éthylamine a permis de déméthylé avec de bons rendements un certain nombre de méthoxy-sucres rassemblés dans le tableau ci-dessous :



La stabilité de la liaison glycosidique et de certains groupements protecteurs vis-à-vis de ce réactif ainsi que l'instabilité d'autres groupements seront démontrées. Une extension de la technique à la chimie des cyclitols et des stéroïdes sera proposée.

En dépit de certaines limites qui seront discutées, cette technique reste une technique de choix pour accéder à certains sucres rares tels des amino-sucres dont l'intérêt thérapeutique est actuellement évident.

(Institut des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91 Gif-sur-Yvette)

A.7. The Fractionation of Carbohydrates on Concanavalin A-Sepharose 4B by Affinity Chromatography, by J. F. Kennedy

Affinity chromatography has been used extensively for the purification of compounds which exhibit a strong



affinity for a specific molecular species. Use of this species in an insolubilised form permits the compound to be purified to be adsorbed specifically from solution whilst non-interacting impurities can be washed away. Subsequently, the desired compound can be desorbed by disrupting the interaction in a way which does not cause damage.

Concanavalin A (Con A), a lectin (phytohaemagglutinin) obtained from Jack Beans, is known to interact specifically with branched chain polysaccharides to form insoluble complexes. Thus insolubilised forms of Con A suitable for the purification of macromolecular carbohydrate-containing compounds. This paper describes the fractionation of carbohydrates on Con A immobilised by covalent attachment to a cyclic imidocarbonate derivative of macroporous agarose gel (Sephacrose 4B, S4B).

As expected, linear polysaccharides were not adsorbed by a column of Con A-S4B in phosphate buffer pH 7.2, whereas branched chain polysaccharides were found to be adsorbed and could not be eluted with the phosphate buffer. Desorption of bound polysaccharides could be achieved by elution from the column with a solution of methyl  $\alpha$ ,D-mannopyranoside which is known to be an inhibitor of the interaction of soluble Con A with branched chain polysaccharides but does not itself cause precipitation of soluble Con A. However, use of methyl  $\alpha$ ,D-mannopyranoside as eluant was considered disadvantageous since it necessitates a further separation of carbohydrates to obtain the pure polysaccharide. It was found that elution of branched chain polysaccharides could alternatively be achieved using borate buffer pH 6.0. Thus a subsequent separation of carbohydrates was avoided, borate being converted to the volatile methyl ester. In addition, use of the borate effected fractionation of different types of branched chain polysaccharides. Thus, use of a sequence of phosphate and borate buffers for the elution of polysaccharides from Con A-S4B permits fractionation of e.g. dextrans and glycogens which were previously considered to be homogeneous into a number of fractions. Polysaccharides with the same numbers of chain units per branch point but different molecular sizes are considered to be fractionated on the basis of molecular weight, whereas polysaccharides of the same molecular size are fractionated on the basis of differences in the degrees of branching.

Furthermore, it was found that low molecular weight carbohydrates which do not cause precipitation of soluble Con A have different elution positions when fractionated on immobilised Con A in phosphate buffer. Thus e.g. D-galactose, D-mannose and methyl  $\alpha$ ,D-mannopyranoside can be separated from one another.

Thus using immobilised Con A, carbohydrates may be fractionated according to differences which are not apparent when complexation is carried out in solution. Possible reasons for the altered mode of action of the Con A in the immobilised case include restricted orientation of the Con A, reversible modification of the Con A, borate complexing of the polysaccharide, and borate complexing of the agarose support. However it is concluded that use of Con A-S4B provides a new criterion of purity of carbohydrates, particularly macromolecular carbohydrates.

(Department of Chemistry, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham)

*A.8. The photochemistry of some glucosyl phenyl sulphone derivatives,*  
by P. M. Collins and B. R. Whitton

Recent work (1) showed that upon U.V. irradiation, solutions of pyranosidulose derivatives decarbonylated and yielded ring contracted products. As an extension of these studies the extrusion of another small molecule from carbohydrate derivatives is reported. Irradiation of a solution of 2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl phenyl sulphone gave sulphur dioxide and four other photo-products. These have been characterized as biphenyl, the tetra-acetates of glucopyranosyl biphenyl and 1,5-anhydroglucose, and biglucopyranosyl octa-acetate, a derivative which can be considered as 1-deoxytrehalose octa-acetate. Structure proofs of these derivatives will be given and experiments designed to probe the mechanism of the reaction will be discussed.

(1) P. M. Collins, P. Gupta and R. Iyer, *J. Perkin Transactions I*, 1972, 1670.

(Birkbeck College, London)

*B.1. Modifications au cours de l'embryogenèse des glycoprotéines avec activité de sites récepteurs de lectines, présents sur les membranes de surface des cellules d'embryon de poulet,*  
par R. Bourrillon, M. Aubery et R. Roguet

La croissance des fibroblastes et des hépatocytes d'embryon de poulet cultivés en l'absence ou en présence de lectines subit des modifications considérables au cours du développement embryonnaire. Ces cellules se comportent comme des cellules cancéreuses au début de l'embryogenèse (8<sup>e</sup>-11<sup>e</sup> jour) et comme des cellules adultes normales à la fin du développement (15<sup>e</sup>-20<sup>e</sup> jour).

Au cours des différentes étapes de la différenciation, le nombre de sites récepteurs de lectines et la constante d'affinité entre ces agglutinines et les cellules ont été déterminés en utilisant des lectines pures (préparées par J. Font), marquées au tritium (A. M. Leseney et M. Père). En même temps la technique de l'inhibition hapténique a révélé que l'action des lectines sur la croissance et l'agglutination des cellules embryonnaires est supprimée par des monosaccharides et (ou) des glycopeptides et oligosaccharides.

Une observation particulièrement intéressante est l'action de la lectine de *Dolichos biflorus*, spécifique du groupe sanguin A1, inactive sur la croissance des cellules normales et cancéreuses, mais active sur la croissance des cellules embryonnaires. L'action de cette lectine est spécifique, car elle est inhibée par le déterminant du groupe A1, la N-acétylgalactosamine. Ces résultats suggèrent que la surface des cellules embryonnaires subit des modifications au cours de la différenciation. Ils soulignent une fois de plus la relation cancer-embryon, mais en limitent la généralisation.

(Centre de Recherches sur les Protéines, Laboratoire de biochimie, Faculté de Médecine Lariboisière-Saint-Louis)

*B.2. Molecular organisation of mammalian cell membrane carbohydrates,*  
by G. I. Pardoe

Cellular interactions involve recognition, leading to immune responses and involve membrane peripheral



structures, present in all blood and tissue cells. These comprise hydrophilic head-groups of lipoprotein complexes and can be heterosaccharide prosthetic groups (ca  $36 \times 26 \times 26 \text{ \AA}$ ). There are three types of heterosaccharide chain in membrane glycoproteins and fundamentally, two types in glycosphingolipids. Variations in chain length, degree of branching, points of substitution and of anomeric specificity create much diversity of final 3-dimensional structures so that these are antigenic and immunogenic, and also include receptor sites for viruses and andotoxins. All involve partially predictable sequences and can include sugars from the series : galactose, mannose, glucose, fucose, N-acyl-neuraminic acid, N-acetyl-galactosamine, N-acetyl-glucosamine. Individual structures can participate in recognition, hydrophobic and electrostatic interactions : conferred negative charge (from neuraminyl end-groups) stabilises bound water, preventing undesirable aggregations from too close contact of neighbouring cells; treatment with neuraminidase or proteases abolishes this effect. The relative chain lengths may be modified in neoplasia, or different types of linkage can arise (1).

Purified heterophile agglutinins of plant and animal origin bind to haptens comprising monosaccharide units or less of the prosthetic groups, and are specific with respect to stereochemistry and configuration of anomeric groups; by contrast, specific antisera bind to 5 or 6 sugars in a determinant, so that the two types of reagent are complementary. Specificity is modified by the use of specific glycosides and hydrophilic and — phobic groups are distinguished by removing protease — labile glycopeptides, which are isolated, and characterized chemically and serologically. Specificity of agglutinins or antisera is not absolute and is supported by chemical studies of isolated membrane components.

As an alternative to the isolation of glycosidases from conventional sources, they may be obtained by induction, when their biosynthesis as monospecific enzymes is stimulated. This is achieved using bacteria or fungi, cultured under defined conditions and inducing with oligo — or polysaccharide structures having end — groups against which enzyme specificity is required (2).

Using these reagents, it is possible to acquire information of the nature of neoplastic transformations, elucidate the nature of parasitic and viral pathogenic antigens by cross-reactivities, and define functional components of cell surfaces : many membrane-bound enzymes are glycoproteins, and lymphoid cells for example have immunoglobulin-like glycoprotein components which can recognise antigenic structures. T- and B-lymphocyte populations respond differently to mitogenically active heterophile agglutinins.

(1) G. I. Pardoe : Molecular organisation of cell surface structures. *Revue de l'Institut Pasteur de Lyon*, 1971, 4, 255.

(2) G. I. Pardoe : Inducible biosynthesis of glycosidases; conférence, Journées des glucides. *Bull. Soc. Chim.* (bimensuel), 1972, 14b, 9.

Acknowledgements : The financial support is gratefully acknowledged, of the Wellcome Trust and of the World Health Organisation (International Agency for Research on Cancer, Lyon).

(W.H.O. International Immunology Laboratories, Institut de Biochimie, Université de Lausanne, Suisse)

*B.3. Mode d'action de l'adénosine et de ses produits de dégradation sur l'inhibition de l'agrégation plaquettaire, par J. P. Caen, C. S. P. Jenkins, J. J. Chivot et H. Michel*

Il a été montré que l'adénosine est inhibiteur de l'agrégation des plaquettes humaines et de lapin mais pas de rat et de cobaye.

L'adénosine radio-active n'est pas incorporée dans les plaquettes de cobaye mais elle l'est dans les plaquettes de rat.

Il a été montré très récemment que l'incorporation d'adénosine dans les plaquettes de rat est en fait une diffusion passive.

D'après les résultats obtenus, il est proposé un modèle dans lequel il existe un récepteur de l'adénosine sur la membrane extérieure de la plaquette et un transporteur d'adénosine à travers la membrane.

(Laboratoire d'hémostase, Centre de Recherches, Hôpital Saint-Louis, Paris X)

*B.4. Le mécanisme d'action d'une  $\beta$ -D-glucosidase de Stachybotrys atra avec activité de  $\beta$ -D-xylosidase, par R. L. De Gussem et C. K. De Bruyne*

L'enzyme, induite par le phényl 1-thio  $\beta$ -D-glucoside, a été isolée à partir de la moisissure *Stachybotrys atra* et purifiée 200 fois. Les paramètres cinétiques  $K_m$ ,  $V_m$ , la constante d'inhibition du substrat et l'énergie d'activation ont été déterminés pour une série de phényl  $\beta$ -D-glucopyranosides substitués en position « para ». La corrélation entre ces constantes cinétiques et les paramètres  $\sigma$  de Hammett et  $\pi$  de Hansch a été calculée. Par ces corrélations et d'autre part par l'étude de divers types d'inhibition et de l'effet de nucléophiles (phénols) sur l'activité enzymatique, nous pouvons proposer un modèle pour le mécanisme d'action de la  $\beta$ -D-glucosidase.

Un intermédiaire stable (complexe enzyme-glucosyl) est supposé. Ce complexe intermédiaire serait formé après la rupture de la liaison glycosidique. L'hydrolyse du complexe par une molécule d'eau (ou par un autre nucléophile) serait déterminante pour la vitesse de la réaction enzymatique (toutes les  $V_m$  sont identiques). L'inhibition par le substrat et l'action des nucléophiles peuvent être expliquées par leur affinité pour le complexe enzyme-glucosyl.

Une étude analogue a permis de démontrer que l'activité  $\beta$ -D-xylosidasique de cet enzyme est le résultat d'un mécanisme d'action similaire. Dans ce cas pourtant le complexe intermédiaire enzyme-xylosyl est moins stable et de ce fait la vitesse de réaction est limitée par celle de la rupture de la liaison glycosidique. Dans ce cas on ne constate aucune inhibition par le substrat.

Puisque ces études ne permettent pas d'étudier l'affinité du substrat pour l'enzyme libre, nous avons examiné l'inhibition de la réaction par des thioglycosides. Les aryl  $\beta$ -D-thioglycosides et les aryl  $\beta$ -D-thiomycosides se comportent comme inhibiteurs compétitifs (affinité pour l'enzyme libre). Ces thioglycosides et les aryl  $\beta$ -D-thiogalactosides sont en plus des inhibiteurs non compétitifs pour les aryl  $\beta$ -D-glucosides. Dans ce cas les thioglycosides réagissent avec le complexe enzyme-glucosyl (cette situation est comparable à l'inhibition par le substrat). Les constantes d'inhibition ont été corrélées aux paramètres  $\pi$  et  $\sigma$ . De ces corrélations nous avons dérivé le mode d'action des inhibiteurs.

(Laboratoire de chimie générale et biologique, Université de Gand, Belgique)

*B.5. Binding of p-substituted phenyl glycosides to lectins with  $\alpha$ -anomeric binding preference,*  
by F. G. Loontjens and J.-P. Van Wauwe

The  $\alpha$ -anomeric binding specificity of the lectins from *Canavalia ensiformis* (Concanavalin A), *Pisum sativum* and *Lens culinaris* was examined using *p*-phenyl substituted glycopyranosides, namely 10  $\alpha$ ,D-mannosides, 8  $\alpha$ ,D-glucosides and 16  $\beta$ ,D-glucosides.

Their concentration yielding 50% inhibition of turbidity formation with a suitable polysaccharide (glycogen with Concanavalin A, yeast mannan with *Pisum sativum* lectin and *Pichia pinus* phosphomannan with *Lens culinaris* lectin) were determined. These values are experimentally more accessible than their association constants determined by equilibrium dialysis, with which they agree very well.

For five  $\alpha$ ,D-glycoside series obtained with the three lectins, Hammett relations are valid with  $\rho$  values in the range  $-0.4$  to  $-0.5$ . For Concanavalin A as well as for *Lens culinaris* lectin there seems to be a homotopic location for  $\alpha$ ,D-mannosides and  $\alpha$ ,D-glucosides. It is postulated that the exocyclic anomeric oxygen atom interacts favourably with a protein electrophile. This can be related to the  $\alpha$ -anomeric binding specificity for the three lectins and can also account for the preferred binding of an  $\alpha$ ,D-mannoside over an  $\alpha$ ,D-glucoside.

$\beta$ ,D-glucoside inhibition data were obtained with Concanavalin A and with the *Pisum sativum* lectin: the hydrophobic character of the *p*-phenyl substituent provides a complex contribution in the binding to Concanavalin A, devoid of steric hindrance for bulky substituents. Almost no effect was noticed with the *Pisum sativum* lectin.

The results obtained with Concanavalin A are compatible with the different binding orientation of  $\alpha$ - and  $\beta$ ,D-glucosides, as deduced from crystallographic data at 2 Å resolution.

Edelman G. M., Cunningham B. A., Reeke G. N., Becker J. W., Waxdal M. A. and Wang J. L., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1972, 69, 2580.

Loontjens F. G., Van Wauwe J.-P., De Gussem R. and De Bruyne C. K., *Carbohyd. Res.*, in the press.

Poretz R. D. and Goldstein I. J., *Biochem. Pharmacol.*, 1971, 20, 2727.

Van Wauwe J.-P., Loontjens F. G., Carchon H. A. and De Bruyne C. K., *Carbohyd. Res.*, in the press.

(Laboratory for general and biological chemistry, State University, Gent, Belgium)

*B.6. Acide sialique dans l'immunoglobuline IgB du cheval,*  
par C. Orley

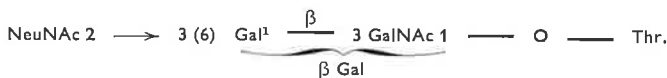
De nombreux auteurs ont confirmé depuis les travaux de L. D. Felton, que les agglutinines obtenues après immunisation des chevaux par la voie veineuse avec certaines bactéries (pneumocoques, méningocoques, pasteurelles) sont pour la plupart des euglobulines qui précipitent à des pH plus alcalins que les euglobulines du sérum normal. Cette extension de la précipitation isoélectrique vers l'alcalinité s'observe aussi dans certains sérums humains de source pathologique. L'immunoglobuline appelée IgB par G. Sandor a été retrouvée dans le sérum normal de cheval, d'âne et de mulet, mais n'a pas été mise en évidence dans le sérum d'autres espèces. M. Lavergne et M. Raynaud étudient le sérum du cheval hyperimmunisé par voie veineuse avec une suspension chauffée et formolée de pneumocoques. Ils trouvent avec la technique à orcinol un taux d'oses totaux de 2% de la fraction II de la chromatographie sur DEAE cellulose.

Nous avons employé la technique à l'orcinol pour déterminer les hexoses totaux, le dosage d'Elson et Morgan pour l'hexosamine et la méthode Bial pour le dosage d'acide sialique. Nous trouvons 0,88% d'hexose, 1,00% d'hexosamine et 0,95% d'acide sialique. La détermination de la tyrosine par spectre différentiel dans la glycine donne 53,3 tyrosines totaux par molécule IgB. Le dosage du magnésium par le jaune thiazole donne 4 Mg par molécule d'IgB.

(Institut Pasteur, Paris)

*B.7. Structure et activité immunologique du groupement prosthétique glucidique de la caséine K de la vache,*  
par A.-M. Fiat et P. Jollès

Le groupement glucidique de la caséine K de vache se compose de trois sucres: galactose (Gal), N-acétylgalactosamine (GalNAc) et acide N-acétylneuraminique (NeuNAc). NeuNAc occupe une position terminale, GalNAc est relié à un résidu de thréonine par une liaison O-glycosidique. Gal est lié à GalNAc par une liaison  $\beta$  1  $\rightarrow$  3. Cependant un excès de galactose (0,4 résidu) a été observé sur un court glycopeptide isolé par action enzymatique (neuraminidase, chymotrypsine et pronase) et filtrations sur Sephadex G-25. La structure de la partie glucidique de la caséine K de vache semble être:



Les caséinoglycopeptides de vache et de brebis possèdent une antigénicité croisée avec les antigènes du groupe sanguin N; cette activité est beaucoup plus faible dans le cas des substances du groupe M.

(Laboratoire de biochimie, Université de Paris VI, 96, boulevard Raspail, Paris)

*B.8. The Mechanism of D-Glucose 6-Phosphate: 1L-myoinositol 1-Phosphate Cyclase from Rat Testis,*  
by J. E. G. Barnett, A. Rasheed and D. L. Corina

It has been proposed that the sequence of events in the enzymic conversion of D-glucose 6-phosphate into 1L-myoinositol 1-phosphate is: (1) oxidation by NAD<sup>+</sup> at C-5 of the D-glucose 6-phosphate, to give 5-keto-D-glucose (D-xylo-5-hexosulose) 6-phosphate, (2) an aldol condensation between the activated C-6 and the aldehyde group at C-1 giving 1L-myoinosose-2 1-phosphate, (3) reduction of the inosose by the NADH produced in the oxidation to give 1L-myoinositol 1-phosphate. The NAD is catalytic, and all the intermediates are tightly bound to the enzyme and cannot be detected in solution. Evidence for the mechanism has hitherto been indirect, and we now present more direct evidence for the mechanism.

We have synthesized the hypothetical intermediate, 5-keto-D-glucose 6-phosphate by the action of ATP and hexokinase on 5-keto-D-glucose, in turn made by the action of lead tetraacetate on methyl 2,3,4-tri-O-benzoyl-6-deoxy- $\alpha$ -D-xylo-hex-5-enopyranoside to give the diacetate adduct, followed by sodium methoxide deesterification and acid hydrolysis of the methyl 5-keto-D-glucopyranoside formed.

Passage of the enzyme through charcoal removed the NAD from the enzyme which became inactive, but 90% of the activity was restored by adding 1 mM-NAD to the incubation medium.

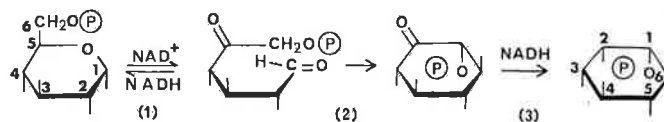
Using charcoal-treated enzyme lacking NAD, we have been able to incorporate hydrogen from [4<sup>3</sup>H]NADH into 5-keto-D-glucose 6-phosphate to give

[ $^3\text{H}$ ]-D-glucose 6-phosphate and [ $^3\text{H}$ ]myoinositol 1-phosphate. The position of the label in the former was shown by degradation of the molecule and isolation of the hydrogens in derivatives of formaldehyde, formic acid or ethanediol 1-phosphate.

The analogue of the intermediate reduced at C-1, 5-keto-D-glucitol 6-phosphate (L-sorbose 1-phosphate), similarly gave [ $^3\text{H}$ ]-D-glucitol 6-phosphate with the charcoal-treated enzyme and [ $^3\text{H}$ ]NADH.

The enzyme-catalysed reaction of the hypothetical

intermediates of the enzyme reaction to give both substrate and product, strongly suggests that the mechanism previously proposed for the enzyme is correct.



(Department of Physiology and Biochemistry, University of Southampton)

## **B. Journées d'Orsay, 19-21 septembre 1973.**

- 72 Renseignements divers
- 73 Plan de la Faculté des sciences d'Orsay
- 74 Programme général des Journées
- 74 Horaire par amphithéâtre
- 79 Tableau synoptique des conférences et communications
- 80 Table des simultanités
- 83 Résumés des conférences
- 85 Résumés des communications
- 108 Liste des participants

### **Renseignements divers**

Les Journées de chimie organique 1973 se tiendront, comme les années précédentes, à la Faculté des Sciences d'Orsay, dans les amphithéâtres de mathématiques (bâtiment 428) et G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub>, G<sub>4</sub> (bâtiment 450), du mercredi 19 au vendredi 21 septembre. Le secrétariat des Journées se tiendra jusqu'au lundi 17 septembre inclus dans les bureaux de la Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, Paris, 5<sup>e</sup> (033.20.78). Pendant la durée des Journées le secrétariat fonctionnera à la Faculté des Sciences d'Orsay, bâtiment 450, tél. : 920.88.21.

Chaque participant inscrit pourra retirer, au secrétariat d'Orsay, un porte-document contenant le programme, la liste des exposants d'ouvrages scientifiques, les dernières informations et une documentation sur l'appareillage scientifique.

Le plan de la Faculté des Sciences d'Orsay se trouve à la page 73.

### **Logement**

Le logement est prévu uniquement dans les résidences universitaires d'Orsay-hommes et éventuellement de Bures pour les messieurs, d'Orsay-femmes pour les dames et pour les couples (1<sup>er</sup> village de la résidence, rue A.-Fleming).

Le prix du logement sera réglé directement au service de comptabilité de chaque résidence (12 F par nuit par chambre individuelle).

### **Repas**

Le petit déjeuner pourra être pris dans les cafeterias des résidences et sera réglé directement (2,30 F).

Les déjeuners et dîners seront servis par le restaurant d'Orsay, bâtiment 306, (vente des tickets dans le bâtiment 450; 4,60 F boisson non comprise). Les cités ne servent pas de repas du soir.

La cafeteria d'Orsay fonctionnera pendant la durée des Journées.

### **Transports**

L'ensemble est desservi par la ligne de Sceaux.

Paris : gare du Luxembourg.

Faculté des Sciences d'Orsay : gares du Guichet (la plus proche du lieu de la réunion) ou d'Orsay.

Résidence d'Orsay : gare d'Orsay.

Résidence de Bures : gare de Bures.

La S.N.C.F. accorde une réduction de 20 % (tarif congrès) aux participants des journées de chimie organique de septembre.

Les participants qui désirent bénéficier de cette disposition devront se procurer auprès du secrétariat (Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, Paris, 5<sup>e</sup>), un fichet spécial de la S.N.C.F. (portant leur nom, leur adresse et le timbre des journées de chimie organique) avant de prendre leur billet.

Pour faciliter le travail du secrétariat, prière de joindre une enveloppe timbrée pour la réponse.

La validité s'étend du 5<sup>e</sup> jour précédant la manifestation au 5<sup>e</sup> jour suivant la clôture de celle-ci.

### **Projections**

Les clichés utilisés lors des communications auront obligatoirement le format 24 × 36 (sous monture 5 × 5).

### **Exposition**

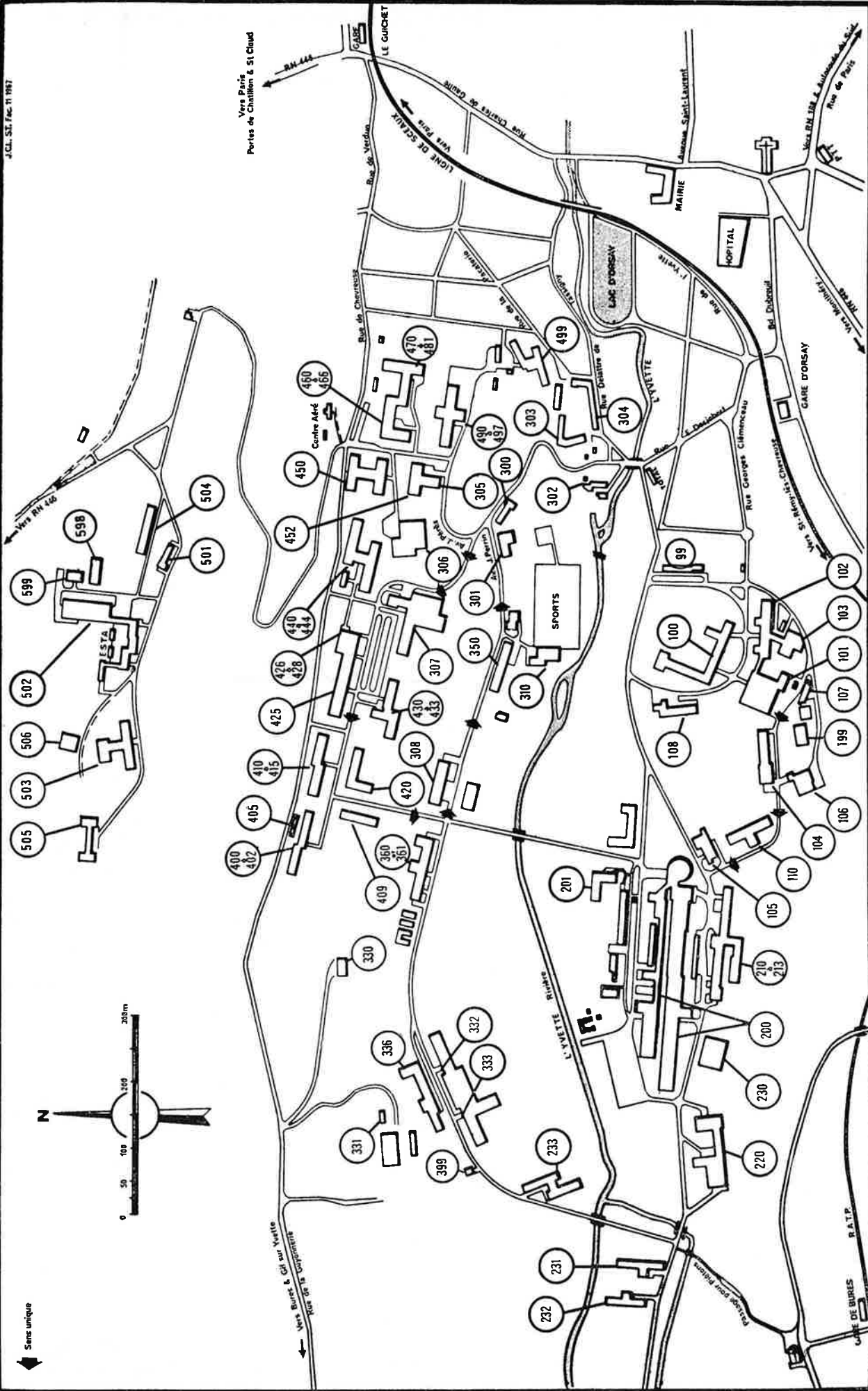
Une exposition d'ouvrages scientifiques et techniques se tiendra dans les salles proches des amphithéâtres où se dérouleront les communications.

### **Comité d'organisation des Journées**

M. J. Rigaudy, Président de la Division.

MM. J. C. Chottard, J. C. Depezay, F. Leyendecker,

M. Maumy.



Plan de la Faculté des Sciences d'Orsay

- 428 amphithéâtre de mathématiques.
- 450 amphithéâtres G1, G2, G3, G4, secrétariat.
- 306 cafétéria d'Orsay.
- 499 résidence universitaire (hommes) d'Orsay.
- 231-232 résidence universitaire (hommes) de Bures.
- La résidence d'Orsay-femmes ne figure pas sur le plan de la page 1 ; on y accède par la R.N. 446 (en bas, à droite sur le plan).

## Programme général des Journées

### Mercredi 19 septembre

9 h 30, Conférence de M. J. Mathieu (Centre de recherches Roussel-Uclaf) :

*Parité et stéréochimie des réactions concertées.*

11 heures, Séances de communications.

14 h 30, Séances de communications.

16 h 30, Conférence de M. N. J. Turro (Columbia University) :

*The development of recent ideas and techniques in modern organic photochemistry. Mechanistic and synthetic applications.*

### Jeudi 20 septembre

9 h 30, Conférence de M. F. Ramirez (State University of New York) :

*New developments in the oxyphosphorane concept.*

11 heures, Séances de communications.

14 h 30, Séances de communications.

16 h 30, Conférence de M. R. Ugo (Université de Milan) :

*Contribution de la chimie de coordination à la compréhension de la catalyse hétérogène en chimie organique.*

### Vendredi 21 septembre

9 h 30, Conférence de M. B. Waegell (Université de Provence) :

*De la stéréochimie aux mécanismes de réaction.*

11 heures, Séances de communications.

14 h 30, Séances de communications.

16 h 30, Conférence de M. B. M. Trost (Wisconsin) :

*Innovations in organic synthesis.*

Un tableau synoptique des conférences et communications se trouve page 79.

### Horaire par amphithéâtre

#### Mercredi 19 septembre

##### Amphithéâtre de mathématiques

9 h 30, Conférence de M. J. Mathieu (Centre de recherches Roussel Uclaf) :

*Parité et stéréochimie des réactions concertées.*

##### Amphithéâtre G1

###### Synthèse

11 heures, (1) MM. E. Brown, A. Racois, M. Ragault, R. Dhal, J. Touet, J. Lavoue (†), R. Joyeau et A. Bourgoïn :

1. *Recherches sur la synthèse totale des C-nor D-homo stéroïdes.*

2. *Recherches sur la synthèse totale des alcaloïdes appartenant à la série des dialkyl-2,6 pipéridinols-3.*

3. *Préparation d'enzymes immobilisées.*

11 h 40, (2) MM. M. Fetizon, F. Kakis et

Mme V. Ragoussis :

*Une modification de la dégradation de Barbier-Wieland.*

12 heures, (3) MM. R. Barone, M. Chanon et

J. Metzger :

*Assistance de l'ordinateur en synthèse organique. Réactions d'hétérocyclisation.*

14 h 30, (4) MM. C. Bacquet, J. Villieras et J. F. Normant :

*Transposition de carbénoïdes  $\alpha$ -alcooolates en énoates  $\alpha$ -halogénés.*

14 h 50, (5) M. C. Wakselman et Mlle M. Mondon :

*Échange halogène-métal par le diméthylcuprate de lithium. Annelation des cyclanones  $\alpha$ -halogénées.*

15 h 10, (6) MM. C. Rabiller et G. J. Martin :

*Acétalisation des  $\alpha$ -chlorocyclopenténones.*

15 h 30, (7) MM. R. Baudouy et J. Gore :

*Préparation d'allènes conjugués.*

15 h 50, (8) MM. Y. Leroux, M. Dreux et Ph. Savignac :

*Formation et réactivité de carbanions  $\alpha$ -phosphoramides. Mise en évidence d'une nouvelle réaction d'élimination.*

#### Amphithéâtre G2

##### Photochimie

11 heures, (9) MM. P. Bouchet, C. Coquelet, J. Elguero et R. Jacquier :

*Étude comparée des réactions photochimiques et catalytiques sur quelques nitrophényl-1 pyrazoles.*

11 h 20, (10) MM. J. C. Lecoq et C. Tanielian :

*Quelques aspects du mécanisme de la photo-oxydation du 2,5-diphényloxazole.*

11 h 40, (11) MM. J. C. Caron et C. Tanielian :

*Effet des substituants dans la photo-oxydation d'oxazoles 2,5-diarylés.*

12 heures, (12) MM. J. Chaineaux et C. Tanielian :

*Produits de la photo-oxydation du dihydromyrcène.*

14 h 30, (13) MM. C. Chachaty, A. Lablache-Combier, J. P. Quaegebeur et J. R. Ronfard-Haret :

*Étude par R.P.E. des radicaux produits par irradiation  $\gamma$  des poly-2 et 4-vinylpyridines et de leurs monomères en solution solide d'acide chlorhydrique concentré.*

14 h 50, (14) MM. J. C. Arnould et J. P. Pete :

*Décomposition photochimique d' $\alpha$ -alcooxycyclanone.*

15 h 10, (15) Mme C. Ouannès, MM. R. Beugelmans et G. Roussi :

*Induction asymétrique durant le transfert d'énergie de triplet.*

15 h 30, (16) MM. P. Courtot et R. Pichon :

*Isomérisations photochimiques et thermiques des dérivés bicyclo[3.1.0]hexéniques.*

15 h 50, (17) M. P. Courtot et Mme C. Kraus :

*Processus photochimiques concurrents chez les  $\Delta^{2,4}$ -hexalines substituées.*

#### Amphithéâtre G3

##### Chimie organique biologique

11 heures, (18) MM. J. Cadet et R. Téoule :

*Anomérisation et isomérisation furano-pyraniques des bromohydrines et des dihydro-5,6 sulfonates-6 de désoxy-2' ribonucléosides pyrimidiques en milieu acide.*

11 h 20, (19) MM. B. L. Kam, C. Tapiero et J. L. Imbach :  
*Sur l'obtention de nouveaux ribofuranonucléosides dans la série des benzo-azoles.*

11 h 40, (20) MM. J. L. Barascut, C. Tapiero et J. L. Imbach :  
*Sur un nouveau critère pour déterminer la configuration anomères des ribofuranonucléosides.*

12 heures, (21) M. G. Barnathan, Mme A. Kolb, MM. Huynh Dinh Ten et J. Igoien :  
*Synthèse de C-nucléosides de l'arabinose.*

14 h 30, (22) MM. A. Kergomard, X. Le Quang et M. Renard :  
*Catalyse multifonctionnelle par des oxyacides phosphorés. Isomérisation de la  $\Delta$ -5-cholesténone.*

14 h 50, (23) M. J. Bolte, Mme C. Demuyne et M. J. Lhomme :  
*Étude des interactions entre aminoquinoléines et bases présentes dans les acides nucléiques.*

15 h 10, (24) Mme A. Chaix et M. E. Bricas :  
*Hydrolyse des oligopeptides de synthèse par la présure et la pepsine.*

15 h 30, (25) Mlle A. Chiron et Mme P. Szabo :  
*Synthèse de dicyclohexylidène-heptosides.*

15 h 50, (26) M. J. Savrda :  
*Étude en R.M.N. du proton de N-acyl-5-oxazolidones, dérivés d'acides  $\alpha$ -aminés.*

#### **Amphithéâtre G4**

##### *Mécanismes de réactions*

11 heures, (27) MM. A. Babadjamian, Ch. Roussel, M. Chanon et J. Metzger :  
*Mécanisme réactionnel.*

11 h 20, (28) MM. Ch. Roussel, M. Chanon, R. Gallo et J. Metzger :  
*Utilisation de l'effet engrenage pour la mise en évidence d'une décompression stérique dans les réactions d'alkylation de thioamides hétérocycliques.*

11 h 40, (29) M. A. Mesli :  
*Hydrolyse et polarographie de bases de Schiff et de sels d'immonium.*

12 heures, (30) Mme M. Bejaud, MM. A. Commeyras, L. Mion et J. Taillades :  
*Différence de comportement entre aldéhydes et cétones dans le système réactionnel de Strecker.*

14 h 30, (31) MM. G. Cauquis et G. Reverdy :  
*Les propriétés des carbènes xanthénylidène et thioxanthénylidène.*

14 h 50, (32) M. E. Stephan, Mme L. Vo-Quang et M. Y. Vo-Quang :  
*Cycloaddition du diazométhane à des acétyléniques monosubstitués : mécanisme et orientation.*

15 h 10, (33) MM. A. Sevin et F. Rocquet :  
*Étude cinétique d'une réaction de type Michaël.*

15 h 30, (34) M. M. Bettahar et Mme M. Charpentier-Morize :  
*Stereochimie comparative d'halogénéation d'énols, d'éthers d'énol et d'oléfines en série exocyclique du cyclohexane.*

15 h 50, (35) M. Ph. Coutrot, Mlle C. Legris et M. J. Villieras :  
*Comportement de l'acétonitrile  $\alpha,\alpha$ -dihalogéné dans la réaction de Darzens en milieu protique.*

#### **Amphithéâtre de mathématiques**

16 h 30, Conférence de M. N. J. Turro (Columbia University, U.S.A.) :  
*The development of recent ideas and techniques in modern organic photochemistry. Mechanistic and synthetic applications.*

#### **Jeudi 20 septembre**

##### **Amphithéâtre de mathématiques**

9 h 30, Conférence de M. F. Ramirez (State University of New York, U.S.A.) :  
*New developments in the oxyphosphorane concept.*

##### **Amphithéâtre G1**

##### *Organométalliques*

11 heures, (36) MM. J. F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras :  
*Alcoylation et carbonatation des organocuvreux vinyliques.*

11 h 20, (37) MM. J. M. Normant et J. Cantacuzène :  
*Réactions des époxynitriles avec les dérivés du lithium.*

11 h 40, (38) MM. M. Subit, R. Amouroux et M. Chastrette :  
*Effets de sels dans l'addition d'organomagnésiens sur le benzonitrile.*

12 heures, (39) MM. G. Courtois et B. Mauzé et Mme L. Miginiac :  
*Addition d'organométalliques aux énynes conjugués.*

##### *Organométalliques. Coordination*

14 h 30, (40) MM. J. Tirouflet, A. Dormond, Y. Dusausoy, J. C. Leblanc, F. Lemoigne et C. Moïse :  
*Complexes pseudo-tétraédriques du titane : diastéréoisomérisation et dédoublement partiel d'un racémique.*

14 h 50, (41) MM. C. Agami et J. Levisalles :  
*Mise en évidence d'un mécanisme  $SN'_2$  dans la formation d'un dérivé  $\pi$ -allylique du palladium.*

15 h 10, (42) MM. B. Cetinkaya, P. Dixneuf et M. F. Lappert :  
*Les oléfines riches en électrons comme réactifs de synthèse des complexes carbéniques de métaux de transition.*

15 h 30, (43) MM. H. Felkin, G. Swierczewski et J. D. Umpleby :  
*Formation de composés cyclopentaniques à partir du butadiène et de réactifs de Grignard, catalysés par des complexes du nickel.*

15 h 50, (44) MM. P. Chevalier, G. Descotes et D. Sinou :  
*Disproportionation d'hydrocarbures aromatiques à chaîne latérale insaturée.*



## Amphithéâtre G2

### Mécanismes de réactions

11 heures, (45) MM. J. Rigaudy, M. C. Perlat et Nguyen Kim Cuong :  
*Réarrangements des photooxydes méso-anthracéniques : cas du photooxyde de phényl-9 anthracène.*

11 h 20, (46) MM. G. Rio et A. Ranjon :  
*Sur l'isomérisation thermique du pentaphényl-cyclopentadiène-2, 4 ol-1.*

11 h 40, (47) M. M. Golfier, Mme M. G. Guillerez et M. R. Milcent :  
*Réarrangements thermiques dans la série de l'oxadiazole-1,3,4.*

12 heures, (48) MM. R. Grée et R. Carrié :  
*Addition des esters nitroniques aux acétyléniques. Exemple de réactions sigmatropiques, 1,3-concurrentes.*

### Chimie du phosphore

14 h 10, (107) MM. A. Munoz, B. Garrigues, M. Sanchez et R. Wolf :  
*1. Sur quelques spiroposphoranes à liaison P — H préparés à partir d'aminoacides. Synthèse. Tautomérie. Étude physicochimique.*

14 h 30, (49) M. D. Bernard, Mme M. Willson et M. R. Burgada :  
*Réactivité des spiroposphoranes.*

14 h 50, (50) MM. B. Castro et C. Selve :  
*Sels d'alkoxy trisdiméthylaminophosphonium des dialkyl-2-2 propane diols, substrats pour des substitutions nucléophiles néopentyliques sans transposition. Nouvelles synthèses d'oxétannes.*

15 h 10, (51) MM. B. Castro, B. Gross et Y. Chapleur :  
*Activation sélective des hydroxydes primaires des hexosides par l'intermédiaire de sels d'alkoxytrisdiméthylamino phosphonium.*

15 h 30, (52) MM. B. Castro et J. R. Dormoy :  
*Réaction des sels de trisdiméthylamino (pseudo) halophosphonium sur les acides carboxyliques. Application au couplage peptidique.*

15 h 50, (53) MM. D. Le Guern, G. Morel et A. Foucaud :  
*Action des triphénylphosphine, triphénylarsine et triphénylstibine sur des hétérocycles à halogènes positifs.*

## Amphithéâtre G3

### Synthèse

11 heures, (54) M. B. Le Tutour et Mlle Ch. Gourmelon :  
*Étude des  $\alpha$ -spirolidactones dans les réactions de Friedel-Crafts et de Grignard.*

11 h 20, (55) M. K. Chebaane, Mme M. Guyot et M. D. Molho :  
*Nouvelle synthèse de binaphtyles-2,2' et -1,2'.*

11 h 40, (56) MM. A. Valla, M. Giraud et D. Molho :  
*Réarrangement thermique de diacides chloroheptatriénoïques : obtention de composés tricycliques-dilactoniques d'un type nouveau.*

12 heures, (57) Mme M. Guyot et M. D. Molho :  
*Condensation aryrique de malonates de dialkyle sur le bromobenzène et l'o-bromoanisole.*

14 h 30, (58) MM. A. Xicluna et J. F. Robert, Mlle Ch. Guinchard et M. J. J. Panouse :  
*Action du thioglycolate d'éthyle sur la benzalacétophénone et certains de ses dérivés de substitution.*

14 h 50, (59) MM. M. Duchon d'Engenières (†), M. Miocque et Mme J. Mayrargue :  
*Éthynylation des bases de Mannich de la cyclohexanone.*

15 h 10, (60) MM. A. Accary, Y. Infarnet et J. Huet :  
*Pyrolyse sur alumine de phényl-4 dihydro-2,3 furannes.*

15 h 30, (61) Mlle J. Damiano, MM. S. Geribaldi, G. Torri et M. Azzaro :  
*Synthèse et hydrolyses alcalines d' $\alpha$ -chloronitriles bicycliques, préparation de cétones  $\beta,\gamma$ -insaturées et de dicétones-1,4.*

15 h 50, (62) Mlle B. Willig et M. J. Streith :  
*Un nouveau type de cycloadditions de Diels-Alder acido-catalysées.*

## Amphithéâtre G4

### Produits naturels. R.M.N.

11 heures, (63) MM. M. Fetizon et N. Ragoussis :  
*Synthèses de diterpènes tetracycliques.*

11 h 20, (64) M. J. Y. Laronze, Mme J. Laronze-Fontaine, MM. J. Levy et J. Le Men :  
*Alcaloïdes du groupe de l'indole. Nouvelles synthèses totales en série aspidospermidine.*

11 h 40, (65) MM. Y. Langlois et P. Potier :  
*Synthèses totales en série ervatamine.*

12 heures, (66) MM. A. Cavé, J. Bruneton, A. Ahond, H. P. Husson, C. Kan, G. Lukacs et P. Potier :  
*Résonance magnétique nucléaire du  $^{13}\text{C}$  de produits naturels et apparentés : structure de la criophylline, alcaloïde indolique dimère.*

### R.M.N.

14 h 30, (67) MM. C. Chachaty, Z. W. Wolkowski, F. Piriou, M. Sangare et G. Lukacs :  
*Étude du temps de relaxation spin-réseau du  $^{13}\text{C}$  le long des chaînes aliphatiques substituées. Application aux prostaglandines.*

14 h 50, (68) MM. J. Cantacuzène, C. Chachaty, R. Jantzen, M. Tordeux et G. de Villardi :  
*Influence de la conformation des cétones  $\alpha$ -halogénées sur les couplages  $^1\text{J}^{13}\text{C}, \text{H}$  et les déplacements chimiques en R.M.N. du carbone 13.*

15 h 10, (69) M. E. Bengsch :  
*Résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 : effets d'isotopie observés avec les méthanol deutériés.*

15 h 30, (70) Mlle C. Segard, M. B. Roques, Mme S. Combrisson et M. F. Wehrli :  
*Étude de la rotation du groupe  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  autour de la liaison Cr-arene par R.M.N.  $^{13}\text{C}$ .*

15 h 50, (71) MM. G. J. Martin, S. Poignant, G. Ricolleau et N. Naullet :  
*Mise en évidence par R.M.N. d'un échange d'halogène dans les intermédiaires réactionnels de Vilsmeier-Haack.*

### **Amphithéâtre de mathématiques**

16 h 30, Conférence de M. R. Ugo (Université de Milan) :  
*Contribution de la chimie de coordination à la compréhension de la catalyse hétérogène en chimie organique.*

**Vendredi 21 septembre**

### **Amphithéâtre de mathématiques**

9 h 30, Conférence de M. B. Waegell (Université de Provence) :  
*De la stéréochimie aux mécanismes de réaction.*

### **Amphithéâtre G1**

*Électrochimie. Radicaux*

11 heures, (72) M. J. Simonet (Université de Clermont-Ferrand) :  
*Électrochimie organique : possibilités de synthèse en solvants de faible acidité.*

11 h 40, (73) M. A. Laurent, Mme E. Laurent et M. R. Tardivel :  
*Comparaison entre l'oxydation électrochimique d'iodures d'alkyle et les réactions de solvolyses.*

12 heures, (74) MM. M. Julia et D. Mansuy :  
*Oxydations d'anions benzoates par le persulfite d'ammonium : application à diverses additions oxydantes sur les oléfines.*

*Radicaux*

14 h 30, (75) MM. M. P. Crozet et J. M. Surzur :  
*Réactivité radicalaire des aminothiols éthyléniques : synthèse de systèmes bicycliques azotés et soufrés.*

14 h 50, (76) MM. J. M. Surzur et J. L. Stein :  
*Synthèse de composés hétéro-3 bicyclo[4.1.0]heptanes par cyclisation radicalaire.*

15 h 10, (77) MM. M. Gruselle et D. Lefort :  
*Stéréochimie de réaction de substitution homolytique.*

15 h 30, (78) MM. G. Vernin, M. Lebreton, H. J. M. Dou et J. Metzger :  
*Étude dans la série des radicaux hétérocycliques : action des radicaux thiazolyl-2 en série pyridinique.*

15 h 50, (106) MM. J. J. Delpuech et D. Nicole :  
*Transferts protoniques du benzylmercaptan dans le diméthylsulfoxyde anhydre.*

### **Amphithéâtre G2**

*Stéréochimie. Chimie organique théorique*

11 heures, (79) Mme F. Fournier, Mlle M. Montebruno et M. J. P. Battioni :  
*Stéréochimie de l'addition des organométalliques sur l'antraquinone.*

11 h 20, (80) M. J. C. Jacquesy, Mme R. Jacquesy, MM. J. F. Patoiseau et S. Moreau :  
*Réactions en milieux hyperacides : isomérisation de cétones par l'intermédiaire d'ions : carbénium en série stéroïde.*

11 h 20, (81) Mlle G. Kyriakakou, Mmes M. C. Roux-Schmitt et J. Seyden-Penne :  
*Stéréochimie de condensation du benzaldéhyde et d' $\alpha$ -chloroesters  $\alpha$ -chlorocétones en milieu basique.*

12 heures, (82) M. Nguyen Trong Anh, Mlle O. Eisenstein, M. J. M. Lefour et Mlle M. E. Tran Huu Dau :  
*Induction asymétrique et facteurs orbitales.*

*Organométalliques*

14 h 30, (83) MM. R. Corriu et J. Moreau :  
*Synthèse asymétrique d'alcoxysilanes par catalyse homogène.*

14 h 50, (84) MM. P. Rivière, J. Satgé, M. Massol, G. Dousse, J. Barrau et D. Soula :  
*Intermédiaires divalents du groupe IV B : nouveaux germylènes et leurs applications en synthèse organométallique.*

15 h 10, (85) Mme E. Matarasso-Tchiroukhine :  
*Action du triméthyl et du triphényl stannyl lithium sur les chloro-3 butène-1 et chloro-1 butène-2.*

15 h 30, (86) MM. M. Ephritikhine et J. Levisalles :  
*Mise en évidence d'un dérivé du plomb (IV) lors de la fluoration d'une double liaison par  $PbF_2(OAc)_2$ .*

15 h 50, (87) M. R. Kieffer :  
*Influence des porphyrines sur la déhydrosulfuration du thiophène.*

### **Amphithéâtre G3**

*Chimie organique physique*

11 heures, (88) M. A. Aumelas, Mme E. Casadevall et M. C. Largeau :  
*Relations structure-réactivité dans l'hydrolyse alcaline d'halohydrines cycliques.*

11 h 20, (89) M. P. Metzger et Mme E. Casadevall :  
*Mécanisme d'énolisation des cétones cycliques  $\alpha$ -halogénées en milieu acide. Influence de la nature et de la configuration de l'halogène sur les deux étapes de l'énolisation.*

11 h 40, (90) Mme A. M. Avedikian :  
*Comportement comparé des acides perchlorique et fluoborique dans des mélanges d'acide et d'anhydride acétique.*

12 heures, (91) MM. M. Arbelot, R. Callo, M. Chanon et J. Metzger :  
*Environnement électronique et nucléophilie du groupement C = S en série hétérocyclique.*

*Hétérocycles. Chimie macromoléculaire*

14 h 30, (92) MM. S. Coen, J. C. Poite et J. P. Roggero :  
*Réactivité des ions dithiolylium-1,2 ; cas particulier des dérivés disubstitués en 3 et 5.*

14 h 50, (93) M. A. Perichaud, Mmes C. Bardon et L. Perichaud, MM. J. C. Poite et R. Phan-Tan-Luu :  
*Synthèse de chloro isothiazoles à partir de nitrile  $\alpha,\beta$ -éthylénique.*

15 h 10, (94) MM. A. Deffieux, Ph. Dumas, N. Spassky et P. Sigwalt :  
*Polymérisation stéréosélective du t-butylthiirane.*

15 h 30, (95) MM. C. Pinazzi, D. Derouet et J. C. Brosse :  
*Étude des réactions couplées d'hydroboration et de bromation sur les microstructures polybutadiéniques et polyisopréniques.*

15 h 50, (96) MM. C. Pinazzi, G. Lescuyer, J. C. Rabadeux et A. Pleurdeau :  
*Polymères à extrémités fonctionnelles.*

#### **Amphithéâtre G4**

##### *Mécanismes de réactions*

11 heures, (97) MM. J. Cassan, S. Geribaldi, G. Torri et M. Azzaro :  
*Étude en spectrométrie de masse d'une série d'anhydride du type acétoxy-3 bicyclo[2.2.2]octène-2 dicarboxylique-5,6.*

11 h 20, (98) MM. H. E. Audier, M. Fétizon et C. J. Tabet :  
*Un exemple d'agrandissement de cycle sous impact électronique.*

11 h 40, (99) Mme F. Bourelle-Wargnier :  
*Réactivité de cyclobutanones substituées en milieu acide fort.*

12 heures, (100) MM. D. Gardette et J. Lhomme :  
*Synthèse et réactivité du diphényl-3,7 bicyclo[3.3.0]octane.*

##### *Synthèse*

14 h 30, (101) MM. J. Cantacuzène, C. Michaud, F. Dudragne, J. Leroy et J. C. Adenis :  
*Synthèses de N-fluoramines et de N-fluoramides à partir de  $FC_3OF$ ,  $ClO_3F$  et  $F_2$ .*

14 h 50, (102) MM. C. Michaud, F. Dudragne, J. C. Aden, G. Richoux, P. Batail et J. Leroy :  
*Propriétés de N-fluoramines nitrées aromatiques.*

15 h 10, (103) M. P. Duhamel, Mme L. Duhamel et M. J. Y. Valnot :  
*Action des métaux et des organométalliques sur les  $\alpha$ -bromoaldimines. Voie d'accès aux pyrroles.*

15 h 30, (104) M. P. Duhamel, Mme L. Duhamel et Mlle N. Mancelle :  
*Acylation nucléophile des sels d'immonium par le lithio-2 dithiane-1,3 et le lithio méthylthio méthylsulfoxyde méthane.*

15 h 50, (105) MM. J. P. Schoeni et J. P. Fleury :  
*Synthèse et structure de systèmes aza-2 butadiéniques.*

##### **Amphithéâtre de mathématiques**

16 h 30, Conférence de M. B. M. Trost (Université du Wisconsin, U.S.A.) :  
*Innovations in organic synthesis.*

Journées d'Orsay 1973, 19-21 septembre

	Mercredi 19				Jeudi 20				Vendredi 21			
	Amphi. mathématiques Conf. J. Mathieu				Amphi. mathématiques Conf. F. Ramirez				Amphi. mathématiques Conf. B. Waegell			
	G1	G2	G3	G4	G1	G2	G3	G4	G1	G2	G3	G4
9 h 30												
11 h 00	1	9	18	27	36	45	54	63	72	79	88	97
11 h 20		10	19	28	37	46	55	64		80	89	98
11 h 40	2	11	20	29	38	47	56	65	73	81	90	99
12 h 00	3	12	21	30	39	48	57	66	74	82	91	100
	Repas				Repas				Repas			
14 h 30	4	13	22	31	40	49	58	67	75	83	92	101
14 h 50	5	14	23	32	41	50	59	68	76	84	93	102
15 h 10	6	15	24	33	42	51	60	69	77	85	94	103
15 h 30	7	16	25	34	43	52	61	70	78	86	95	104
15 h 50	8	17	26	35	44	53	62	71	106	87	96	105
16 h 30	Amphi. mathématiques Conf. N. J. Turro				Amphi. mathématiques Conf. R. Ugo				Amphi. mathématiques Conf. B. M. Trost			
	107. G2 à 14 h 10											

## Table des simultanités

Mercredi 19 septembre

### 11 heures

G1 (1) MM. E. Brown, A. Racois, M. Ragault, R. Dhal, J. Touet, J. Lavoue (+), R. Joyeau et A. Bourgoïn :

1. Recherches sur la synthèse totale des C-nor D-homo stéroïdes.

2. Recherches sur la synthèse totale des alcaloïdes appartenant à la série des dialkyl-2,6 pipéridinols-3.
3. Préparation d'enzymes immobilisées.

G2 (9) MM. P. Bouchet, C. Coquelet, J. Elguero et R. Jacquier :

Étude comparée des réactions photochimiques et catalytiques sur quelques nitrophényl-1 pyrazoles.

G3 (18) MM. J. Cadet et R. Téoule :

Anomérisation et isomérisation furano-pyraniques des bromohydrines et des dihydro-5,6 sulfonates-6 de désoxy-2' ribonucléosides pyrimidiques en milieu acide.

G4 (27) MM. A. Babadjamian, Ch. Roussel, M. Chanon et J. Metzger :

Mécanisme réactionnel.

### 11 h 20

G1 (1) MM. E. Brown, A. Racois, M. Ragault, R. Dhal, J. Touet, J. Lavoue (+), R. Joyeau et A. Bourgoïn :

1. Recherches sur la synthèse totale des C-nor D-homo stéroïdes.
2. Recherches sur la synthèse totale des alcaloïdes appartenant à la série des dialkyl-2,6 pipéridinols-3.
3. Préparation d'enzymes immobilisées.

G2 (10) MM. J. C. Lecoq et C. Tanielian :

Quelques aspects du mécanisme de la photo-oxydation du 2,5-diphényloxazole.

G3 (19) MM. B. L. Kam, C. Tapiero et J. L. Imbach :

Sur l'obtention de nouveaux ribofuranonucléosides dans la série des benzo-azoles.

G4 (28) MM. Ch. Roussel, M. Chanon, R. Gallo et J. Metzger :

Utilisation de l'effet engrenage pour la mise en évidence d'une décompression stérique dans les réactions d'alkylation de thioamides hétérocycliques.

### 11 h 40

G1 (2) MM. M. Fetizon, F. Kakis et Mme V. Ragoussis :

Une modification de la dégradation de Barbier-Wieland.

G2 (11) MM. J. C. Caron et C. Tanielian :

Effet des substituants dans la photo-oxydation d'oxazoles-2,5 diarylés.

G3 (20) MM. J. L. Barascut, C. Tapiero et J. L. Imbach :

Sur un nouveau critère pour déterminer la configuration anomère des ribofuranonucléosides.

G4 (29) M. A. Mesli :

Hydrolyse et polarographie de bases de Schiff et de sels d'immonium.

### 12 heures

G1 (3) MM. R. Barone, M. Chanon et J. Metzger :

Assistance de l'ordinateur en synthèse organique. Réactions d'hétérocyclisation.

G2 (12) MM. J. Chaineaux et C. Tanielian :

Produits de la photo-oxydation du dihydromyrcène.

G3 (21) M. G. Barnathan, Mme A. Kolb,

MM. Huynh Dinh et J. Igolen :

Synthèse de C-nucléosides de l'arabinose.

G4 (30) Mme M. Bejaud, MM. A. Commeyras, L. Mion et J. Taillades :

Différence de comportement entre aldéhydes et cétones dans le système réactionnel de Strecker.

### 14 h 30

G1 (4) MM. C. Bacquet, J. Villieras et J. F. Normant :

Transposition de carbénoïdes  $\alpha$ -alcooates en énoates  $\alpha$ -halogénés.

G2 (13) MM. C. Chachaty, A. Lablache-Combiér, J. P. Quaegebeur et J. R. Ronfard-Haret :

Étude par R.P.E. des radicaux produits par irradiation  $\gamma$  des poly-2 et 4-vinylpyridines et de leurs monomères en solution solide d'acide chlorhydrique concentré.

G3 (22) MM. A. Kergomard, X. Le Quang et M. Renard :

Catalyse multifonctionnelle par des oxyacides phosphorés. Isomérisation de la  $\Delta$ -5-cholesténone.

G4 (31) MM. G. Cauquis et G. Reverdy :

Les propriétés des carbènes xanthénylidène et thioxanthénylidène.

### 14 h 50

G1 (5) M. C. Wakselman et Mme M. Mondon :

Échange halogène-métal par le diméthylcuprate de lithium. Annelation des cyclanones  $\alpha$ -halogénées.

G2 (14) MM. J. C. Arnould et J. P. Pète :

Décomposition photochimique d' $\alpha$ -alcooxycyclanone.

G3 (23) M. J. Bolte, Mme C. Demuynck et M. J. Lhomme :

Étude des interactions entre aminoquinoléines et bases présentes dans les acides nucléiques.

G4 (32) M. E. Stephan, Mme L. Vo-Quang et M. Y. Vo-Quang :

Cycloaddition du diazométhane à des acétyléniques monosubstitués : mécanisme et orientation.

### 15 h 10

G1 (6) MM. C. Rabiller et G. J. Martin :

Acétalisation des  $\alpha$ -chlorocyclopenténones.

G2 (15) Mme C. Ouannès, MM. R. Beugelmans et G. Roussi :

Induction asymétrique durant le transfert d'énergie de triplet.

G3 (24) Mme A. Chaix et M. E. Bricas :

Hydrolyse des oligopeptides de synthèse par la présure et la pepsine.

G4 (33) MM. A. Sevin et F. Rocquet :  
*Étude cinétique d'une réaction de type Michaël,*

**15 h 30**

G1 (7) MM. R. Baudouy et J. Goré :  
*Préparation d'allènes conjugués.*

G2 (16) MM. P. Courtot et R. Pichon :  
*Isomérisations photochimiques et thermiques des dérivés bicyclo[3.1.0]hexéniques.*

G3 (25) Mlle A. Chiron et Mme P. Szabo :  
*Synthèse de dicyclohexylidène-heptosides.*

G4 (34) M. M. Bettahar et Mme M. Charpentier-Morize :  
*Stéréochimie comparative d'halogénéation d'énols, d'éthers d'énol et d'oléfinés en série exocyclique du cyclohexane.*

**15 h 50**

G1 (8) MM. Y. Leroux, M. Dreux et Ph. Savignac :  
*Formation et réactivité de carbanions  $\alpha$ -phosphoramides. Mise en évidence d'une nouvelle réaction d'élimination.*

G2 (17) M. P. Courtot et Mme C. Kraus :  
*Processus photochimiques concurrents chez les  $\Delta^{2,4}$ -hexalines substituées.*

G3 (26) M. J. Savrda :  
*Étude en R.M.N. du proton de N-acyl-5-oxazolidones, dérivés d'acides  $\alpha$ -aminés.*

G4 (35) M. Ph. Coutrot, Mlle C. Legris et M. J. Villieras :  
*Comportement de l'acétonitrile  $\alpha,\alpha$ -dihalogéné dans la réaction de Darzens en milieu protique.*

**Jeudi 20 septembre**

**11 heures**

G1 (36) MM. J. F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras :  
*Alcoylation et carbonatation des organocuivreux vinyliques.*

G2 (45) MM. J. Rigaudy, M. C. Perlat et Nguyen Kim Cuong :  
*Réarrangements des photooxydes méso-anthracéniques : cas du photooxyde, de phényl-9 anthracène.*

G3 (54) M. B. Le Tutour et Mlle Ch. Gourmelon :  
*Étude des  $\alpha$ -spirolidactones dans les réactions de Friedel-Crafts et de Grignard.*

G4 (63) MM. M. Fétizon et N. Ragoussis :  
*Synthèses de diterpènes tetracycliques.*

**11 h 20**

G1 (37) MM. J. M. Normant et J. Cantacuzène :  
*Réactions des époxynitriles avec les dérivés du lithium.*

G2 (46) MM. G. Rio et A. Ranjon :  
*Sur l'isomérisation thermique du pentaphényl-cyclopentadiène-2, 4 ol-1.*

G3 (55) M. K. Chebaane, Mme M. Guyot et M. D. Molho :  
*Nouvelle synthèse de binaphtyles-2,2' et -1,2'.*

G4 (64) M. J. Y. Laronze, Mme J. Laronze-Fontaine, MM. J. Levy et J. Le Men :  
*Alcaloïdes du groupe de l'indole. Nouvelles synthèses totales en série aspido-spermidine.*

**11 h 40**

G1 (38) MM. M. Subit, R. Amouroux et M. Chastrette :  
*Effets de sels dans l'addition d'organomagnésiens sur le benzonitrile.*

G2 (47) M. M. Golfier, Mme M. G. Guillerez et M. R. Milcent :  
*Réarrangements thermiques dans la série de l'oxadiazole-1,3,4.*

G3 (56) MM. A. Valla, M. Giraud et D. Molho :  
*Réarrangement thermique de diacides chloroheptatriénoïques : obtention de composés tricycliques-dilactoniques d'un type nouveau.*

G4 (65) MM. Y. Langlois et P. Potier :  
*Synthèses totales en série ervatamine.*

**12 heures**

G1 (39) MM. G. Courtois et B. Mauzé et Mme L. Miginiac :  
*Addition d'organométalliques aux énynes conjugués.*

G2 (48) MM. R. Grée et R. Carrié :  
*Addition des esters nitroniques aux acétyléniques. Exemple de réactions sigmatropiques, 1,3-concurrentes.*

G3 (57) Mme M. Guyot et M. D. Molho :  
*Condensation arylique de malonates de dialcyle sur le bromobenzène et l'o-bromoanisole.*

G4 (66) MM. A. Cavé, J. Bruneton, A. Ahond, H. P. Husson, C. Kan, G. Lukacs et P. Potier :  
*Résonance magnétique nucléaire du  $^{13}\text{C}$  de produits naturels et apparentés : structure de la criophylline, alcaloïde indolique dimère.*

**14 h 30**

G1 (40) MM. J. Tirouflet, A. Dormond, Y. Dusausoy, J. C. Leblanc, F. Lemoigne et C. Moïse :  
*Complexes pseudo-tétraédriques du titane : diastéréoisomérisation et dédoublement partiel d'un racémique.*

G2 (49) M. D. Bernard, Mme M. Willson et M. R. Burgada :  
*Réactivité des spiroposphoranes.*

G3 (58) MM. A. Xicluna et J. F. Robert, Mlle Ch. Guinchard et M. J. J. Panouse :  
*Action du thioglycolate d'éthyle sur la benzalacétophénone et certains de ses dérivés de substitution.*

G4 (67) MM. C. Chachaty, Z. W. Wolkowski, F. Piriou, M. Sangare et G. Lukacs :  
*Étude du temps de relaxation spin-réseau du  $^{13}\text{C}$  le long des chaînes aliphatiques substituées. Application aux prostaglandines.*

**14 h 50**

G1 (41) MM. C. Agami et J. Levisalles :  
*Mise en évidence d'un mécanisme  $\text{SN}'_2$  dans la formation d'un dérivé  $\pi$ -allylique du palladium.*

G2 (50) MM. B. Castro et C. Selve :  
*Sels d'alkoxy trisdiméthylaminophosphonium des dialkyl-2-2 propane diols, substrats pour des substitutions nucléophiles néopentyliques sans transposition. Nouvelles synthèses d'oxétannes.*

G3 (59) MM. M. Duchon d'Engenières (†), M. Miocque et Mme J. Mayrargue :  
*Éthynylation des bases de Mannich de la cyclohexanone.*

G4 (68) MM. J. Cantacuzène, C. Chachaty, R. Jantzen, M. Tordeux et G. de Villardi :  
*Influence de la conformation des cétones  $\alpha$ -halogénées sur les couplages  $^1J$   $^{13}C-H$  et les déplacements chimiques en R.M.N. du carbone 13.*

**15 h 10**

G1 (42) MM. B. Cetinkaya, P. Dixneuf et M. F. Lappert :  
*Les oléfines riches en électrons comme réactifs de synthèse des complexes carbéniques de métaux de transition.*

G2 (51) MM. B. Castro, B. Gross et Y. Chapleur :  
*Activation sélective des hydroxyiles primaires des hexosides par l'intermédiaire de sels d'alkoxytrisdiméthylamino phosphonium.*

G3 (60) MM. A. Accary, Y. Infarnet et J. Huet :  
*Pyrolyse sur alumine de phényl-4 dihydro-2,3 furannes.*

G4 (69) M. E. Bengsch :  
*Résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 : effets d'isotopie observés avec les méthanol deutériés.*

**15 h 30**

G1 (43) MM. H. Felkin, G. Swierczewski et J. D. Umpleby :  
*Formation de composés cyclopentaniques à partir du butadiène et de réactifs de Grignard, catalysés par des complexes du nickel.*

G2 (52) MM. B. Castro et J. R. Dormoy :  
*Réaction des sels de trisdiméthylamino (pseudo) halophosphonium sur les acides carboxyliques. Application au couplage peptidique.*

G3 (61) Mlle J. Damiano, MM. S. Geribaldi, G. Torri et M. Azzaro :  
*Synthèse et hydrolyses alcalines d' $\alpha$ -chloronitriles bicycliques : préparation de cétones  $\beta,\gamma$ -insaturées et de dicétones-1,4.*

G4 (70) Mlle C. Segard, M. B. Roques, Mme S. Combrisson et M. F. Wehrlé :  
*Étude de la rotation du groupe  $Cr(CO)_3$  autour de la liaison Cr-arène par R.M.N.  $^{13}C$ .*

**15 h 50**

G1 (44) MM. P. Chevalier, G. Descotes et D. Sinou :  
*Disproportionation d'hydrocarbures aromatiques à chaîne latérale insaturée.*

G2 (53) MM. D. Le Guern, G. Morel et A. Foucaud :  
*Action des triphénylphosphine, triphénylarsine et triphénylstibine sur des hétérocycles à halogènes positifs.*

G3 (62) Mlle B. Willig et M. J. Streith :  
*Un nouveau type de cycloadditions de Diels-Alder acido-catalysées.*

G4 (71) MM. G. J. Martin, S. Poignant, G. Ricolleau et N. Naullet :

*Mise en évidence par R.M.N. d'un échange d'halogène dans les intermédiaires réactionnels de Vilsmeier-Haack.*

**Vendredi 21 septembre**

**11 heures**

G1 (72) M. J. Simonet (Université de Clermont-Ferrand) :  
*Électrochimie organique : possibilités de synthèse en solvants de faible acidité.*

G2 (79) Mme F. Fournier, Mlle M. Montebruno et M. J. P. Battioni :  
*Stéréochimie de l'addition des organométalliques sur l'antraquinone.*

G3 (88) M. A. Aumelas, Mme E. Casadevall et M. C. Largeau :  
*Relations structure-réactivité dans l'hydrolyse alcaline d'halohydrines cycliques.*

G4 (97) MM. J. Cassan, S. Geribaldi, G. Torri et M. Azzaro :  
*Étude en spectrométrie de masse d'une série d'anhydride du type acétoxy-3 bicyclo[2.2.2]octène-2 dicarboxylique-5,6.*

**11 h 20**

G1 (72) M. J. Simonet (Université de Clermont-Ferrand) :  
*Électrochimie organique : possibilités de synthèse en solvants de faible acidité.*

G2 (80) M. J. C. Jacquesy, Mme R. Jacquesy, MM. J. F. Patoiseau et S. Moreau :  
*Réactions en milieux hyperacides : isomérisation de cétones par l'intermédiaire d'ions : carbénium en série stéroïde.*

G3 (89) M. P. Metzger et Mme E. Casadevall :  
*Mécanisme d'énolisation des cétones cycliques  $\alpha$ -halogénées en milieu acide. Influence de la nature et de la configuration de l'halogène sur les deux étapes de l'énolisation.*

G4 (98) MM. H. E. Audier, M. Fétizon et C. J. Tabet :  
*Un exemple d'agrandissement de cycle sous impact électronique.*

**11 h 40**

G1 (73) M. A. Laurent, Mme E. Laurent et M. R. Tardivel :  
*Comparaison entre l'oxydation électrochimique d'iodures d'alkyle et les réactions de solvolyses.*

G2 (81) Mlle G. Kyriakakou, Mmes M. C. Roux-Schmitt et J. Seyden-Penne :  
*Stéréochimie de condensation du benzaldéhyde et d' $\alpha$ -chloroesters ou  $\alpha$ -chlorocétones en milieu basique.*

G3 (90) Mme A. M. Avedikian :  
*Comportement comparé des acides perchlorique et fluoborique dans des mélanges d'acide et d'anhydride acétique.*

G4 (99) Mme F. Bourelle-Wargnier :  
*Réactivité de cyclobutanones substituées en milieu acide fort.*



## 12 heures

G1 (74) MM. M. Julia et D. Mansuy :  
*Oxydations d'anions benzoates par le persulfite d'ammonium : application à diverses additions oxydantes sur les oléfines.*

G2 (82) M. Nguyen Trong Anh, Mlle O. Eisenstein, M. J. M. Lefour et Mlle M. E. Tran Huu Dau :  
*Induction asymétrique et facteurs orbitales.*

G3 (91) MM. M. Arbelot, R. Callo, M. Chanon et J. Metzger :  
*Environnement électronique et nucléophilie du groupement C = S en série hétérocyclique.*

G4 (100) MM. D. Gardette et J. Lhomme :  
*Synthèse et réactivité du diphényl-3,7 bicyclo[3.3.0]octane.*

## 14 h 30

G1 (75) MM. M. P. Crozet et J. M. Surzur :  
*Réactivité radicalaire des aminothiols éthyléniques : synthèse de systèmes bicycliques azotés et soufrés*

G2 (83) MM. R. Corriu et J. Moreau :  
*Synthèse asymétrique d'alcoxysilanes par catalyse homogène.*

G3 (92) MM. S. Coen, J. C. Poite et J. P. Roggero :  
*Réactivité des ions dithiolylium-1,2 ; cas particulier des dérivés disubstitués en 3 et 5.*

G4 (101) MM. J. Cantacuzène, C. Michaud, F. Dudragne, J. Leroy et J. C. Adenis :  
*Synthèses de N-fluoramines et de N-fluoramides à partir de FC<sub>3</sub>OF, ClO<sub>3</sub>F et F<sub>2</sub>.*

## 14 h 50

G1 (76) MM. J. M. Surzur et J. L. Stein :  
*Synthèse de composés hétéro-3 bicyclo[4.1.0]heptanes par cyclisation radicalaire.*

G2 (84) MM. P. Rivière, J. Satgé, M. Massol, G. Dousse, J. Barrau et D. Soula :  
*Intermédiaires divalents du groupe IV B : nouveaux germylènes et leurs applications en synthèse organométallique.*

G3 (93) M. A. Perichaud, Mmes C. Bardon, et L. Perichaud, MM. J. C. Poite et R. Phan Tan Luu :  
*Synthèse de chloro isothiazoles à partir de nitrile  $\alpha,\beta$ -éthylénique.*

G4 (102) MM. C. Michaud, F. Dudragne, J. C. Aden, G. Richoux, P. Batail et J. Leroy :  
*Propriétés de N-fluoramines nitrées aromatiques.*

## 15 h 10

G1 (77) MM. M. Gruselle et D. Lefort :  
*Stéréochimie de réaction de substitution homolytique.*

G2 (85) Mme E. Matarasso-Tchiroukhine :  
*Action du triméthyl et du triphényl stannyl lithium sur les chloro-3 butène-1 et chloro-1 butène-2.*

G3 (94) MM. A. Deffieux, Ph. Dumas, N. Spassky et P. Sigwalt :  
*Polymérisation stéréosélective du t-butylthiirane.*

G4 (103) M. P. Duhamel, Mme L. Duhamel et M. J. Y. Valnot :  
*Action des métaux et des organométalliques sur les  $\alpha$ -bromoaldimines. Voie d'accès aux pyrroles.*

## 15 h 30

G1 (78) MM. G. Vernin, M. Lebreton, H. J. M. Dou et J. Metzger :  
*Étude dans la série des radicaux hétérocycliques : action des radicaux thiazolyl-2 en série pyridinique.*

G2 (86) MM. M. Ephritikhine et J. Levisalles :  
*Mise en évidence d'un dérivé du plomb (IV) lors de la fluoration d'une double liaison par PbF<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>.*

G3 (95) MM. C. Pinazzi, D. Derouet et J. C. Brosse :  
*Étude des réactions couplées d'hydroboration et de bromation sur les microstructures polybutadiéniques et polyisopréniques.*

G4 (104) M. P. Duhamel, Mme L. Duhamel et Mlle N. Mancelle :  
*Acylation nucléophile des sels d'immoniums par le lithio-2 dithiane-1,3 et le lithio méthylthio méthylsulfoxyde méthane.*

## 15 h 50

G1 (106) MM. J. J. Delpuech et D. Nicole :  
*Transferts protoniques du benzylmercaptan dans le diméthylsulfoxyde anhydre.*

G2 (87) M. R. Kieffer :  
*Influence des porphyrines sur la déhydrosulfuration du tiophène.*

G3 (96) MM. C. Pinazzi, G. Lescuyer, J. C. Rabadeux et A. Pleurdeau :  
*Polymères à extrémités fonctionnelles.*

G4 (105) MM. J. R. Schoeni et J. P. Fleury :  
*Synthèse et structure de systèmes aza-2 butadiéniques.*

## Résumés des conférences

*Parité et stéréochimie des réactions concertées, par Jean Mathieu*

La stéréochimie des réactions concertées est gouvernée par la parité du nombre de doublets impliqués dans les réactions.

La règle de parité que nous proposons, conduit aux mêmes conclusions que les règles de sélection de Woodward-Hoffmann, mais est d'une application, à la fois, plus aisée et plus étendue.

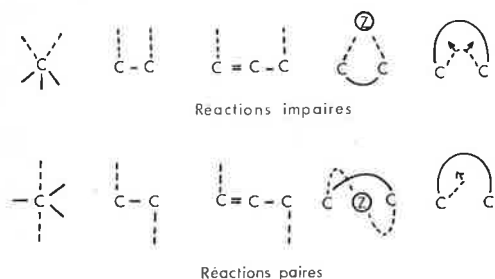
On distingue :

*les réactions impaires*, dans lesquelles un nombre impair de doublets est mis en jeu ; dans ces réactions, les liaisons se forment ou se rompent dans le même demi-espace. Leur stéréochimie correspond à la rétention pour les substitutions, au caractère *cis* pour les additions et les éliminations, au déplacement suprafacial pour les migrations, au mouvement disrotatoire pour les fermetures et les ouvertures de cycles.

*les réactions paires*, dans lesquelles un nombre pair de doublets est mis en jeu ; dans ces réactions, les liaisons se forment ou se rompent dans les deux demi-espaces.

Leur stéréochimie correspond à l'inversion pour les substitutions, au caractère *trans* pour les additions et les éliminations, au déplacement antarafacial pour les

migrations, et au mouvement conrotatoire pour les fermetures et les ouvertures de cycles.



(Centre de Recherches Roussel Uclaf)

*The Development of Recent Ideas and Techniques in Modern Organic Photochemistry. Mechanistic and Synthetic Applications,*  
by Nicholas J. Turro

During the past ten years a tremendous amount of effort has gone into the development of new concepts and techniques relevant to the study of photoreactions in solution. The success of these developments may be measured by the impressive number of synthetic and mechanistic studies which are reported in the journals of all countries.

This lecture will indicate the nature and the relevance of some recent ideas and some new techniques to modern organic photochemistry. The relatively new field of « photochemistry without light », i.e., chemiexcitation of electronically excited states will be discussed.

(Department of Chemistry, Box 610 Havemeyer Hall, Columbia University, New York, New York 10027)

*New developments in the oxyphosphorane concept,*  
by Fausto Ramirez and Ivar Ugi

Oxyphosphoranes are compounds with five ligands bonded to phosphorus and at least one P-O bond. The *oxyphosphorane concept* states that nucleophilic displacements of 4-coordinate phosphorus compounds proceed via metastable oxyphosphorane intermediates. The concept is based on knowledge of the molecular structure and of the static and dynamic stereochemistry of the stable oxyphosphoranes. The concept defines the rules that apply to the formation, the decomposition, the geometry, and the mechanisms of permutational isomerizations of the oxyphosphoranes.

In the research to be discussed, the oxyphosphorane concept has been applied to the synthesis of stable oxyphosphorane models for the metastable oxyphosphoranes involved in displacement reactions of adenosine diphosphate and triphosphate (ADP and ATP). Oxyphosphorane models for other important biochemical reactions of phosphorus have also been made. New and powerful phosphorylating agents suitable for the synthesis of polynucleotides have also been developed.

(Department of Chemistry, State University of New York, Stony Brook, New York; Organisch-Chemisches Laboratorium, Technische Universität, München)

*Contribution de la chimie de coordination à la compréhension de la catalyse hétérogène en chimie organique,*  
par Renato Ugo

Après une introduction sur les ressemblances entre la liaison de coordination et l'absorption chimique sur les surfaces des métaux et des oxydes de transition, on

traitera quelques domaines de la catalyse hétérogène en chimie organique où l'on a pu développer une description simple et tout à fait chimique du mécanisme catalytique. On verra que les mécanismes des réactions organiques catalysées par les complexes solubles ou par les surfaces peuvent être présentés d'une façon parallèle.

Enfin on étudiera quelques exemples où l'on a pu prévoir l'activité catalytique hétérogène en partant de ce que l'on connaissait dans le domaine de la catalyse homogène.

(Université de Milan)

*De la stéréochimie aux mécanismes de réaction,*  
par Bernard Waegell

On rappellera un certain nombre de résultats concernant la conformation de molécules telles que le tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexane, le bicyclo[3.2.1]octane et le diméthyl-7,7 bicyclo[3.1.1]heptane. De par leur mobilité réduite les dérivés bicycliques pontés sont des modèles intéressants pour étudier un certain nombre de mécanismes de réaction. C'est dans cette optique que nous présenterons une étude comparative de l'action de divers agents de réduction, sur des dérivés *gem* dihalogénocyclopropaniques provenant d'addition de carbènes à l' $\alpha$ -pinène. L'ouverture de ces adduits permet également d'accéder sur squelette bicyclo[4.1.1]octanique. Ces résultats sont comparés à ceux que l'on peut obtenir par des transpositions du type pinacolique sur des dérivés de l'apopinane.

Par ailleurs, on peut considérer que des molécules comme le bicyclo[3.2.1]octane sont composés d'un cycloheptane dont la conformation est partiellement bloquée par un pont méthano. On discutera de l'influence de ces facteurs sur la réactivité d'alcools de cette série vis-à-vis d'oxydants tels que le tétracétate de plomb et l'oxyde de mercure.

(Université de Provence, Marseille)

*Innovations in Organic Synthesis,*  
by Barry M. Trost

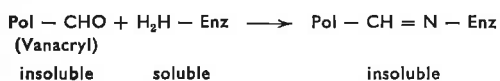
The development of new synthetic methods for the construction of complex molecules of natural product or theoretical interest forms the heart of our program. Two major approaches to achieve this goal involve the development of new reagents and the generation of novel methodology. In the first category, diphenyl-sulfonium cyclopropylide and 2-methylcyclopropylide and 1-lithiocyclopropylphenyl sulfide have led to the development of several new reactions among which include spiroannulation, cyclopentane annelation, lactone annelation, secoalkylation, and geminal alkylation. Application of these methods in the syntheses of several natural products will be considered.

Synthetic approaches to pentalenolactone and juvenile hormone serve to illustrate the second category. The first problem involves the control of position of alkylation of a polyenolate. Normally, alkylation of such a species occurs at the alpha position. A new method designed to introduce alkyl groups at more remote positions in a polyenolate forms the cornerstone in a total synthesis directed toward pentalenolactone. The second problem revolves around increasing the utility of the double bond in synthesis by utilizing it specifically to activate the allylic position toward carbon-carbon bond formation. The use of organopalladium complexes fulfill this requirement. The application of the method in juvenile hormone chemistry is considered.

(Department of Chemistry, University of Wisconsin Madison, Wisconsin 53706)



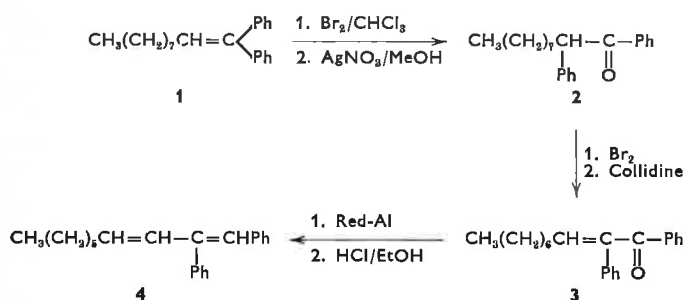
trypsine, de l'arginase, de la glucose-oxydase, de l'invertase, et de la phosphatase alcaline, selon le schéma réactionnel probable :



(I.U.T., route de Laval, Le Mans)

## 2. Une modification de la dégradation de Barbier-Wieland, par MM. M. Fétizon, F. Kakis et Mme V. Ragoussis

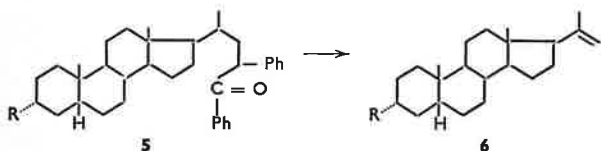
Une nouvelle méthode de dégradation des acides linéaires a été effectuée. L'étape clef est la transformation de l'oléfine **1** en cétone **2** par la réaction de Kakis.



L'ozonolyse des composés **1**, **3** et **4** conduit à la perte de un (Rdt = 70 %), deux (Rdt = 60 %) et trois (Rdt = 28 %) atomes de carbones.

Une dégradation similaire a été tentée sur les acides cholanique et lithocholique. La bromation de **5** n'a pu être effectuée.

Cependant la cétone **5** peut être dégradée photochimiquement en oléfine **6** par fission du type Norrish II (Rdt : R = H = 35 % et R = OAc = 27 %).



Une ozonolyse conduit à des dérivés du 5β-pregnane.

(Laboratoire de stéréochimie, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay)

## 3. Assistance de l'ordinateur en synthèse organique. Réactions d'hétérocyclisation, par MM. R. Barone, M. Chanon et J. Metzger

En vue d'établir de nouvelles voies hétérocyclisantes, nous nous sommes penchés sur le problème de l'assistance de l'ordinateur en synthèse organique (cf. E. J. Corey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 421, 431, 440, 460).

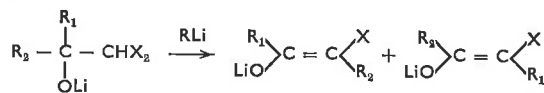
Nous présentons les résultats préliminaires que nous avons obtenus dans ce domaine. Le cas de la luciférine sera pris comme exemple.

(Institut de Pétrochimie et de Synthèse Organique Industrielle, Traverse de la Barasse, Marseille (13<sup>e</sup>))

## 4. Transposition de carbénoïdes α-alcoolates en énoles α-halogénés, par MM. C. Bracquet, J. Villieras et J. F. Normant

Les alcoolates lithiens α-halogénés (X = Br, Cl) opposés aux organolithiens ou aux amidures de lithium conduisent par α-élimination et réarrangement intramoléculeux aux énoles de cétones α-halogénés.

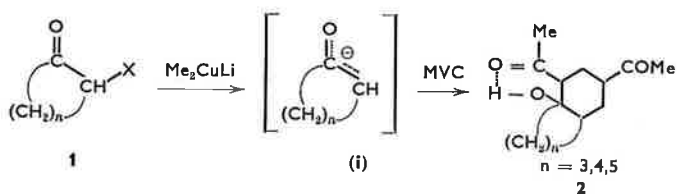
Des cyclanones α-halogénées peuvent ainsi être préparées à partir des cétones cycliques inférieures.



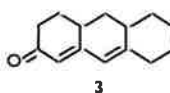
(Laboratoire de chimie des organoéléments, Tour 45, 4, place Jussieu, 75005 Paris)

## 5. Échange halogène-métal par le diméthylcuprate de lithium. Annelation des cyclanones α-halogénées, par M. C. Wakselman et Mlle M. Mondon

L'action du diméthylcuprate de lithium sur les cyclanones α-halogénées **1** produit, par réaction d'échange halogène-métal, un énoate de cuivre **1** qui peut être engagé dans une réaction de Michael avec la méthylvinylcétone (M.V.C.). On observe la condensation de deux molécules de cétone insaturée et la formation des composés bicycliques **2** par cétoélisation intramoléculeuse.



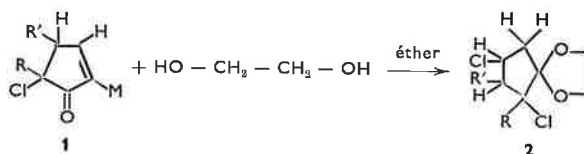
Le cétoél **2** ( $n = 4$ ) conduit en milieu basique à la diénone tricyclique **3**.



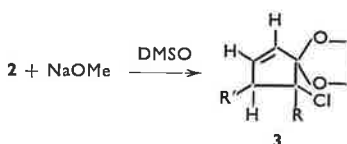
(C.E.R.C.O.A.-C.N.R.S., 2, rue Henri-Dunant, 94 Thiais)

## 6. Acétalisation des α-chlorocyclopenténones, par MM. C. Rabiller et G. J. Martin

L'acylation des acétyléniques par les chlorures d'acides α-éthyléniques conduit aux chloro-5 cyclopentène-2 ones-**1** avec de bons rendements. Ces composés originaux présentent une réactivité intéressante et permettent de passer facilement à de nombreux autres motifs cyclopentényliques. Par contre l'acétalisation de ces produits est très délicate à réaliser par les méthodes classiques. Nous sommes parvenus à résoudre ce problème de la manière suivante : addition de HCl en présence d'éthylène-glycol conduisant à **2** :



on réalise ensuite une déshydrohalogénéation par NaOMe dans le DMSO. On obtient ainsi l'acétal **3** :



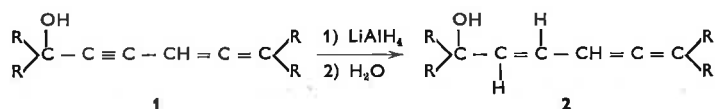
Lorsque l'on opère en excès de NaOMe on observe une double élimination de HCl. L'acétal de la cyclopentadiénone ainsi obtenu se dimérise aisément en tétrahydro-3a, 4, 7, 7a méthano-4,7 indènedione-1,8.

Chacun des composés obtenus est identifié par ses paramètres R.M.N.

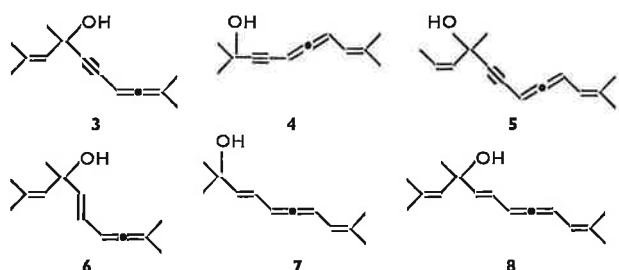
(Chimie organique physique, E.R.A. 315, Faculté des Sciences, 38, boulevard Michelet, 44000 Nantes)

### 7. Préparation d'allènes conjugués, par MM. R. Baudouy et J. Goré

Peu de méthodes d'obtention des vinylallènes ont été jusqu'ici décrites. La réduction par  $\text{LiAlH}_4$  d'allénynols **1** était, compte tenu des résultats obtenus dans le cas des alcools propargyliques, une voie potentielle d'accès aux alcools vinylalléniques **2**.



En opérant dans un mélange éther-T.H.F., divers alcools **2** ont été obtenus avec des rendements de 50 à 90 %. De la même manière, la réduction des alcools propargyliques **3, 4** et **5** a conduit aux alcools alléniques conjugués **6, 7** et **8**.

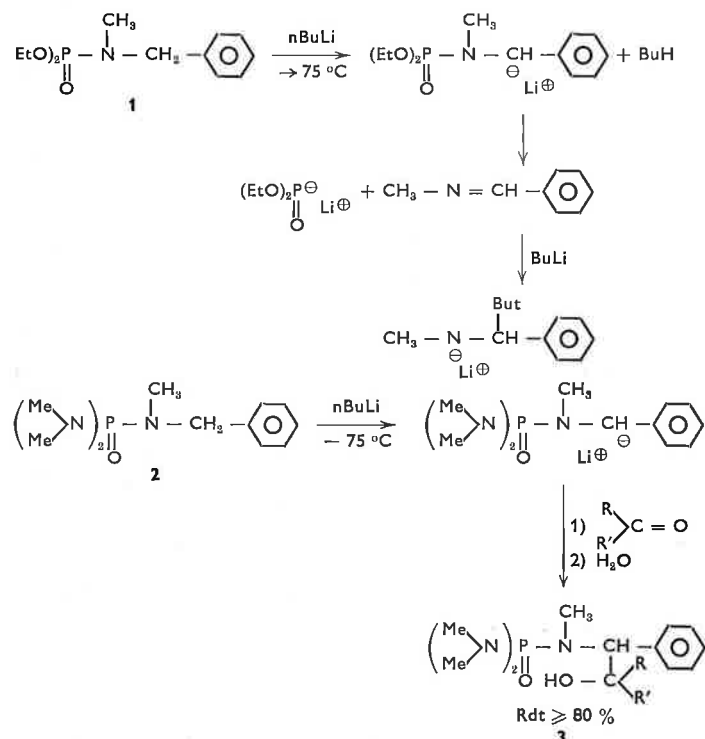


Les modes de préparation des alcools **3, 4** et **5** seront indiqués.

(Laboratoire de chimie organique I, Faculté des Sciences, 69621 Villeurbanne)

### 8. Formation et réactivité de carbanions $\alpha$ -phosphoramides. Mise en évidence d'une nouvelle réaction d'élimination, par MM. Y. Leroux \*, M. Dreux \*\* et P. Savignac \*

Le diéthoxy N-méthyl N-benzyl phosphoramide **1** et le bis-diméthylamino N-méthyl N-benzyl



phosphoramide **2** traités par des bases fortes [ $n\text{BULi}$ ;  $(\text{Isop})_2\text{NLi}$ , etc...] ont des réactivités très différentes. Nous mettons en évidence une nouvelle réaction d'élimination avec **1, 2** dans les mêmes conditions donne un carbanion stable dont la réactivité est décrite.

On peut considérer les composés **3** comme des précurseurs d'amino-alcools  $\alpha$ .

(\* Laboratoire de synthèse organique, E.R.A. n° 31 au C.N.R.S., Université Paris VI, Tour 44-45, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 et \*\* Centre M.-Delépine, Chimie organique du phosphore, C.N.R.S., 45100 Orléans)

### 9. Étude comparée des réactions photochimique et catalytique sur quelques nitrophényl-1 pyrazoles, par MM. P. Bouchet, C. Coquelet, J. Elguero et R. Jacquier

Nous avons montré précédemment que les *o*-nitrophényl-1 pyrazoles conduisent généralement par photolyse en milieu éthanol 95 à des dérivés benzotriazoles 1 oxyde 2 substitués (*Tetrahedron Letters*, 1973, 12, 891). L'état singulet est invoqué lors de cette isomérisation.

Cependant certains pyrazoles ayant la position 5 encombrée et désactivée conduisent à des dérivés phénylhydroxylamino et amino du pyrazole. Par analogie avec des dérivés du nitrobenzène cette réaction se fait à l'état triplet. Ceci est comparable aux résultats obtenus par hydrogénation catalytique des nitrophényl-1 et (dinitro-2',4'phényl)-1 pyrazoles. La réduction catalytique la plus intéressante est celle effectuée sur le (dinitro-2',4' phényl)-1 diméthyl-3,5 pyrazole; 5 produits sont isolés :

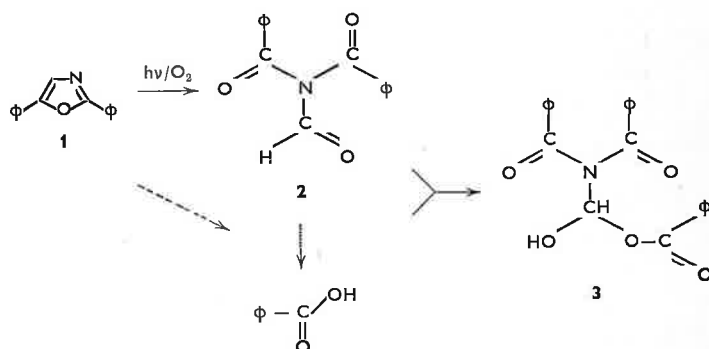
- 1** (hydroxylamino-2' nitro-4' phényl)-1 diméthyl-3,5 pyrazole.
  - 2** (nitro-2' hydroxylamino-4' phényl)-1 diméthyl-3,5 pyrazole.
  - 3** (nitro-2' amino-4' phényl)-1 diméthyl-3,5 pyrazole.
  - 4** (hydroxylamino-2' amino-4' phényl)-1 diméthyl-3,5 pyrazole.
  - 5** azoxybenzène nitro-3 (diméthyl-3',5' pyrazole-1')-4.
- La structure du produit **3** est établie par désamination nitreuse et les autres déduites par corrélation entre les spectres U.V. et R.M.N.

Au cours de cette étude qui porte sur un grand nombre de dérivés hydroxylamino, on peut établir que le groupement hydroxylamino présente des caractéristiques voisines de celles des amino.

(Laboratoire de synthèse et d'étude physicochimique d'hétérocycles azotés, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cédex)

### 10. Quelques aspects du mécanisme de la photo-oxydation du 2,5-diphényloxazole, par MM. J. C. Lecoq et C. Tanielian

L'irradiation sous atmosphère d'oxygène du 2,5-diphényloxazole **1** dans les solvants aliphatiques et aromatiques conduit à la formation d'un précipité



identifié comme la N-(benzoyloxyhydroxyméthyl)dibenzamide **3**. Ce composé se forme par action sur un intermédiaire de la photo-oxydation, la N-formyldibenzamide **2**, de l'acide benzoïque, dont le mécanisme d'obtention est discuté.

(Laboratoire de chimie organique appliquée, Université Louis-Pasteur, Strasbourg)

### 11. Effet des substituants dans la photo-oxydation d'oxazoles-2,5 diarylés, par MM. J. C. Caron et C. Tanielian

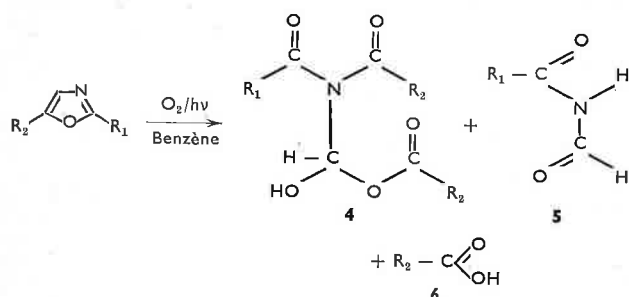
Nous avons effectué la photo-oxydation directe en solution benzénique d'oxazoles-2,5 diarylés dans le but d'étudier l'effet des substituants sur la réactivité de ces produits.

Les oxazoles examinés sont le 2-biphényl-5-phényl-1,3-oxazole (BPO) **1**, le 2- $\alpha$ -naphtyl-5-phényl-1,3-oxazole ( $\alpha$ -NPO) **2** et le 2,5-dibiphényl-1,3-oxazole (BBO) **3**.

La cinétique de photo-oxydation, suivie par la consommation d'oxygène, montre la séquence de réactivité suivante :

$\alpha$ -NPO (1) > BPO (2) > BBO (3).

D'autre part, nous avons mis en évidence une analogie dans les produits de photo-oxydation de ces composés :

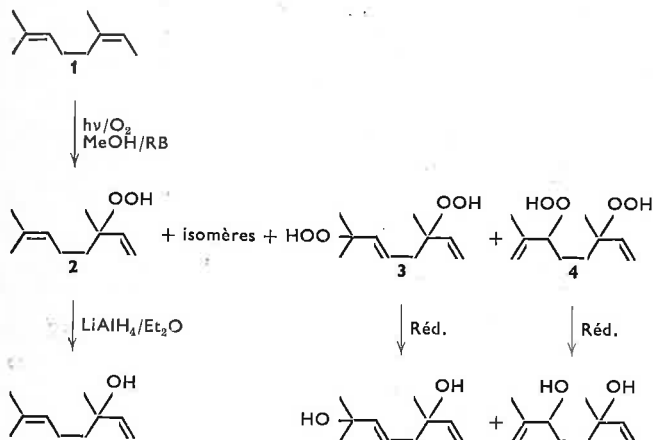


Avec : (1) :  $R_1 = p-C_6H_5 - C_6H_4 -$ ,  $R_2 = C_6H_5 -$ , (2) :  $R_1 = 1-C_{10}H_7 -$ ,  $R_2 = C_6H_5 -$ , (3) :  $R_1 = R_2 = p-C_6H_5 - C_6H_4 -$ .

(Laboratoire de chimie organique appliquée, Université Louis-Pasteur, Strasbourg)

### 12. Produits de la photo-oxydation du dihydromyrcène, par MM. J. Chaîneaux et C. Tanielian

Le dihydromyrcène **1** réagit avec l'oxygène singulet pour donner des mono et des dihydroperoxydes. Par C.P.V. des alcools obtenus après réduction des hydroperoxydes, et par C.P.V.-S.M. des silyléthers de ces alcools, nous avons mis en évidence la formation de 5 produits de monoaddition dont le diméthyl-3,7 octadiène-1,6 hydroperoxy-3 **2**, et de 4 produits de diaddition, dont le diméthyl-3,7 octadiène-1,5 dihydroperoxy **3** et le diméthyl-3,7 octadiène-1,7 dihydroperoxy-3,6 **4** :

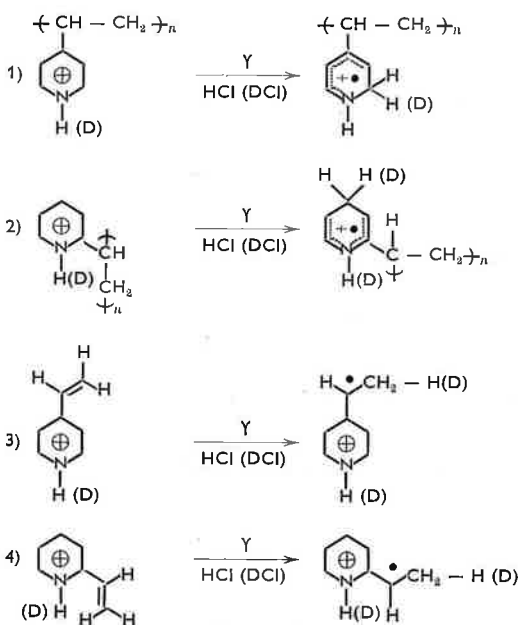


Il s'agit à notre connaissance du premier exemple de fixation de deux molécules d'oxygène sur une dioléfine acyclique.

(Laboratoire de chimie organique appliquée, Université Louis-Pasteur, Strasbourg)

### 13. Étude par R.P.E. des radicaux produits par irradiation $\gamma$ des poly-2 et 4-vinylpyridines et de leurs monomères en solution solide d'acide chlorhydrique concentré, par MM. C. Chachaty \*, A. Lablache-Combiér \*\*, J.-P. Quaegebeur \*\*\* et J.-R. Ronfard-Haret \*\*\*

L'irradiation  $\gamma$  des chlorures de poly-2 et 4-vinylpyridinium en solution solide d'HCl 12N ou de DCI 9N conduit à des radicaux cations du type azacyclohexadiényle (1 et 2), tandis que les chlorures de vinylpyridinium correspondants donnent dans les mêmes conditions des radicaux azabenzyle (3 et 4) :



Les radicaux ont été caractérisés par leur spectre de R.P.E. Le comportement des P.V.P. est donc différent de celui des monomères alors qu'il n'en était rien en solution alcoolique neutre : où il se formait dans tous les cas des radicaux pyridinyles. Cette différence est due à la quaternisation de l'azote.

(\* Service de chimie physique C.E.A., Saclay ; \*\* Laboratoire de chimie organique physique, Université des Sciences et Techniques de Lille)

### 14. Décomposition photochimique d' $\alpha$ -alcooxycyclanones, par MM. J.-C. Arnould et J.-P. Pete

Par irradiation, les  $\alpha$ -alcooxycyclohexanones conduisent essentiellement à la formation de cyclohexanone, selon un processus de N II, et avec un rendement plus faible, aux esters de coupure selon N I. Par contre les alcooxycyclopentanones fournissent une fraction moindre de produits de N II et donnent, par réaction de N I, uniquement les aldéhydes éthyléniques. L'épimérisation est mise en évidence dans le cas des méthoxy-3 norbornanone-2.

Les oxétanols ne se forment en quantité appréciable qu'à partir de cétones aromatiques telles que la méthoxyindanone et la méthoxytétralone.

Certains aspects de ces réactions seront discutés.

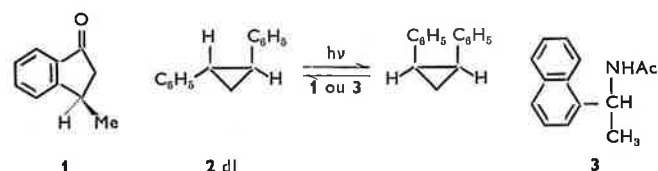
(Laboratoire de photochimie, Faculté des Sciences, 51 Reims)

15. *Induction asymétrique durant le transfert d'énergie de triplet,*  
par Mme C. Ouannès, MM. R. Beugelmans et G. Roussi

Il est connu que le transfert d'excitation de triplet implique un contact intime entre le donneur et l'accepteur et que sa vitesse, diminuée dans le cas d'un transfert non vertical doit être influencée par les effets stériques.

Il était intéressant de voir si un transfert d'énergie de triplet dont la vitesse est contrôlée par diffusion est sensible à ces mêmes effets stériques.

Nous avons étudié le transfert d'énergie de triplet de la (R)-(-)-méthyl-3 indanone-1 **1** ( $E_T \approx 76$  Kcal/mole) au *trans*-diphénylcyclopropane (DPC) **2**, ( $E_T = 53$  Kcal/mole), afin de voir s'il pouvait conduire à une induction asymétrique due à une approche préférentielle du sensibilisateur **1** vers l'un des deux énantiomères du *trans*-DPC.



(R) - (-).

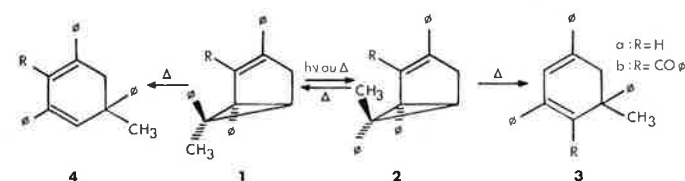
Hammond et Cole (1) ont déjà observé une induction asymétrique au cours du transfert d'énergie singulet entre le sensibilisateur **3** et le *trans*-DPC **2**.

(1) G. S. Hammond et R. S. Cole, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, 87, 3256.

(Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette)

16. *Isomérisations photochimiques et thermiques des dérivés bicyclo[3.1.0]hexéniques,*  
par MM. P. Courtot et R. Pichon

L'isomérisation photochimique des deux composés bicyclohexéniques **1a** et **1b** par l'intermédiaire de l'état excité singulet ou triplet conduit au même type de réaction : l'épimérisation du carbone en 6. Les dérivés **2a** et **2b** ainsi obtenus ne donnent pas d'isomérisation à partir de ces mêmes états excités.

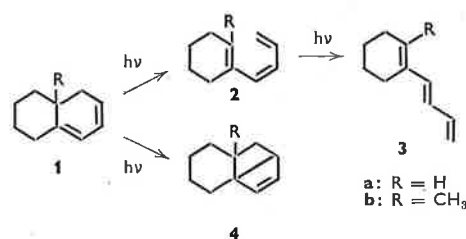


Thermiquement, ces dérivés donnent trois types d'isomérisation : l'épimérisation du carbone 6, l'isomérisation en cyclohexadiène-1,3 et dans le cas du dérivé **2b** une réaction de migration sigmatropique d'hydrogène qui conduit à un composé non encore identifié. L'identification d'un triène à jonction centrale *cis* lors de l'isomérisation **2a**  $\rightarrow$  **3a**, ainsi que la nature des diènes obtenus dans les autres cas nous permettent d'une part de conclure à l'ouverture thermique du système bicyclohexénique en triène à jonction centrale *cis*, suivie d'une cyclisation en cyclohexadiène-1,3, d'autre part de discuter la stéréospécificité de cette réaction d'ouverture.

(Laboratoire de chimie organique, Université de Bretagne Occidentale, Brest)

17. *Processus photochimiques concurrents chez les  $\Delta^{2,4}$ -hexalines substituées,*  
par M. P. Courtot et Mme C. Kraus

Nous avons étudié trois facteurs susceptibles d'influencer les deux processus photochimiques concurrents chez les dérivés du cyclohexadiène-1,3 bicycliques ou  $\Delta^{2,4}$ -hexalines : la longueur d'onde d'irradiation, l'intensité lumineuse et la géométrie du squelette.



Chez l'hexaline non méthylée **1a**, ont lieu simultanément la fermeture disrotatoire en dérivé bicyclo[2.2.0]hexénique **4a** et l'ouverture en triène primaire **2a** qui s'isomérise rapidement, dans les conditions de l'irradiation à 254 nm, en hexatriène *trans*, **3a**.

L'étude cinétique met en évidence l'influence de la longueur d'onde d'irradiation et de l'intensité lumineuse utilisée sur la proportion relative de photoisomères **3a** et **4a**.

L'introduction d'un groupement méthyle angulaire chez le diène **1b** entraîne une forte diminution de la proportion du photoisomère **4b**, mais ce photoproduit se forme tout de même contrairement à ce que rapporte W. G. Dauben (1). Nous avons en outre utilisé les réactions de transfert d'énergie par photosensibilisation du triène à double liaison *trans* centrale **3a** pour permettre, par passage à l'état triplet de ce dernier, l'isomérisation en triène à double liaison *cis* centrale **2a** non détectable par irradiation directe. Il n'y a pas de réversibilité photochimique de la réaction d'ouverture **1a**  $\rightarrow$  **2a**.

Le mécanisme d'ouverture et de fermeture, ainsi que le rôle des conformations dans l'état fondamental et dans l'état excité seront discutés.

(1) W. G. Dauben, I.U.P.A.C., *Steric aspects of the photochemistry of conjugated dienes and trienes*, Ed. Butterworths, 1973.

(Laboratoire de chimie organique, Université de Bretagne Occidentale, Brest)

18. *Anomérisation et isomérisation furano-pyranique des bromohydrines et des dihydro-5,6 sulfonates-6 de désoxy-2' ribonucléosides pyrimidiques en milieu acide,*  
par MM. J. Cadet et R. Teoule

Le chauffage à 90 °C des diastéréoisomères *trans* de la bromo-5 hydroxy-6 dihydro-5,6 thymidine et de la dibromo-5,5 hydroxy-6 dihydro-5,6 désoxy-2' uridine en milieu aqueux HBr conduit à la rupture de la liaison N-glycosidique et à des réactions de réarrangement du cycle osidique. Les dérivés pyrimidiques et nucléosidiques insaturés en 5,6 sont obtenus par réduction douce du mélange réactionnel.

Ces réactions d'isomérisation sont observées dans des conditions de température plus douce (45 °C) avec les dérivés dihydro-5,6 sulfonates-6 de la désoxy-2' uridine et de la thymidine. L'alcalinisation du milieu réactionnel entraîne la régénération quantitative de la liaison éthylénique 5,6.

Les processus d'anomérisation et de réarrangement du cycle



osidique de ces divers nucléosides saturés en 5,6 présentent des analogies avec le mécanisme de mutarotation des glycosylamines en milieu acide.

(Laboratoire de radiobiologie, Département de recherche fondamentale, Centre d'Études Nucléaires, B.P. 85, Centre de Tri, 38041 Grenoble Cédex)

19. Sur l'obtention de nouveaux ribofuranonucléosides dans la série des benzo-azoles, par MM. B. L. Kam, C. Tapiero et J.-L. Imbach

Les nucléosides  $\alpha$  ne sont que très peu répandus dans la nature; citons cependant l' $\alpha$ -D-ribofuranosyl-1 diméthyl-5,6 benzimidazole, constituant de la vitamine B 12 (1).

Or, la synthèse des nucléosides des benzo-azoles s'effectuant en général *via* les dérivés triméthylsilylés, ne conduit qu'aux anomères  $\beta$  (2, 3, 4). Dans l'espoir de parvenir aux nucléosides  $\alpha$ , nous avons utilisé la méthode de fusion qui conduit, selon le catalyseur, à des mélanges d'anomères.

Après avoir déterminé les conditions optima de la réaction de fusion, la condensation est effectuée avec les bases suivantes: indazole, benzimidazole, benzotriazole, diméthyl-5,6 benzotriazole.

Dans tous les cas on obtient, avec des rendements supérieurs à 75 %, des mélanges d'anomères qui ont été séparés par chromatographie sur colonne.

La configuration des nucléosides isolés a été déterminée sans ambiguïté; ces résultats confirment le nouveau critère de détermination de la configuration anomère des ribofuranonucléosides mis au point dans notre laboratoire (5).

(1) L. B. Townsend et G. R. Revankar, *Chem. Rev.*, 1970, 70, 389.

(2) G. R. Revankar et L. B. Townsend, *J. Heterocycl. Chem.*, 1970, 7, 117.

(3) G. R. Revankar et L. B. Townsend, *J. Heterocycl. Chem.*, 1968, 5, 477.

(4) G. R. Revankar et L. B. Townsend, *J. Heterocycl. Chem.*, 1968, 5, 785.

(5) J.-L. Barascut, C. Tapiero et J.-L. Imbach, Journées de Chimie Organique, Orsay 1973.

(Laboratoire de chimie bio-organique, U.S.T.L., place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

20. Sur un nouveau critère pour déterminer la configuration anomère des ribofuranonucléosides, par MM. J. L. Barascut, C. Tapiero et J. L. Imbach

La détermination de la configuration anomère des ribofuranonucléosides est un problème en général assez délicat à résoudre, sauf si l'on dispose des deux anomères possibles, ce qui est rarement le cas (pour une discussion voir 1).

Nous avons remarqué, au cours d'un précédent travail (2) que les dérivés *o*-isopropylidène-2',3' de trois paires d'anomères présentaient un comportement caractéristique en R.M.N., suivant la configuration du nucléoside.

L'étude de 12 paires d'anomères synthétisées dans notre laboratoire et appartenant à diverses séries permet la généralisation de cette constatation et l'énoncé d'un critère pour déterminer la configuration des nucléosides de type ribofuranose.

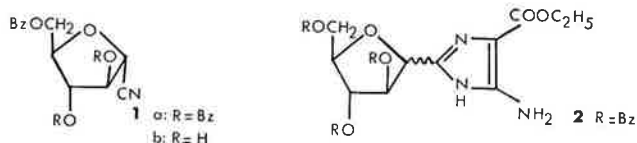
Pour les anomères  $\alpha$ , la différence de glissement chimique  $\Delta\delta$  entre les deux groupements méthyles du dérivé isopropylidène correspondant se situe dans la limite  $0 < \Delta\delta < 0,10$  alors qu'elle est comprise entre 0,18 et 0,23 pour les anomères  $\beta$ .

(1) W. Zorbach et R. S. Tipson, *Synthetic procedure in nucleic acid chemistry*, J. Wiley, New York, 1973, Vol. 2.  
(2) B. Rayner, C. Tapiero et J. L. Imbach, *J. Heterocycl. Chem.*, 1973, 10, 000.

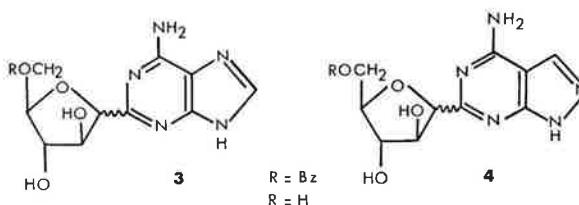
(Laboratoire de chimie bio-organique, place E.-Bataillon, Montpellier 34060 Cédex)

21. Synthèse de C-nucléosides de l'arabinose, par M. G. Barnathan, Mme A. Kolb, MM. Huynh Dinh Tam et J. Igolen

A partir des cyanoarabinosides **1**, nous préparons une nouvelle série de C-nucléosides: les C-nucléosides du D-arabinose:



Les chlorhydrates de thioformimidate obtenus par addition du benzyl-mercaptan sur les nitriles **1** sont condensés avec des  $\alpha$ -aminonitriles ou des *o*-aminonitriles pour donner les C-nucléosides **2**, **3** et **4**:



(Laboratoire de chimie organique, Service de chimie des protéines Institut Pasteur, 28, rue du Dr-Roux, 75015 Paris)

22. Catalyse multifonctionnelle par des oxyacides phosphorés. Isomérisation de la  $\Delta$ -5-cholesténone, par MM. A. Kergomard, X. Le Quang et M. Renard

L'acide phénylphosphinique et l'acide di(*n*)butylphosphinique catalysent la réaction d'isomérisation de la  $\Delta$ -5-cholesténone dans le benzène. L'activité catalytique est proportionnelle respectivement aux puissances 2/3 et 1 de la concentration en acide. Les faits expérimentaux peuvent être expliqués par un mécanisme très analogue à celui de la catalyse par les acides carboxyliques en admettant avec d'autres auteurs une trimérisation de l'acide phénylphosphinique, une dimérisation de l'acide dibutylphosphinique. Cette catalyse semble plus efficace que celle des acides carboxyliques probablement à ceux de la basicité du groupement  $P = O$ .

(Laboratoire de chimie organique biologique, Clermont-Ferrand)

23. Étude des interactions entre aminoquinoléines et bases présentes dans les acides nucléiques, par M. J. Bolte, Mme C. Demuyneck et M. J. Lhomme

Les antimalariaux à noyau quinoléine, tels que la chloroquine **1** se fixent au niveau des acides nucléiques en formant des complexes « d'intercalation » caractérisés par l'insertion de la substance active entre les bases. Ces phénomènes pourraient être à l'origine de l'activité. Nous étudions la nature des interactions pouvant exister entre le noyau aminoquinoléine et les bases des acides nucléiques. L'approche suivie consiste à analyser en spectroscopie U.V. le comportement d'une aminoquinoléine en présence des diverses bases: en solution dans différents milieux (interactions intermoléculaires),



29. *Hydrolyse et polarographie de bases de Schiff et de sels d'immonium,*  
par M. M. Abderrezzak

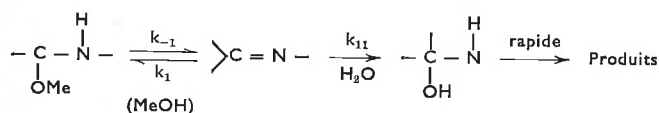
Les courbes d'hydrolyse  $\log k = f(\text{pH})$  de 29 composés du type **1**  $\text{RCH} = \text{NR}'$  et **2**

$\text{FcC(R'')} = \overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2, \text{PF}_6^-$  (Fc = radical ferrocényle), ont été établies en milieu hydrométhanolique tamponné dans tout le domaine des pH accessibles en utilisant la polarographie, l'ampérométrie et la spectroscopie U.V. comme méthodes analytiques.

Le paramètre structural variable R ou R' dans la famille **1** a été, soit un phényle substitué, soit un noyau pyridyle quaternisé ou non, soit un radical ferrocényle ou benchrotrényle. Dans la famille **2** les paramètres sont  $\text{R}'' = \text{H}$  et  $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$ .

Le déplacement des courbes d'hydrolyse vers les vitesses et les pH faibles augmentent avec le caractère électroattracteur de R ou R'. Par un choix judicieux des paramètres, on accède ainsi à une fraction importante de la zone de catalyse basique par les ions  $\text{OH}^-$ . Le déplacement le plus important a été observé pour le

composé  $\alpha\text{-CH}_3\overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_4\text{CH} = \text{NC}_6\text{H}_5, \text{I}^-$ . Il est possible d'établir dans cette zone une corrélation d'énergie libre dans les séries aromatiques. Pour les imines dérivées des pyridinaldéhydes  $\alpha$ - et  $\gamma$ -méthylées, on observe une attaque simultanée de l'eau et du méthanol selon

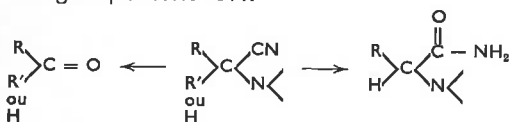


On discutera plus particulièrement l'influence des paramètres chimiques sur la morphologie générale des courbes et on montrera l'intérêt de l'étude des sels d'immonium pour le choix du mécanisme d'hydrolyse dans certaines zones.

(Département de chimie, Faculté des Sciences d'Alger)

30. *Différence de comportement entre aldéhydes et cétones dans le système réactionnel de Strecker,*  
par Mme M. Bejaud, MM. A. Commeyras, L. Mion et J. Taillades

La comparaison des données thermodynamiques (constantes d'équilibre et paramètres d'activation) obtenues au cours de l'étude des systèmes acétone-cyanure alcalin-amine et acétaldéhyde-cyanure-amine (l'amine étant soit  $\text{NH}_3$  soit  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  ou encore  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ) met en évidence de façon quantitative la différence entre ces deux systèmes qui sous l'aspect qualitatif présentent de grandes similitudes. Elle permet également de discuter le comportement en milieu basique des  $\alpha$ -aminonitriles tertiaires et secondaires les premiers ne subissant que la réaction de décomposition en cétone (rupture de la liaison C — CN) alors que pour les seconds on observe une compétition entre cette même réaction et l'hydrolyse du groupement CN.

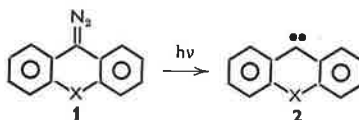


(Laboratoire associé n° 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

31. *Les propriétés des carbènes xanthénylidène et thioxanthénylidène,*  
par MM. G. Cauquis et G. Reverdy

La décomposition photochimique du diazo-9 xanthène (**1**, X = O) et du diazo-9 thioxanthène (**1**, X = S)

conduit aux carbènes xanthénylidène (**2**, X = O) et thioxanthénylidène (**2**, X = S) dans leurs états de multiplicité singulet et triplet.

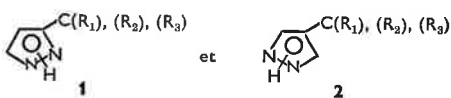


Les formes singulet des deux espèces se révèlent électrophiles dans leur comportement réactionnel. Cependant, du fait de l'existence de l'effet mésomère positif de l'hétéroatome qui les stabilise, elles se distinguent des carbènes singulet classiques par une faible réactivité et une grande sélectivité. Ainsi, si l'on constate leur inaptitude à la réaction d'insertion dans les liaisons C — H des hydrocarbures et à la réaction d'addition sur les doubles liaisons C = C, elles s'additionnent par contre en *para* d'un groupe amino tertiaire fixé sur un phényle et elles réagissent avec l'atome d'azote d'une arylamine primaire, l'atome de phosphore d'une phosphine, l'atome d'azote terminal d'un groupe diazo et les liaisons C — H polarisées. Les formes triplet nécessitent pour être piégées des sites exceptionnellement réactifs vis-à-vis de ces états électroniques comme, par exemple, la double liaison du système et la molécule d'oxygène.

(Laboratoire d'électrochimie organique et analytique du Département de recherche fondamentale du Centre d'Études Nucléaires, B.P. 85, Centre de tri, 38041 Grenoble Cédex)

32. *Cycloaddition du diazométhane à des acétyléniques monosubstitués: mécanisme et orientation,*  
par M. E. Stephan, Mme L. Vo-Quang et M. Y. Vo-Quang

L'addition du diazométhane aux acétyléniques  $\text{HC} = \text{CC}(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)$  peut conduire à la formation d'un ou deux pyrazoles :



avec des vitesses  $k_1$  et  $k_2$ .

Le log des vitesses semble varier linéairement avec les  $\sigma^*$  des substituants dans un domaine allant de  $\sigma^* = +0,35$  à  $\sigma^* = +0,85$ . Les pentes sont positives, la plus grande pente étant observée pour  $k_1$ . On observe d'autre part une déviation systématique de la linéarité quand un des groupements R est un phényle. Ces résultats seront discutés en termes mécanistiques.

(Laboratoire de recherches de chimie organique, E.R.A. 390, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris)

33. *Étude cinétique d'une réaction de type Michaël,*  
par M. A. Sevin et F. Rocquet

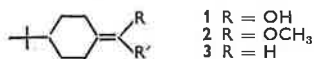
La cinétique de l'addition de l'ylure de triméthylsulfoxonium aux énonés conjuguées, conduisant aux cétones  $\alpha$ -cyclopropaniques, a été étudiée par spectroscopie U.V. Le schéma réactionnel proposé met en relief les influences structurales (électroniques et stériques) des substituants de l'énone.

(Laboratoire de recherches de chimie organique, E.R.A. 390, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris)

34. *Séréochimie comparative d'halogénéation d'énols, d'éthers d'énol et d'oléfinés en série exocyclique du cyclohexane,*  
par M. M. Bettahar et Mme M. Charpentier-Morize

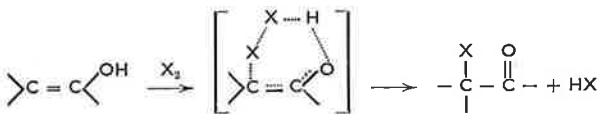
Dans la série exocyclique du cyclohexane, en milieu non aqueux, la stéréochimie d'halogénéation des énols **1**

diffère très sensiblement de celle des éthers d'énol **2** et des oléfines **3** analogues :



En effet, pour **2** et **3**, cette stéréochimie varie en fonction de la nature de l'halogène et du substituant R'. Par contre, celle des éthers **1** est indépendante de la nature de l'halogène et du substituant R' et on observe toujours autant d'attaque axiale que d'attaque équatoriale.

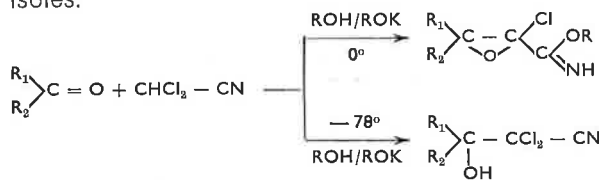
La discussion de ces résultats conduit à postuler l'existence d'un mécanisme cyclique (à 6 centres) d'halogénéation des éthers **1** impossible dans le cas des composés **2** et **3** :



(Groupe de recherche n° 12, C.N.R.S., 2, rue Henri-Dunant, 94 Thiais)

35. Comportement de l'acétonitrile  $\alpha,\alpha$ -dihalogéné dans la réaction de Darzens en milieu protique, par M. P. Coutrot, Mlle C. Legris et M. J. Villieras

La réaction effectuée avec le dichloracétonitrile donne à 0°, les iminoéthers glycédiqes  $\alpha$ -chlorés alors qu'à -78°, les  $\beta$ -hydroxy  $\alpha,\alpha$ -dichloronitriles sont isolés.



Le mécanisme de la réaction est étudié et nous démontrons que l'addition de la base alcoolique sur la fonction nitrile à 0° se fait sur le dichloracétonitrile de départ et non sur d'autres intermédiaires réactionnels.

Un schéma général est proposé. Celui-ci est confirmé par l'obtention de pyruvonitriles  $\alpha$ -bromés dans le cas du dibromacétonitrile.

Une application de cette dernière réaction à la synthèse d'esters  $\alpha$ -bromés à partir d'un dérivé carbonylé, en une seule étape, est exposée.

(Laboratoire de synthèse organique, Faculté des Sciences, Paris)

36. Alcoylation et carbonatation des organocuvrieux vinyliques, par MM. J. F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras

Les vinylcuvrieux obtenus par addition d'un organocuvrieux sur un alcyne vrai peuvent être utilisés *in situ* pour former des alcènes bi- ou trisubstitués stéréospécifiquement. Quelques exemples d'approche de produits naturels seront décrits.

Par ailleurs, la carbonatation de ces organométalliques est réalisable après un choix convenable de coordinats, on accède alors à des acides  $\alpha$ -éthyléniques substitués en  $\beta$  stéréospécifiquement.

(Laboratoire de chimie des organoéléments, Tour 45, 4, place Jussieu, 75005 Paris)

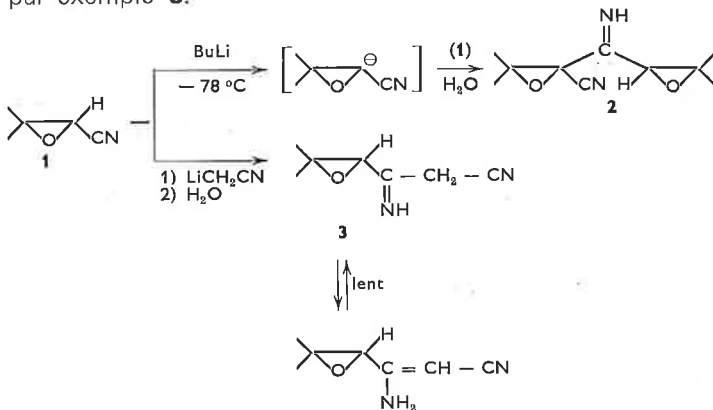
37. Réactions des époxynitriles avec les dérivés du lithium, par MM. J. M. Normant et J. Cantacuzène

L'action des organolithiens sur les époxynitriles **1** à basse température conduit à des époxydes fonctionnels

originaux. Selon la « basicité » de l'organolithien on obtient deux types de produits :

Les lithiens « très basiques » par exemple BuLi, LiCHCl<sub>2</sub>, LiCH<sub>2</sub>Cl, LiCH = CH<sub>2</sub>, forment un carbanion d'époxynitrile qui réagit sur une deuxième molécule d'époxynitrile pour conduire à un diépoxyde bifonctionnel **2** ;

Les lithiens « peu basiques » par exemple LiCH<sub>2</sub>CN, PhLi, LiCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et, réagissent sur la fonction nitrile uniquement conduisant à un époxyde fonctionnel, par exemple **3**.



(C.E.R.C.O.A.-C.N.R.S., 2, rue Henri-Dunant, 94 Thiais)

38. Effets de sels dans l'addition d'organomagnésiens sur le benzonitrile, par MM. M. Subit, R. Amouroux et M. Chastrette

L'augmentation de réactivité des organomagnésiens sous l'action de sels minéraux dans l'éther a été étudiée à l'aide des systèmes benzonitrile-*n*PrMgBr et benzonitrile-*n*Pr<sub>2</sub>Mg qui permettent une étude cinétique commode.

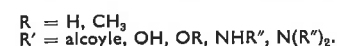
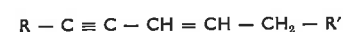
Les sels utilisés qui sont des perchlorates et des halogénures de lithium et d'ammonium quaternaire, peuvent être classés en deux groupes : d'une part, les perchlorates qui accélèrent fortement l'addition du réactif de Grignard sur le nitrile, mais n'ont pas d'action sur le magnésien symétrique, d'autre part, les halogénures qui augmentent la réactivité des deux types d'organomagnésiens, mais dans des proportions plus faibles que les perchlorates.

Dans le cas du réactif de Grignard, pour un cation donné, l'influence du sel diminue dans l'ordre ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> >> Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup>. Ces résultats, ainsi que ceux d'études antérieures que nous avons faites dans le cas des cétones, nous conduisent à admettre une complexation de l'organomagnésien par le sel. L'effet observé dépend essentiellement de l'anion et de la structure du complexe qu'il donne avec l'organométallique. Le comportement différent des perchlorates et des halogénures est attribuée à la formation de complexes de structures différentes.

(Chimie organique physique, Université Claude-Bernard, Lyon 1)

39. Addition d'organométalliques aux énynes conjugués, par MM. G. Courtois, B. Mauzé et Mme L. Miginiac

Il est montré que des organométalliques réactifs tels que les zinciques, magnésiens, lithiens allyliques et lithiens saturés peuvent donner lieu, dans des conditions usuelles, à une réaction d'addition aux énynes conjugués, simples et  $\alpha$ -fonctionnels :



Les caractères généraux de cette réaction ont été étudiés ; il apparaît notamment que la régiosélectivité de

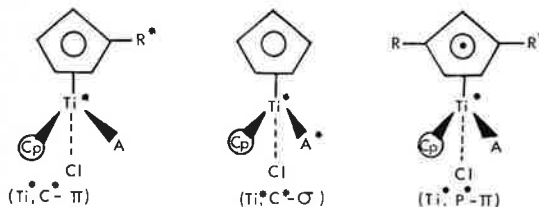
la réaction dépend essentiellement de la nature du métal de l'organométallique.

(Laboratoire de synthèse organique, Groupe de recherches de chimie organique, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers)

40. Complexes pseudo-tétraédriques du titane : diastéréoisomérisation et dédoublement partiel d'un racémique,

par MM. J. Tirouflet, A. Dormond, Y. Dusausoy, J. C. Leblanc, F. Lemoigne et C. Moïse

Divers couples de diastéréoisomères présentant un atome de titane pseudo-tétraédrique chiral ont été isolés. Le deuxième élément asymétrique peut être, soit un substituant chiral porté par le ligand  $\pi$ -lié ( $Ti^*$ ,  $C^*-\pi$ ) soit un substituant chiral porté par le ligand  $\sigma$ -lié ( $Ti^*$ ,  $C^*-\sigma$ ) soit un ligand  $\pi$ -lié portant une asymétrie plane intrinsèque ( $Ti^*$ ,  $P^*-\pi$ ).

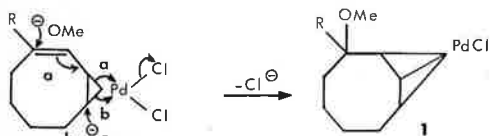


Les configurations relatives ont été établies dans deux cas par cristallographie. Le composé racémique  $h^5-Cp^h^5-Cp'TiCl(O\phi)$  [ $Cp' = C_5H_4CHMe_2$ ;  $O\phi = OC_6H_3MeCHMe_2[1.3.6]$ ] subit un dédoublement cinétique partiel si on l'oppose à l'acide mandélique actif. Cette réaction constitue la première voie d'accès à un composé optiquement actif à chiralité centrée sur le titane.

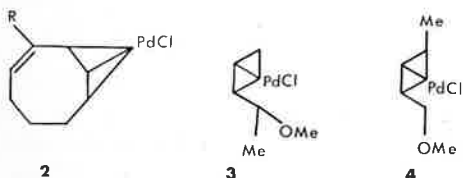
(Laboratoire de polarographie organique, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences M.I.P.C., 21000 Dijon)

41. Mise en évidence d'un mécanisme  $SN_2'$  dans la formation d'un dérivé  $\pi$ -allylique du palladium, par MM. C. Agami et J. Levisalles

L'utilisation du méthyl-1 cyclooctadiène-1,3 comme ligand permet de montrer que l'action du méthanol sur un complexe  $PdCl_2$ -cyclooctadiène-1,3 se fait selon un processus  $SN_2'$  (voie a), et non selon un processus  $SN_2$  (voie b) comme c'est le cas pour un complexe  $PdCl_2$ -oléfine :



Le composé méthoxylé **1** ( $R = H, CH_3$ ) conduit au complexe  $\pi$ -allylique **2** par élimination acidocatalysée du méthanol.



La réactivité différente des complexes  $\pi$ -allyliques **3** et **4**, dérivés du pipérylène, permet de préciser le mécanisme de cette réaction d'élimination.

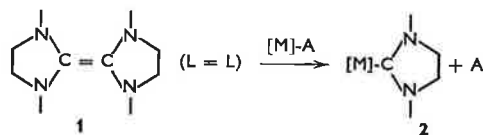
L'isomérisation de ces complexes diènes-Pd (II) sous l'action de la triphénylphosphine est envisagée.

(Laboratoire de chimie organique, Université Paris VI)

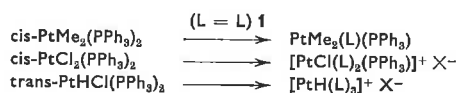
42. Les oléfines riches en électrons comme réactifs de synthèse des complexes carbéniques de métaux de transition,

par MM. B. Cetinkaya \*, P. Dixneuf \*\* et M. F. Lappert \*

Des complexes carbéniques de type **2** ont été préparés par action de l'oléfine riche en électrons **1** sur des complexes de métaux de transition sensibles aux attaques nucléophiles.



Divers ligands A ( $CO, PR_3, \text{>C}=\text{C}<, X^-$ ) ont pu être remplacés pour conduire à des complexes neutres ou ioniques qui possèdent une, deux ou trois entités « carbène », selon la mobilité de ces ligands, ce qui est illustré pour trois dérivés du platine II.

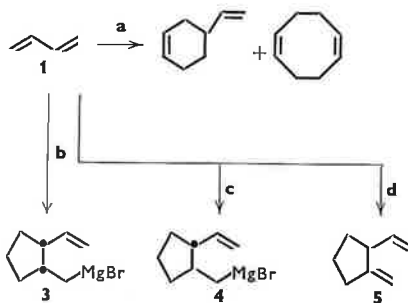


Cette méthode de synthèse, qui semble générale, a été appliquée avec succès pour des métaux très variés Cr(0), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II) et Au(I).

(\* School of Molecular Sciences, University of Sussex, Brighton. \*\* Laboratoire de chimie des organométalliques, avenue du Général-Leclerc, Rennes)

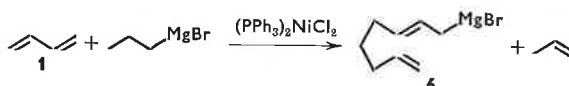
43. Formation de composés cyclopentaniques à partir du butadiène et de réactifs de Grignard, catalysée par des complexes du nickel, par MM. H. Felkin, G. Swierczewski et J. D. Umpleby

En présence de quantités catalytiques (0,017 mole) de  $(Ph_3P)_2NiCl_2$ , le butadiène **1** (1 mole) et le bromure de *n*-propylmagnésium **2** dans l'éther conduisent à différents produits suivant les conditions employées : quantités de **2**, durée et température (cf. schéma). Les rendements sont de l'ordre de 60 %.



a **2** = 0,034 mole, 3 h, 70°.  
b **2** = 1,06 mole, 3 h, 70°.  
c **2** = 1,06 mole, 15 h, 100°.  
d comme b ou c, puis pyrolyse et distillation sous vide à 100°.

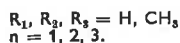
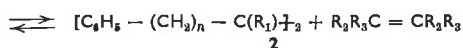
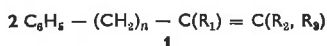
La première étape menant aux composés cyclopentaniques **3**, **4** et **5** est la formation de l'organomagnésien non cyclique **6**, lequel se cyclise ensuite spontanément en magnésien *cis* **3**.



(Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette)

44. *Disproportionation d'hydrocarbures aromatiques à chaîne latérale insaturée,*  
par MM. P. Chevalier, G. Descotes et D. Sinou

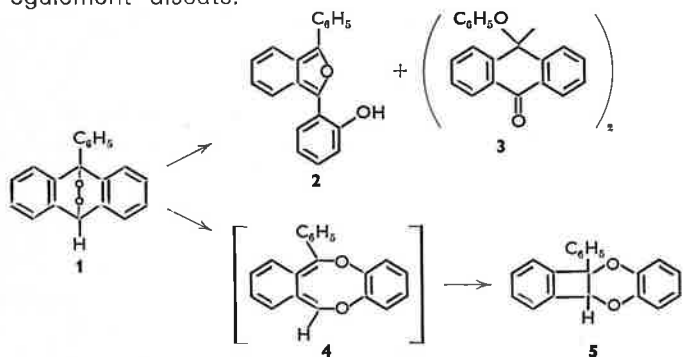
La disproportionation des aryl oléfines **1** par le système catalytique  $\text{Mo}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  permet de préparer des diaryloléfines **2**. Cette réaction est discutée en fonction du nombre et de la position des substituants, ainsi que de l'éloignement de l'insaturation par rapport au noyau aromatique. Les processus compétitifs d'alkylation et d'isomérisation sont également signalés.



(Laboratoire de chimie organique II, E.S.C.I.L., 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne)

45. *Réarrangements des photooxydes méso-anthracéniques : cas du photooxyde de phényl-9 anthracène,*  
par MM. J. Rigaudy, M. C. Perlat et Nguyen Kim Cuong

Le photooxyde de phényl-9 anthracène **1** traité par l'acide acétique aqueux, conduit essentiellement à un isomère : l'hydroxy diphényl-isobenzofuranne **2** et à un déhydro-dimère **3**. La formation de ces deux composés s'interprète par des réarrangements qui sont à rapprocher de ceux que subit en milieu acide le photooxyde de diphényl-9,10 anthracène (1). En revanche, l'évolution thermique du photooxyde **1** l'apparente plutôt aux photooxydes dialkylés en méso (2) puisque le chauffage dans les solvants ne provoque qu'une dissociation partielle et aboutit à un nouvel isomère, majoritaire, le diéther benzocyclobuténique **5**. On montre que le diéther **5** doit résulter de la cyclisation du diéther *o*-quinodiméthanique **4**, formé intermédiairement par réarrangement du photooxyde. Le réarrangement photochimique de **1**, qui aboutit principalement à l'isomère isobenzofurannique **2**, est également discuté.



(1) J. Rigaudy et C. Brelière, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 1390.

(2) J. Rigaudy, M. Moreau et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci.*, 1972, 274, Série C, 1589.

(Laboratoire de recherches organiques de l'E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cédex 05)

46. *Sur l'isomérisation thermique du pentaphénylcyclopentadiène-2,4 ol-1,*  
par MM. G. Rio et A. Ranjon

Formation de trois pentaphénylcyclopenténones : deux par migrations sigmatropiques 1,5 de phényle (successives, réversibles), une par migration 1,3 d'hydrogène (irréversible).  
Quelques propriétés de ces cyclopenténones : réduction

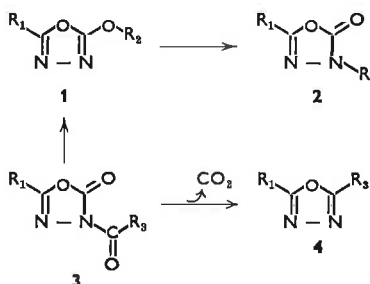
et oxydation (notamment avec ouverture de cycle, refermeture, et parfois régression).

(Université de Paris VI et Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France, 75005 Paris)

47. *Réarrangements thermiques dans la série de l'oxadiazole-1,3,4,*

par M. M. Golfier, Mme M.-G. Guillerez et M. R. Milcent

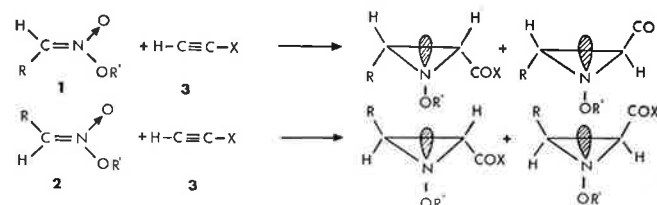
Par chauffage à température supérieure à 200°, les aryl-2 alcoxy-5 oxadiazoles-1,3,4 **1** ( $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$ , *p*- $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4$  ou *p*- $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}_2 = \text{alkyl}$ ) sont transformés en aryl-2 alkyl-4 oxadiazol-1,3,4 ones-5 **2**. La réaction est intermoléculaire. Elle s'accompagne (surtout si  $\text{R}_2$  est un radical alkyl secondaire) de l'élimination de  $\text{R}_2$  sous forme d'éthylénique. A des températures voisines, les dérivés acylés ( $\text{R}_3 = \text{alkyl}$ ) des aryl-2 oxadiazol-1,3,4 ones-5 ( $\text{R}_2 = \text{H}$ ) sont décarboxylés et transformés en aryl-2 alkyl-5 oxadiazol-1,3,4 **4**. Les dérivés carbalcoylés ( $\text{R}_3 = \text{O} - \text{R}_2$ ) sont transformés, de façon analogue, en **1**, qui subit le réarrangement **1** → **2** précédent. L'intermédiaire **1** de ce dernier réarrangement n'a pas pu être isolé mais des preuves indirectes de son existence sont présentées. Un mécanisme d'addition dipolaire-1,5 intramoléculaire permet de rendre compte des réarrangements des produits **3**.



(Laboratoire de synthèse organique, École Polytechnique, 17, rue Descartes, 75230 Paris Cédex 05)

48. *Addition des esters nitroniques aux acétyléniques. Exemple de réactions sigmatropiques-1,3 concurrentes,*  
par MM. R. Grée et R. Carrié

Les esters nitroniques **1** et **2** s'additionnent aux dérivés acétyléniques **3** pour conduire directement à des N-alcoxyaziridines.



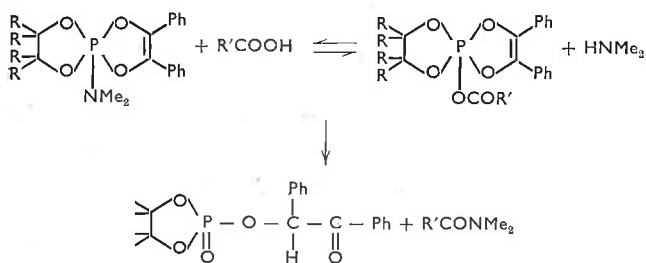
Les deux dipôles-1,3 isomères conduisent dans tous les cas à des aziridines différentes. La stéréochimie de ces dernières sera discutée. Un mécanisme de réaction faisant intervenir la formation sous contrôle cinétique de N-alcoxy isoxazolines-4 invertomères, puis leur transposition en acylaziridines par deux réactions sigmatropiques-1,3 supra-antara ou supra-supra concurrentes sera proposée.

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

49. *Réactivité des spiroposphoranes,*  
par M. D. Bernard, Mme M. Willson et M. R. Burgada

La liaison  $\text{P}^{\text{V}} - \text{NMe}_2$  présente une très grande réactivité vis-à-vis des composés nucléophiles. Les acides

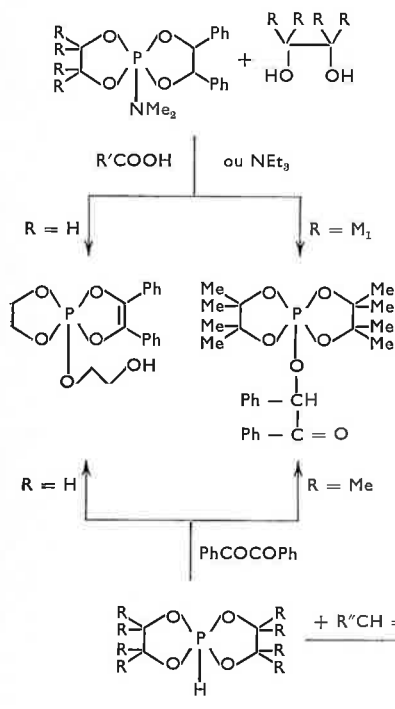
organiques conduisent à la formation d'un acylphosphorane en équilibre avec le spiroposphorane de départ. L'amine libérée dans le milieu peut



attaquer l'acylphosphorane, soit sur l'atome de phosphore, pour redonner le spiroposphorane, soit sur le carbone du carbonyle, pour conduire à un phosphate par ouverture de l'un des cycles.

Les composés comportant une fonction OH (alcool, glycol, aminoalcool) donnent également des réactions de substitution, soit en milieu acide en réagissant sur l'acylphosphorane intermédiaire, soit en milieu basique en formant un intermédiaire ou un état de transition hexavalent.

La structure des produits résultants dépend alors de la stabilité relative sous forme cyclique ou linéaire des différents enchaînements.



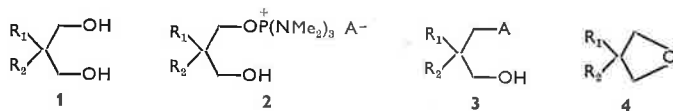
Par ailleurs, les spiroposphoranes à liaison P — H, additionnés à un équivalent de dicétone conduisent à des composés identiques. Cette réactivité de ces composés sur les doubles liaisons est générale; ils s'additionnent notamment sur les doubles liaisons carbone-azote.

(Laboratoire de synthèse organique, E.R.A. n° 31, Université Paris VI et Laboratoire de chimie physique II, Université Paul-Sabatier, Toulouse)

50. Sels d'alkoxy trisdiméthylaminophosphonium des dialkyl-2,2 propane diols, substrats pour des substitutions nucléophiles néopentyliques sans transposition. Nouvelles synthèses d'oxétannes, par MM. B. Castro et C. Selve

La trisdiméthylaminophosphine et  $\text{CCl}_4$  réagissent sur les glycols **1** pour donner exclusivement les sels **2**. Ceux-ci peuvent être substitués par divers nucléophiles pour donner les dérivés disymétriques **3**.

Une nouvelle préparation des dialkyl-2,2 oxétannes a été mise au point à partir de **2**.



(Laboratoire de chimie organique II, Université de Nancy I, C.O. 140, 54037 Nancy Cédex)

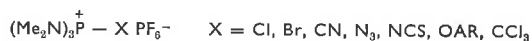
51. Activation sélective des hydroxyles primaires des hexosides par l'intermédiaire de sels d'alkoxytrisdiméthylamino phosphonium, par MM. B. Castro, B. Gross et Y. Chapleur

La réaction de  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  en présence de  $\text{CCl}_4$  sur quelques hexosides et le tréhalose présentant simultanément des hydroxyles primaires et secondaires, conduit à l'activation exclusive des premiers sous forme de sels d'alkoxyphosphonium stables. Ceux-ci sont substitués dans d'excellentes conditions par divers nucléophiles hétéroatomiques.

(Laboratoire de chimie organique II, Université de Nancy I, C.O. 140, 54037 Nancy Cédex)

52. Réactions des sels de trisdiméthylamino (pseudo) halophosphonium sur les acides carboxyliques. Application au couplage peptidique, par MM. B. Castro et J.-R. Dormoy

La réaction des sels **1** avec les acides carboxyliques présente un cours différent selon la nature de X.



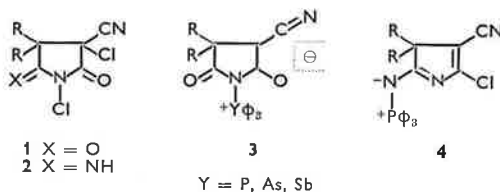
On obtient soit un anhydride d'acide carboxylique, soit  $\text{RCOX}$ .

En application un réactif de couplage peptidique de haut rendement et de faible taux de racémisation a été mis au point.

(Laboratoire de chimie organique II, Université de Nancy I, C.O. 140, 54037 Nancy Cédex)

53. Action des triphénylphosphine, triphénylarsine et triphénylstibine sur des hétérocycles à halogènes positifs, par MM. D. Le Guern, G. Morel et A. Foucaud

Les triphénylphosphine, triphénylarsine et triphénylstibine réagissent, en milieu anhydre et à chaud, avec les dichloro-1,3 cyano-3 pyrrolidinediones-2,5 **1** pour conduire, par attaque des atomes d'halogène et réarrangement des paires d'ions ainsi formées, à des bêtaïnes stables **3**. Le phosphite de triphényle donne lui aussi, à côté de la chloro-2 cyano-3  $\Delta_2$ -pyrrolinone-5, une bêtaïne analogue à **3**. Par contre, avec la dichloro-1,3 cyano-3 imino-5 pyrrolidinone-2 **2**, la triphénylphosphine conduit à l'imino-phosphorane **4**. Les mécanismes de ces réactions sont discutés.



1 X = O  
2 X = NH

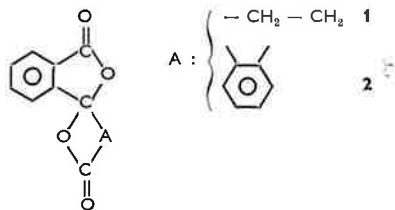
Y = P, As, Sb

(Groupe de chimie structurale, Faculté des Sciences de Rennes, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cédex)



54. Étude des  $\gamma$ -spirodilactones dans les réactions de Friedel-Crafts et de Grignard, par M. B. Le Tutour et Mlle C. Gourmelon

Nous avons réalisé une étude comparative du comportement des  $\gamma$ -spirodilactones **1** et **2** dans les conditions de la réaction de Friedel-Crafts d'une part et dans celles de la réaction de Grignard d'autre part. Selon la  $\gamma$ -spirodilactone étudiée et le type de réaction envisagé la coupure des cycles lactoniques peut se faire de 2 façons : soit entre le C-spirannique et l'O, soit entre l'O et le carbonyle.

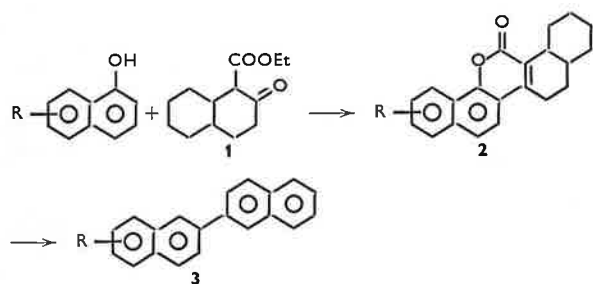


La réaction de Friedel-Crafts avec la lactone **1** conduit à des composés différents selon le solvant utilisé et différents aussi de ceux obtenus dans la réaction de Grignard, alors que la lactone **2** conduit dans les deux types de réaction au même composé. Les structures ont été déterminées par étude spectrale et l'obtention de dérivés caractéristiques

(Laboratoire de chimie organique I, Faculté des Sciences, U.E.R. de Chimie, 38, boulevard Michelet, 44 Nantes)

55. Nouvelle synthèse de binaphtyles-2,2' et -1,2', par M. K. Chebaane, Mme M. Guyot et M. D. Molho

La condensation de Pechmann entre les dérivés de l' $\alpha$ -naphтол et la carbéthoxy-1 décalone-2 **1**, conduit à des octahydro-naphto-benzocoumarines **2**. Celles-ci, traitées par le charbon palladié, donnent quantitativement les binaphtyles-2,2' **3**.

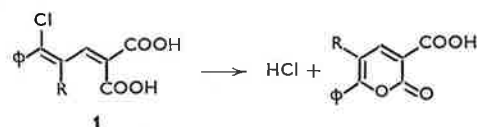


Les mêmes réactions effectuées à partir de la carbéthoxy-2 décalone-1 conduisent aux binaphtyles-1,2'.

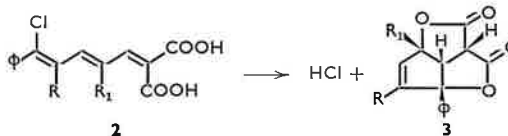
(Laboratoire de chimie du Muséum National d'Histoire Naturelle Paris)

56. Réarrangement thermique de diacides chloroheptatriénoïques : obtention de composés tricycliques-dilactoniques d'un type nouveau, par MM. A. Valla, M. Giraud et D. Molho

La mobilité de l'atome de chlore dans les diacides polyéthyléniques peut être mise à profit en synthèse hétérocyclique. Ainsi, l'activation thermique d'un composé du type **1** conduit à une  $\alpha$ -pyrone carboxylique.



Dans le cas des homologues triéthyléniques : **2**, ceux dans lesquels l'un des groupements R ou R<sub>1</sub> est un hydrogène se décomposent à la fusion par simple décarboxylation. Par contre, lorsque R et R<sub>1</sub> sont simultanément des groupes alkyles, le diacide n'est pas stable et se décompose avec perte d'acide chlorhydrique en donnant un système tricyclique-dilactonique du type **3**.



La structure de ces dilactones a été déduite de l'ensemble de leurs propriétés spectrales et confirmée par l'étude de leur comportement chimique. Un mécanisme, impliquant un réarrangement thermiquement permis dans les systèmes octatriéniques, est avancé.

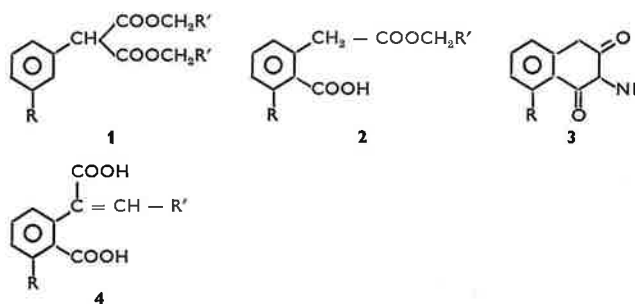
(Laboratoire de chimie du Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris)

57. Condensation aryrique de malonates de dialkyle sur le bromobenzène et l'o-bromoanisole, par Mme M. Guyot et M. D. Molho

Les malonates de dialkyle se condensent sur une benzyne en présence d'amidure de Na et conduisent à des produits différents suivant les conditions opératoires. Dans le HMPT à 55 °C, les quantités stœchiométriques de malonate et de dérivé bromé donnent **1**, **2** et **3**.

Dans le THF, suivant la température, on obtient **1** ou **3**. Par contre, dans le HMPT, si on fait réagir 2 moles de malonate pour 1 mole de dérivé bromé, on obtient **4** aux dépens de **2**.

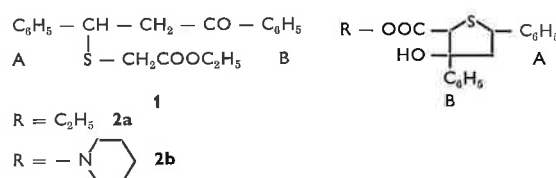
Un mécanisme expliquant la formation de ces composés sera avancé.



(Laboratoire de chimie du Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris)

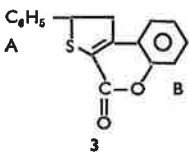
58. Action du thioglycolate d'éthyle sur la benzalacétophénone et certains de ses dérivés de substitution, par MM. A. Xicluna, J.-F. Robert, Mlle C. Guinchard et M. J. Panouse

La condensation du thioglycolate d'éthyle avec la benzalacétophénone conduit, selon le mode opératoire et la présence de pipéridine en quantité variable, à un composé de simple addition selon Michael **1**, à un dérivé du tétrahydrothiophène **2a** ou à un amide pipéridinique **2b**.



La pipéridine interviendrait uniquement dans la réaction de cyclisation proprement dite (**1** → **2**). On a étudié l'influence sur les réactions précédentes de groupements donneurs ou attracteurs d'électrons sur les noyaux A et B tels que méthyle, méthoxy, hydroxy, nitro, etc... Ainsi, les groupements donneurs par effet inductif ou mésomère en *ortho* ou *para* sur le noyau A favorisent la formation de dérivés tétrahydrothiophéniques. L'effet inverse s'observe si ces mêmes substituants sont en *ortho* ou *para* sur le noyau B.

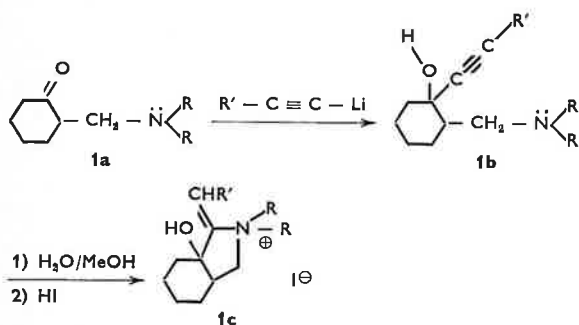
De plus la présence d'un groupement hydroxy en *ortho* sur le noyau B conduit à un composé lactonique auquel on est conduit à attribuer la formule **3**.



(Chimie pharmaceutique, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Besançon)

59. Éthynylation des bases de Mannich de la cyclohexanone, par MM. M. Duchon d'Engenières (†), M. Miocque et Mme J. Mayrargue

Les bases de Mannich de la cyclohexanone **1a** ont été éthynylées dans l'ammoniac liquide pour former des amino-alcools acétyléniques **1b**.



Les produits obtenus sont des mélanges des deux diastéréoisomères possibles et la séparation a pu en être effectuée dans quelques cas par chromatographie sur colonne.

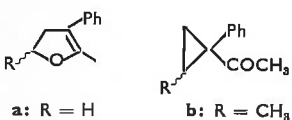
Leur structure a été étudiée par spectrographie I.R. et par R.M.N.

Mis au contact de l'eau, les composés **1b** où R = H ou C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> se cyclisent plus ou moins facilement en hydroxydes d'ammonium quaternaire isolables sous forme d'iodures **1c**.

(Chimie organique thérapeutique, Centre Universitaire de Châtenay-Malabry 92290)

60. Pyrolyse sur alumine de phényl-4 dihydro-2,3 furannes, par MM. A. Accary, Y. Infarnet et J. Huet

La pyrolyse sur alumine des méthyl-5 phényl-4 dihydro-2,3 furanne et diméthyl-2,5 phényl-4 dihydro-2,3 furanne conduit principalement à la formation de cyclopropylcétones.



Suivant la nature du groupement R, les cyclopropylcétones s'isomérisent en cétones éthyléniques et à côté des produits résultant de l'ouverture des cyclopropanes, on

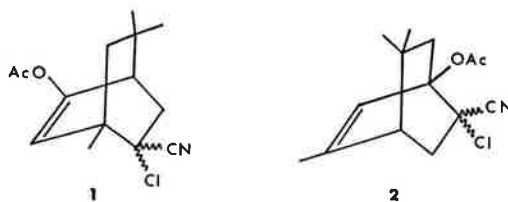
observe la formation des méthylnaphtalènes. Une étude comparée de la pyrolyse de cyclopropanes substitués a permis de préciser les étapes conduisant à la formation des naphtalènes.

(Chimie organique IV, Université Claude-Bernard, Lyon I)

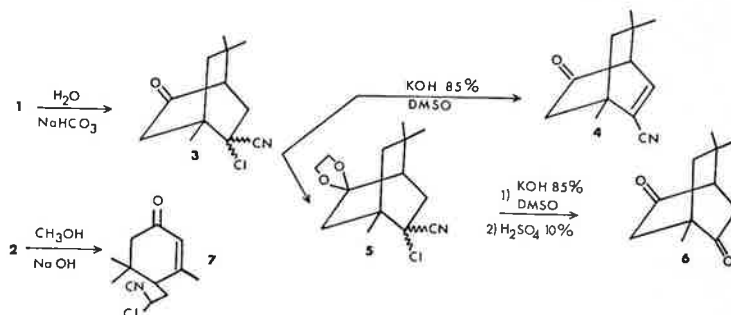
61. Synthèse et hydrolyses alcalines d' $\alpha$ -chloronitriles bicycliques: préparation de cétones  $\beta,\gamma$ -insaturées et de dicétones-1,4,

par Mlle J. Damiano, MM. S. Geribaldi, G. Torri et M. Azzaro

La réaction de Diels-Alder entre l' $\alpha$ -chloroacrylonitrile et les acétoxy-cyclohexadiènes issus de cyclohexénones conduit à deux séries d'adduits bicycliques. Par exemple, à partir de l'isophorone :



Diverses hydrolyses alcalines des composés du type **1** et **2** permettent d'isoler des composés carbonylés cycliques et bicycliques nouveaux **3**, **4**, **5**, **6** et **7**.

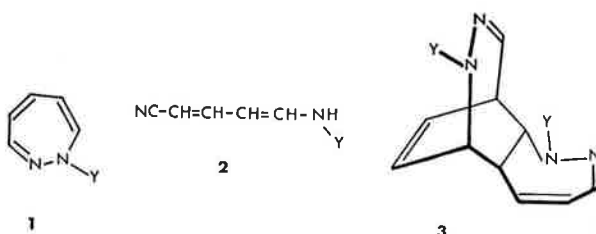


Nous avons généralisé la réaction de Diels-Alder et les hydrolyses à une série de diènes issus de cyclohexénones différemment substituées en position **3**.

(Laboratoire de chimie physique organique, Faculté des Sciences, Campus Valrose, 06034 Nice Cédex)

62. Un nouveau type de cycloadditions de Diels-Alder acido-catalysées, par Mlle B. Willig et M. J. Streith

Les diazépines-1,2 **1** conduisent par chauffage à des produits d'ouverture du type dienaminonitrile **2** qui polymérisent. La dimérisation de certaines diazépines est déclenchée par des acides de Lewis ou par l'acide formique. L'analyse structurale par R.M.N. permet d'assigner la structure *endo* **3** à ces dimères. A notre connaissance c'est là le premier exemple de réactions de Diels-Alder où le diénophile est un dérivé d'énamine. Le mécanisme de ces cycloadditions sera discuté sur des bases électroniques et quatomécaniques.



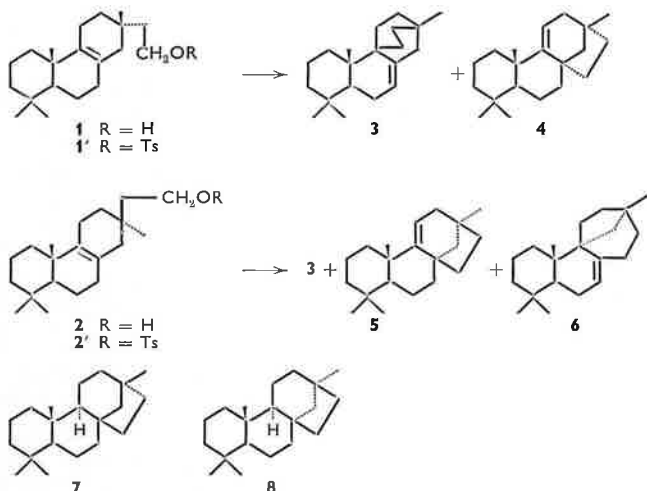
(Laboratoire de photochimie organique, L.A. 135, École Supérieure de Chimie, 68093 Mulhouse)

63. Synthèses de diterpènes tétracycliques, par MM. M. Fétizon et N. Ragoussis

L'hydroxy-16 isopimarène-8 (9) **1** et l'hydroxy-16 pimarène-8 (9) **2** sont obtenus facilement par cyclisation acidocatalysée du manool, suivie d'une hydroboration du mélange de pimaradiène-8 (9)-15 et d'isopimaradiène-8 (9)-15.

La solvolysé du tosylate **1'** dans une solution d'acétate de sodium dans l'acide acétique (0,5 M) à 100 °C conduit aux oléfines **3** et **4**. Dans les mêmes conditions le tosylate **2'** conduit aux produits **3**, **5** et **6**. La structure des oléfines **4** et **5** a été prouvée par la transformation en isohibane **7** et hibane **8** respectivement et ces derniers ont été comparés à des échantillons authentiques.

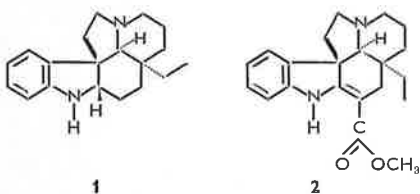
La structure des composés **3** et **6** ainsi que certains de leurs dérivés sera discutée sur la base de leurs propriétés spectrales.



(Stéréochimie, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay)

64. Alcaloïdes du groupe de l'indole. Nouvelles synthèses totales en série aspidospermidine, par M. J.-Y. Laronze, Mme J. Laronze-Fontaine, MM. J. Lévy et J. Le Men

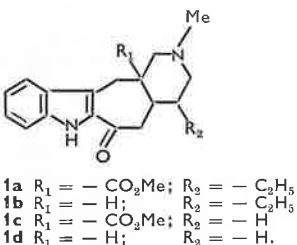
De nouvelles synthèses totales de l'aspidospermidine **1** et de la vincadifformine **2** sont présentées.



(Laboratoire de transformations et synthèse de substances naturelles, E.R.A. au C.N.R.S., n° 319, Faculté de Pharmacie, 51, rue Cognacq-Jay, 51096 Reims Cédex)

65. Synthèses totales en série ervatamine, par MM. Y. Langlois et P. Potier

Une nouvelle voie d'accès aux alcaloïdes  $\alpha$ -acyl-indoliques a été appliquée à la première synthèse totale du



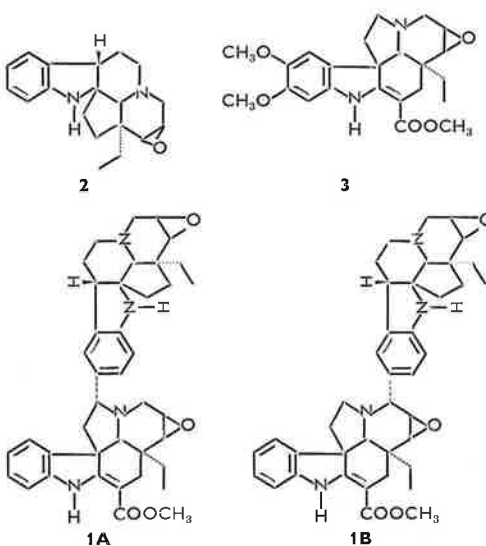
squelette de l'ervatamine **1a**, isolée récemment par Knox et Slobbe.

L'élaboration des dérivés **1b**, **1c** et **1d** sera également développée.

(Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91190 Gif-sur-Yvette)

66. Résonance magnétique nucléaire du  $^{13}C$  de produits naturels et apparentés : la structure de la criophylline, alcaloïde indolique dimère, par MM. A. Cavé \*, J. Bruneton \*, A. Ahond \*\*, A. M. Bui, H.-P. Husson \*\*, C. Kan \*\*, G. Lukacs \*\* et P. Potier \*\*

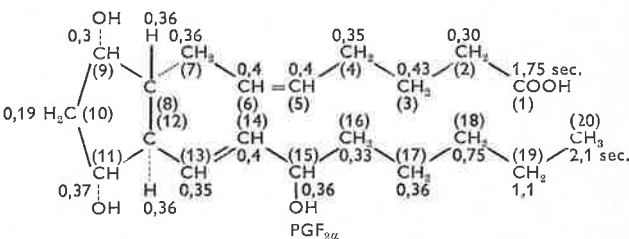
La puissance de la R.M.N. du  $^{13}C$  sera démontrée par l'établissement de la structure de la criophylline, alcaloïde indolique dimère isolé de *Crioceras dipladeniiflorus*. L'examen du spectre de R.M.N. du  $^{13}C$  de l'andrangine **2** et de l'hazuntinine **3** ainsi que l'analyse de quelques substances modèles simples ont permis d'établir la stéréochimie de tous les centres asymétriques du dimère étudié. Deux hypothèses **1a** et **1b** concernant la jonction des deux monomères constituant la criophylline seront discutées.



(\* U.E.R. Chimie Thérapeutique, Centre d'Études Pharmaceutiques de Châtenay, 92290 Châtenay-Malabry et \*\* Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette)

67. Étude du temps de relaxation spin-réseau du  $^{13}C$  le long des chaînes aliphatiques substituées. Application aux prostaglandines, par MM. C. Chachaty \*, Z. W. Wolkowski \*, F. Piriou \*\*, M. Sangare \*\* et G. Lukacs \*\*

Ce travail a été entrepris dans le but d'obtenir des informations sur la variation du  $T_1$  le long des chaînes substituées par différents groupements et d'en déduire quelques principes applicables à l'interprétation des spectres de R.M.N. du carbone-13 de molécules d'importance biologique. Lorsque ces molécules possèdent des groupements terminaux associatifs, le  $T_1$  augmente à mesure que l'on s'en éloigne. En l'absence d'association (par exemple Br,  $COOCH_3$ , phényle) le  $T_1$  passe au contraire par un minimum au milieu de la

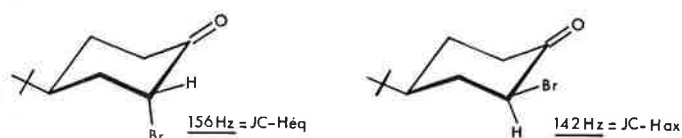


chaîne. On retrouve bien ces effets sur des molécules plus complexes telles que les prostaglandines dont l'étude des  $T_1$  doit permettre d'obtenir des informations sur leur interaction avec d'autres molécules biologiques.

(\* Service de chimie physique, B.P. n° 2, C.E.N. Saclay, 91190 Gif-sur-Yvette et \*\* Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette)

68. Influence de la conformation des cétones  $\alpha$ -halogénées sur les couplages  $^1J$   $^{13}C - H$  et les déplacements chimiques en R.M.N. du carbone 13, par MM. J. Cantacuzène \*, M. Chachaty \*\*, R. Jantzen \*, M. Tordeux \* et G. de Villardi \*

Dans les cyclohexanones  $\alpha$ -bromées de conformation connue il est possible de mettre en évidence une variation assez importante des couplages  $^1J$   $^{13}C - H$  avec la conformation : quand Br est axial, le couplage C — Hég est nettement plus grand que lorsque Br est équatorial (couplage C — Hax).



Ceci va dans le sens d'un caractère  $sp^2$  du carbone halogéné plus important dans le premier cas que dans le second et permet d'étayer l'hypothèse selon laquelle la délocalisation des électrons, par recouvrement  $\sigma-\pi$ , est favorisée quand un gros halogène  $\alpha$ -cétonique est axial (*Tetrahedron*, 1972, 28, 717). De plus les valeurs comparées des déplacements chimiques des  $^{13}C$  permettent le calcul d'incrémentes qui s'avèrent additifs quand on passe en série dihalogénée (*cis* et *trans*). La non additivité observée dans certains cas correspond à une déformation du cycle que l'on peut ainsi étudier.

(\* C.N.R.S., C.E.R.C.O.A., 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais et \*\* C.E.N. Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette)

69. Résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 : effets d'isotopie observés avec les méthanol deutériés, par M. E. Bengsch

Nous étudions les effets isotopiques sur les deux paramètres suivants :

1. Variation des constantes de couplage  $^nJ$ , liée à l'état d'hybridation des atomes impliqués.

2. Glissement isotopique  $^n\Phi_X$  ( $Y \rightarrow Y'$ )

$X$  = noyau résonant ;

( $Y \rightarrow Y'$ ) = substitution isotopique ;

$n$  = nombre des liaisons séparant  $X$  et ( $Y \rightarrow Y'$ ).

Nous utilisons les isomères isotopiques du méthanol :  $CH_3OH$ ,  $CH_2DOH$ ,  $CHD_2OH$ ,  $CD_3OH$ ,  $CH_3OD$ ,  $CD_3OD$ .

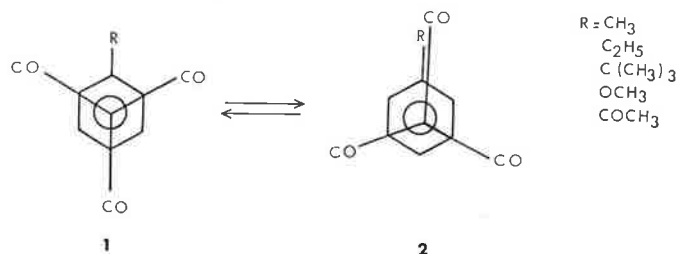
On constate que les constantes  $J$  ( $^{13}C - H$ ) et  $J$  ( $^{13}C - D$ ) diminuent en fonction de la deutériation dans le groupement méthyle. Pour  $J$  ( $^{13}C - H$ ), la première deutériation apporte l'effet maximum. Les effets ne sont pas proportionnels au nombre de substitutions.

Par contre, les glissements isotopiques dus au deutérium dans le groupement méthyle sont additifs. Nous comparons les valeurs de  $^n\Phi$  pour les combinaisons noyau-substitution isotopique suivantes :  $H$  ( $H \rightarrow D$ ),  $^{13}C$  ( $H \rightarrow D$ ),  $H$  ( $^{12}C \rightarrow ^{13}C$ ). Discussion.

(Laboratoire de chimie physique, C.N.R.S., Équipe de recherche de physicochimie isotopique, Université de Paris VI, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie)

70. Étude de la rotation du groupe  $Cr(CO)_3$  autour de la liaison Cr-arène par R.M.N.  $^{13}C$ , par Mlle C. Segard, M. B. Roques, Mme S. Combrisson \* et M. F. Wehrli \*\*

Les dérivés monosubstitués du benzènechrometricarbonyle peuvent exister sous deux formes en échange rapide :



La R.M.N.  $^{13}C$  permet une meilleure étude de cet équilibre conformationnel que la R.M.N.  $^1H$  en raison d'une meilleure séparation des signaux et de l'influence prépondérante des indices de liaison et des densités de charge sur la valeur des déplacements chimiques des  $^{13}C$ .

Une étude en variation de température a permis de classer ces dérivés en deux groupes : les uns préférant la conformation **1** à basse température (R électro attracteur) et les autres la conformation **2** (R électro donneur et peu encombrant). D'après les résultats obtenus nous avons calculé les paramètres thermodynamiques de l'équilibre ; les valeurs de ces derniers sont discutées en termes d'effets électroniques et stériques.

La R.M.N.  $^{13}C$  permet d'autre part d'explorer de façon très précise la transmission des effets électroniques dans les liaisons C — C et C — Cr et de proposer une explication au démasquage observé en R.M.N.  $^1H$  pour les protons éclipsés par les groupements CO du trépied  $Cr(CO)_3$ .

(École Polytechnique, Département de chimie, 17, rue Descartes, 75005 Paris ; \* École de Physique et Chimie, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris et \*\* Varian A.G., Steinhauserstrasse, C.H.-6300 Zug, Suisse)

71. Mise en évidence par R.M.N. d'un échange d'halogène dans les intermédiaires réactionnels de Vilsmeier-Haack,

par MM. G. J. Martin, S. Poignant, G. Ricolleau et N. Nault

Des valeurs de barrières anormalement faibles pour être attribuées à un processus de rotation empêchée dans les complexes  $(CH_3)_2NCHCl^+Cl^-$ ,  $(CH_3)_2NCHCl^+OPOCl_2^-$ ,  $(CH_3)_2NCHBr^+OPOBr_2^-$ ,  $(CH_3)_2NC(CH_3)Cl^+Cl^-$ ,  $(CH_3)_2NC(\phi)Cl^+Cl^-$ , ... nous ont conduit à envisager la possibilité d'existence d'un échange d'halogène responsable du phénomène. Un échange entre Br et Cl a pu être mis en évidence dans un mélange des complexes  $(CH_3)_2NCHCl^+OPOCl_2^-$  et  $(CH_3)_2NCHBr^+OPOBr_2^-$  grâce à la coalescence en R.M.N. des signaux CH différemment déplacés dans chaque espèce. Les paramètres cinétiques sont calculés et discutés.

Une variation des durées de vie  $\tau$  avec la concentration en complexe a été observée pour chaque espèce en solution dans  $CH_2Cl_2$  puis  $CH_3CN$ . De plus la différence de comportement dans un solvant chloré et un solvant non chloré nous a amené à discuter le rôle de celui-ci.

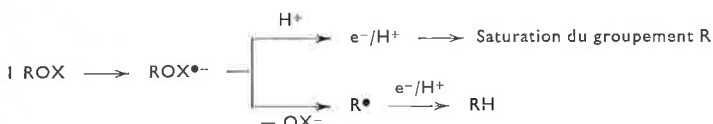
Des hypothèses sont avancées quant au mécanisme réactionnel. Parallèlement, une discussion est ouverte sur la possibilité d'existence de différentes espèces de

paires d'ions ou agrégats plus ou moins favorisés en fonction de la concentration. Ces différentes espèces ont pu être observées grâce à un appareil R.M.N. 100 MHz sur des solutions fortement diluées.

(Chimie organique physique, E.R.A. 315, Faculté des Sciences de Nantes, 38, boulevard Michelet, 44 Nantes)

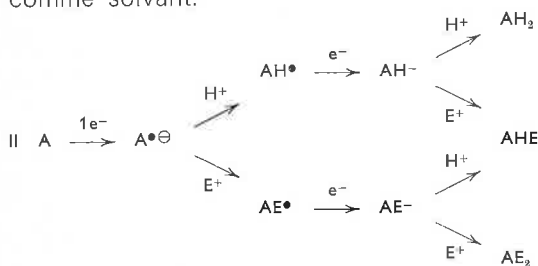
72. *Électrochimie organique : possibilités de synthèse en solvants de faible acidité,*  
par M. J. Simonet

La formation sur électrode métallique de nucléophiles organiques (radicaux anions, anions, dianions) lentement protonés, rend possible certaines réactions organiques. Au nombre de celles-ci, citons la réaction de coupure cathodique d'une liaison carbone-oxygène pour les alcools et les éthers



X = H, ou groupement alcoylé.

et aussi les réactions de substitution nucléophiles intramoléculaires (électroréduction de dérivés éthyléniques  $\alpha$ -gemdihalogénés conduisant à des cyclopropènes) ou intermoléculaires quand un électrophile  $\text{E}^+$  est utilisé, au moins partiellement, comme solvant.

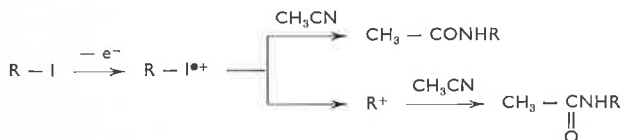


Ainsi, les mélanges D.M.F.-halogénures d'alcoyle, D.M.F.-anhydride acétique ou D.M.F.-chlorure d'acétyle rendent possible l'alcoylation ou l'acylation électrochimique d'anions dérivés de cétones, d'imines, d'hétérocycles azotés, d'halogénures de sulfonyle, etc...

(Laboratoire d'électrochimie organique, U.E.R. Sciences Exactes et Naturelles, Université de Clermont-Ferrand)

73. *Comparaison entre l'oxydation électrochimique d'iodures d'alkyle et les réactions de solvolyses,*  
par M. A. Laurent, Mme E. Laurent et M. R. Tardivel

Nous avons étudié l'oxydation électrochimique des iodures d'alkyles en solution dans l'acétonitrile



Après hydrolyse, on isole des N-alkylacétamides. Nous montrons que, selon la nature du radical-cation  $\text{R-I}^{\bullet+}$ , la réaction peut évoluer de plusieurs façons : soit par intervention directe d'un nucléophile ( $\text{CH}_3\text{CN}$  ou participation d'un groupe voisin), soit par décomposition du radical-cation en carbocation  $\text{R}^+$ .

(Laboratoire de chimie organique III, Faculté des Sciences, 69621 Villeurbanne)

74. *Oxydations d'anions benzoates par le persulfate d'ammonium : application à diverses additions oxydantes sur les oléfines,*  
par MM. M. Julia et D. Mansuy

Les radicaux benzoyloxy, formés par réduction du peroxyde de benzoyle par un sel cuivreux, donnent des réactions d'additions oxydantes sur les oléfines. Les inconvénients inhérents à la préparation et à l'utilisation des peroxydes d'acyle nous ont fait rechercher d'autres méthodes de création du radical benzoyloxy. On exposera les résultats obtenus en créant les radicaux aryloxy par oxydation des anions benzoates correspondants, en présence de diverses oléfines. L'oxydant utilisé est le persulfate d'ammonium, en milieu aqueux et en présence d'une quantité catalytique de sels de cuivre.

(Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris)

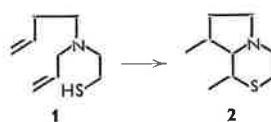
75. *Réactivité radicalaire des aminothiols éthyléniques : synthèse de systèmes bicycliques azotés et soufrés,*  
par MM. M.-P. Crozet et J.-M. Surzur

Il a été montré précédemment (1) que les N-allyl amino-2 éthanethiols-1 conduisent, par photolyse dans le cyclohexane à l'ébullition à des thiazolidines qui sont obtenues avec des rendements élevés.

Nous montrons sur différents exemples, en étudiant l'influence des conditions expérimentales, que deux possibilités sont en réalité offertes au radical thiyle : arrachement d'hydrogène intramoléculaire menant à la formation de thiazolidines ;

addition intramoléculaire sur la double liaison éthylénique conduisant aux tétrahydrothiazines-1,4 et hexahydrothiazépines-1,4.

Lorsque le substituant de l'azote est un groupement butényle **1** on peut obtenir comme produit majoritaire la tétrahydrothiazine **2** dont la formation est interprétée comme le résultat d'une réaction de bicyclisation radicalaire faisant intervenir les deux réactions précédentes.

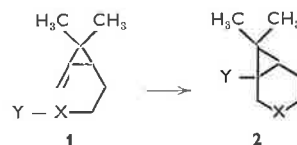


(1) J.-M. Surzur et M. P. Crozet, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1969, 268 (C), 2109.

(Structure et réactivité en série hétérocyclique, associé au C.N.R.S. Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13013 Marseille)

76. *Synthèse de composés hétéro-3 bicyclo[4.1.0]heptanes par cyclisation radicalaire,*  
par MM. J.-M. Surzur et J.-L. Stein

Les composés **1** de type méthylène cyclopropane fonctionnalisés en  $\beta$  du cyclopropane peuvent conduire, par addition intramoléculaire du radical correspondant, aux hétéro-3 bicyclo[4.1.0]heptanes **2** ( $\text{X} = \text{RN}$ ,  $\text{Y} = \text{Cl}$  et  $\text{X} = \text{S}$ ,  $\text{Y} = \text{H}$ ).



Les rendements sont élevés et on peut observer une très grande régiosélectivité vers la formation des composés **2** (cycle à 6 chaînons). Cette observation sera

discutée en fonction des résultats obtenus en série pentène-4 yle linéaire où la régiosélectivité est inverse (cycle à 5 chaînons).

(Laboratoire de chimie organique B, associé au C.N.R.S. n° 126, Université de Provence, 13013 Marseille)

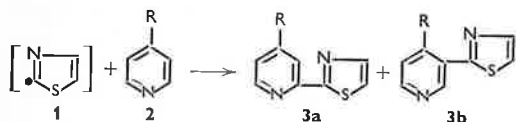
77. Stéréochimie de réaction de substitution homolytique,  
par MM. M. Gruselle et D. Lefort

La décarboxylation des peracides norbornane-carboxylique-2 *exo* et *endo* d'une part, apobornane-carboxylique-2 *exo* et *endo* d'autre part, conduit par un processus radicalaire en chaîne, au même mélange d'alcools stéréoisomères (norbornanols-2 et apobornanols-2). Quel que soit le peracide stéréoisomère de départ, l'entrée *exo* est toujours nettement favorisée (95/5 et 70/30 respectivement pour les composés norbornanonique et apobornanique). La stéréosélectivité observée pour cette réaction de substitution homolytique sera discutée.

(Groupe de Recherche n° 12, C.N.R.S., 2, rue Henri-Dunant, 94 Thiais)

78. Étude dans la série des radicaux hétérocycliques : action des radicaux thiazolyl-2 en série pyridinique, par MM. G. Vernin, M. Lebreton, H. J. M. Dou et J. Metzger

Les radicaux thiazolyl-2 **1** libérés par décomposition thermique de l' amino-2 thiazole, en présence de nitrite d'alkyle, se substituent homolytiquement sur les substrats pyridiniques **2** pour conduire à des thiazolyl-pyridines isomères **3a** et **3b** dans des proportions sensiblement identiques à celles obtenues avec les radicaux phényle. Par contre, les réactivités relatives au benzène de ces substrats révèlent plus clairement qu'en série aromatique le caractère électrophile de ces radicaux :



Exemples :

	Pyridine PhH K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Pyridine PhH K <sub>2</sub> Th-2
R(-4) = Me	3	0,68
= C≡N	8	0,4
= COMe	6	0,275
R(-2) = R(-6) = Me	2,3	7,5
R(-2) = R(-4) = R(-6) = Me	3,15	6,7
R(-3) = R(-5) = Me	11	5,3
Méthyl-4 Pyr N → O	45	23

a: Ces valeurs sont dans tous les cas, supérieures à celles obtenues lorsque l'on utilise le peroxyde de benzoyle comme source de radicaux phényle.

Cette réaction constitue en outre une méthode originale de synthèse de thiazolylpyridines dont l'identification a été réalisée par couplage C.P.V./S.M. D'autre part, l'utilisation d'un milieu acide dans lequel les molécules de pyridines sont protonées, n'a pas permis d'accroître la réactivité des substrats pyridiniques, contrairement à ce que l'on observe avec d'autres sources de radicaux tels que les peroxydes. Une répulsion entre le précurseur électrophile du radical et la pyridine protonée semble en être la raison.

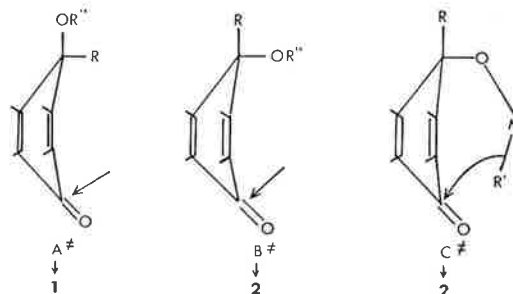
(Laboratoire de chimie organique A, associé au C.N.R.S. n° 126, Université de Provence, 13013 Marseille)

79. Stéréochimie de l'addition des organométalliques sur l'antraquinone,  
par Mme F. Fournier, Mlle M. Montebruno et M. J.-P. Battioni

L'addition des organométalliques et des hydrures à l'antraquinone, aux monoquinols intermédiaires et à

leurs éthers, conduit à la formation de deux types d'adduits : *cis* **1** et *trans* **2**.

Les résultats stéréochimiques sont interprétés à partir des trois états de transition A<sup>‡</sup>, B<sup>‡</sup>, C<sup>‡</sup>, impliquant une attaque axiale :



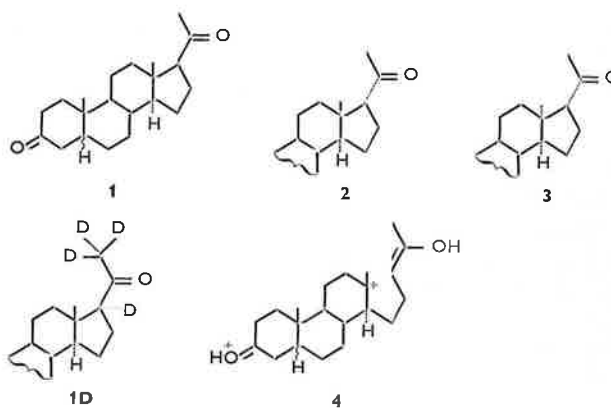
(Laboratoire de recherches de chimie organique, E.R.A. 390, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris)

80. Réactions en milieux hyperacides : isomérisation de cétones par l'intermédiaire d'ions carbénium en série stéroïde,

par M. J. C. Jacquesy, Mme R. Jacquesy, MM. J. F. Patoiseau et S. Moreau

Le traitement de la prégnane dione-3, **20 1** par le système HF — SbF<sub>5</sub> ou HSO<sub>3</sub>F — SbF<sub>5</sub> conduit à un mélange des 3 cétones **1**, **2** et **3** en équilibre. La réaction effectuée sur **1D**, deutérié en 17 et 21, montre qu'il n'y a aucun échange avec le milieu ce qui exclut la formation intermédiaire des énols correspondants.

Le mécanisme proposé fait intervenir une rupture en β du carbonyle conduisant à l'ion ouvert **4** à partir duquel peuvent se former les 3 cétones observées.



(Laboratoire de chimie XII, 40, avenue du Recteur-Pineau, U.E.R. des Sciences Fondamentales et Appliquées, 86022 Poitiers)

81. Stéréochimie de condensation du benzaldéhyde et d'α-chloroesters ou d'α-chlorocétones en milieu basique,

par Mlle G. Kyriakakou, Mmes M. C. Roux-Schmitt et J. Seyden-Penne

L'influence de l'environnement externe sur la stéréosélectivité de la condensation du benzaldéhyde et des α-chloroesters **1** ou α-chlorocétones **2** en milieu basique dépend de la nature de **1** ou de **2**.



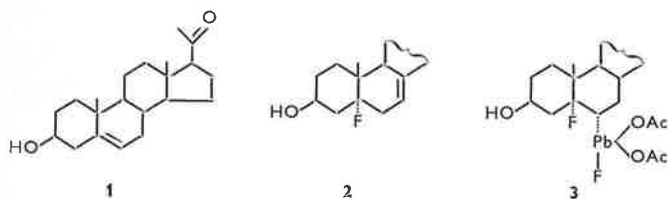
Avec les α-chloracétates ou chloropropionates (**1**, R = H, CH<sub>3</sub>) on n'observe ni effet de cation (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) ni effet de solvant (éther, THF, HMPT). Avec les phényl-chloracétates (**1**, R = Ph), le cation associé à la base influe sur la stéréosélectivité. Dans le cas





86. *Mise en évidence d'un dérivé du plomb (IV) lors de la fluoration d'une double liaison par  $PbF_2(OAc)_2$ , par MM. M. Ephritikhine et J. Levisalles*

La réaction de  $PbF_2(OAc)_2$  ou du mélange  $Pb(OAc)_4$ , 4 HF sur la prégnénolone **1** conduit à l'alcool insaturé **2**. Lors de cette réaction, nous avons isolé le composé **3**. Nous l'avons caractérisé et fait réagir avec des électrophiles :  $H^+$ ,  $D^+$ , brome, iodure de méthyle. Le composé **3** est l'intermédiaire généralement invoqué dans le mécanisme de la réaction des sels de Pb (IV) avec les oléfines.



(Laboratoire de chimie organique, Université de Paris VI)

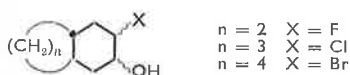
87. *Influence des porphyrines sur la déhydrosulfuration du thiophène, par M. R. Kieffer*

L'étude de la déhydrosulfuration du thiophène en présence de différents porphyrines, sur un catalyseur à base de molybdène-cobalt a été réalisée dans un microréacteur pulsé couplé à un appareil de chromatographie en phase gazeuse. Une diminution du taux de désulfuration de plus de 40 % a été observée après traitement du catalyseur par la protoporphyrine.

(Laboratoire de chimie organique appliquée, Institut de Chimie, 67000 Strasbourg)

88. *Relations structure-réactivité dans l'hydrolyse alcaline d'halohydrines cycliques, par M. A. Aumelas, Mme E. Casadevall et M. C. Largeau*

Dans ce travail nous avons étudié l'hydrolyse alcaline d'halohydrines bicycliques à jonction *trans* du type suivant :



Nous avons tout d'abord vérifié que la déformation du cyclohexane, en série octanique et nonanique, n'entraînait pas de modification au niveau du mécanisme et des produits formés. Ainsi, la réaction s'effectue suivant le processus classique avec formation rapide et équilibrée d'un ion halogéno-alcoolate intermédiaire, puis passage aux produits dans une étape lente. Pour les isomères *trans*, la participation de l'ion alcoolate au départ de  $X^-$ , conduit à la formation exclusive d'époxyde. Par contre, les isomères *cis* se transforment en cétone, avec assistance d'un hydrure  $\alpha$  au départ de  $X^-$ .

Les différences de réactivité entre ces halohydrines bicycliques seront discutées en fonction de la déformation du cyclohexane. L'influence de la nature de l'halogène sur la vitesse sera également examinée.

(Laboratoire de chimie organique physique, associé au C.N.R.S. 161, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)

89. *Mécanisme d'énolisation des cétones cycliques  $\alpha$ -halogénées en milieu acide. Influence de la nature et de la configuration de l'halogène sur les deux étapes de l'énolisation, par M. P. Metzger et Mme E. Casadevall*

Le mécanisme de l'énolisation des cétones en milieu acide implique deux étapes. La première est la protonation rapide et équilibrée du carbonyle, la seconde, qui détermine la vitesse, correspond à la coupure d'une liaison C — H en  $\alpha$  du C = O.

$$k_{\text{expérimental}} = K_{H^+} \times k_{\text{coupure}}$$

La présence d'un substituant en  $\alpha$  peut intervenir au niveau de chacune de ces deux étapes :

1. En modifiant la basicité de la cétone et donc la constante d'équilibre de protonation  $K_{H^+}$ .
2. En modifiant l'acidité du proton en  $\alpha$  et par là la vitesse de coupure de la liaison  $C_{\alpha}H$  ( $k_{\text{coupure}}$ ).

Nous avons déterminé d'une part, la basicité de la décalone-2 *trans* et des halogéno-1 et halogéno-3 décalones-2 *trans* (X = Br, Cl, F axial et équatorial) et d'autre part, les constantes de vitesse expérimentales d'énolisation ( $k_{\text{expérimental}}$ ) de ces mêmes cétones. Ceci nous a permis d'accéder à l'influence de l'halogène au niveau des deux étapes de la réaction d'énolisation. Les résultats ainsi obtenus seront discutés.

(Chimie organique physique, L.A. n° 161, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)

90. *Comportement comparé des acides perchlorique et fluoborique dans des mélanges d'acide et d'anhydride acétique, par Mme A. M. Avedikian*

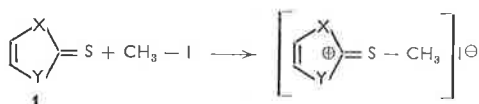
L'addition d'anhydride acétique à une solution d'un acide protonique fort dans l'acide acétique modifie l'activité catalytique de cet acide, dans le milieu. On choisit comme réaction-test, la racémisation de l'acétate d'isobornyle; cette réaction est catalysée par l'acide perchlorique,  $HClO_4$  et par l'acide fluoborique,  $HFb_4$ . A concentration en acide protonique constante, on constate que la vitesse de la réaction dépend de la quantité d'anhydride acétique ajouté au solvant. (On se limite dans cet exposé à des concentrations inférieures à 7 % en  $Ac_2O$ ).

Lorsque l'acide catalyseur est l'acide perchlorique, l'addition d'anhydride acétique augmente la vitesse de racémisation. La formation de perchlorate d'acétyle fournit une explication à ce phénomène. Si l'acide protonique utilisé est l'acide fluoborique, la vitesse de racémisation décroît tandis que la concentration en anhydride acétique augmente. Ce fait est expliqué par la décomposition équilibrée de l'acide de départ en trifluorure de bore et en acide fluorhydrique, ces deux derniers catalyseurs étant des catalyseurs moins efficaces que l'acide fluoborique dans l'acide acétique.

(Chimie organique biologique, Clermont-Ferrand)

91. *Environnement électronique et nucléophilie du groupement C = S en série hétérocyclique, par MM. M. Arbelot, R. Gallo, M. Chanon et J. Metzger*

L'incidence de l'environnement électronique sur la réactivité nucléophile du groupement thiocarbonyle se manifeste dans l'évolution des constantes cinétiques déterminées par conductimétrie pour divers hétérocycles **1** dans la réaction :



Pour la population étudiée les constantes cinétiques couvrent un domaine de trois ordres de grandeur. Les paramètres directeurs de la réactivité de cet ensemble sont dégagés.

(Laboratoire de chimie organique A, Université de Provence, Traverse de la Barasse, 13013 Marseille)

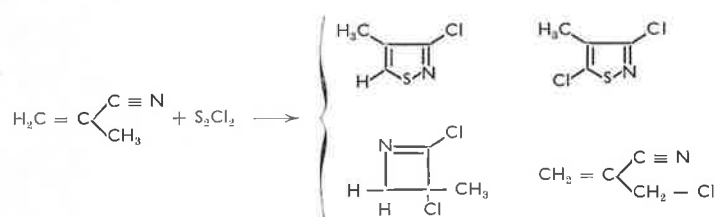
92. Réactivité des ions dithiolylium-1,2; cas particulier des dérivés disubstitués en 3 et 5, par MM. S. Coen, J.-C. Poite et J.-P. Roggero

L'action de l'ammoniac ou de l'hydrazine sur les dialkyl-3,5 dithiolylium-1,2 conduit respectivement aux dialkyl-3,5 isothiazoles ou aux dialkyl-3,5 pyrazoles. Le mécanisme de l'attaque de la base est précisé et on met en évidence des réactions secondaires dont la nature et l'importance dépendent des substituants des positions 3 et 5 du cycle dithiolylium.

(Centre Universitaire d'Avignon, Faculté des Sciences, 33, rue Louis-Pasteur, 84000 Avignon)

93. Synthèse de chloro isothiazoles à partir de nitrile  $\alpha,\beta$ -éthylénique, par M. A. Perichaud, Mmes C. Bardon\* et L. Perichaud\*, MM. J. C. Poite et R. Phan Tan Luu \*

L'action du chlorure de soufre sur le méthacrylonitrile conduit à une série de composés tels que : le chloro-3 méthyl-4 isothiazole, le dichloro-3,5 méthyl-4 isothiazole, l' $\alpha$ -(chlorométhyl) acrylonitrile et la dichloro-2,3 méthyl-3 azétine-1.



La méthode du simplex que nous exposons permet d'optimiser, en fonction des paramètres de l'expérience, la sélectivité de la réaction vers la formation de chacun des dérivés identifiés. On établit que le dichloro-3,5 méthyl-4 isothiazole provient, au moins en partie, de l'action du chlorure de soufre sur le chloro-3 méthyl-4 isothiazole. Le rôle de la pyridine est étudié. Nous proposons un mécanisme réactionnel.

(Centre Universitaire, Faculté des Sciences, 33, rue Louis-Pasteur, 84000 Avignon, \* Centre de calcul Saint-Jérôme, Université de Provence, rue Henri-Poincaré, 13013 Marseille)

94. Polymérisation stéréosélective du *t*-butylthiirane, par MM. A. Deffieux, P. Dumas, N. Spassky et P. Sigwalt

La polymérisation du *t*-butylthiirane racémique par le système d'amorçage chiral issu de la réaction du diéthylzinc avec le diméthyl-3,3 butane diol-1,2 permet d'obtenir un polymère optiquement actif par incorporation préférentielle de l'un des énantiomères. Le monomère résiduel non consommé, d'autre part, s'enrichit en l'énantiomère de signe opposé. Un taux de stéréosélection (*r*) égal à 2,8, qui définit le choix préférentiel de l'amorceur vis-à-vis de l'un des énantiomères durant toute la polymérisation a pu être obtenu. Ce type de réaction correspond à un véritable dédoublement du monomère racémique. Le polymère obtenu peut être séparé en deux fractions,

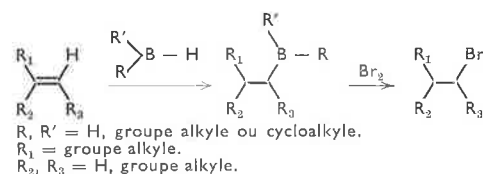
l'une correspondant à de l'homopolymère optiquement actif (poly R), l'autre constituée par du racémate (poly R + poly S). Ces deux fractions ont des propriétés physiques différentes. On peut ainsi considérer que la stéréosélection résulte d'une répartition déséquilibrée de sites stéréospécifiques du type R et du type S sur lesquels il y a homopropagation de chacun des énantiomères. La stéréospécificité des sites est confirmée par l'absence pratiquement totale d'hétéropropagation comme le montrent les spectres de R.M.N. du carbone 13.

L'emploi d'autres systèmes stéréosélectifs comme ceux dérivant de la réaction du diéthylzinc avec des alcools chiraux primaires ou secondaires confirment les résultats précédents. Toutefois les taux de stéréosélection obtenus sont plus faibles et ne dépassent pas 1,6.

(Laboratoire de chimie macromoléculaire, associé au C.N.R.S., Tour 44, 1<sup>er</sup> étage, 11, quai Saint-Bernard, 75005 Paris)

95. Étude des réactions couplées d'hydroboration et de bromation sur les microstructures polybutadiéniques et polyisopréniques, par MM. C. Pinazzi, D. Derouet et J.-C. Brosse

La bromation d'un alcène par l'intermédiaire d'une réaction d'hydroboration conduit à la formation d'un bromure d'alkyle dans lequel l'atome de brome se trouve placé en position anti-Markownikoff, selon le schéma réactionnel suivant :



Ce type de réaction couplée d'hydroboration et de bromation sur les polymères insaturés tels que les polybutadiènes-1,2 et -1,4 ou les polyisoprènes-1,4 et -3,4, peut provoquer des modifications importantes au niveau de la structure de la chaîne macromoléculaire. L'utilisation des molécules modèles des polymères précités (octène-4; éthyl-3 pentène-1; méthyl-4 octène-4; éthyl-3 méthyl-2 pentène-1) a permis de définir les différents composés susceptibles de se former par une telle réaction et de déterminer la réactivité relative de chaque microstructure. Cette étude a permis de mettre en évidence que la vitesse d'addition du brome sur les doubles liaisons carbone-carbone est plus élevée que la vitesse de rupture des liaisons carbone-bore.

(Laboratoire de chimie organique macromoléculaire, Faculté des Sciences du Mans)

96. Polymères à extrémités fonctionnelles, par MM. C. P. Pinazzi, G. Lescuyer, J. C. Rabadeux et A. Pleurdeau

Deux types de réactions de modification chimique des polymères sont envisagés : fixation de groupements fonctionnels aux extrémités de polyalcadiènes et de polystyrène d'une part, et le long de la chaîne polyalcadiénique d'autre part. La désactivation carbanionique d'un polybutadiène ou d'un polyisoprène vivant, préparé par processus anionique, par action du phosgène conduit à des polyalcadiènes  $\omega$ -mono et  $\alpha,\omega$ -dichlorure d'acide. De la même façon, la désactivation directe par l'oxyde d'éthylène suivie d'une hydrolyse donne, dans le cas du polystyrène, des polymères  $\omega$ -mono et  $\alpha,\omega$ -dihydroxylés. Ceux-ci soumis à

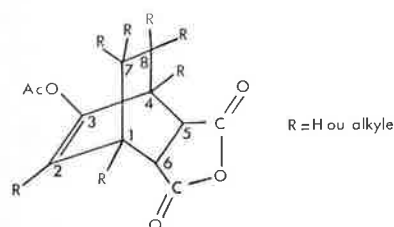
l'action d'anhydrides d'acryloyle et méthacryloyle conduisent à des polymères à extrémités acrylate et méthacrylate. Une réaction homologue, réalisée sur des polymères dont chaque motif unitaire possède une fonction hydroxyle et utilisant des chlorures d'acide insaturés comme réactifs, permet la fixation de groupements acrylate et méthacrylate le long de la chaîne macromoléculaire. Les polymères considérés dans ce dernier cas sont, soit des polyalcadiènes préalablement modifiés par une réaction couplée d'hydroboration-oxydation, soit l'alcool polyvinylique.

(Laboratoire de chimie et physicochimie organique et macromoléculaire, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., Centre Universitaire du Mans, route de Laval, 72000 Le Mans)

97. Étude en spectrométrie de masse d'une série d'anhydride du type acétoxy-3 bicyclo[2.2.2]octène-2 dicarboxylique-5,6,

par MM. J. Cassan, S. Geribaldi, G. Torri et M. Azzaro

Dans toute la série de composés étudiés possédant la structure suivante



la dégradation est orientée par la fonction acétate d'énol plutôt que par la fonction anhydride d'acide. Le pic de base à  $m/e = 43$  et l'élimination de cétène sont les caractéristiques dominantes de ces spectres.

La dégradation de la fonction anhydride d'acide s'effectue soit par un mécanisme d'élimination du type retro Diels-Alder d'une molécule d'anhydride maléique, soit par perte de  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ .

Si nous retrouvons pour cette série la décomposition classique des systèmes bicycliques, la présence de substituants favorise l'un ou l'autre des mécanismes de retro Diels-Alder possibles, soit l'élimination d'une oléfine (substitution en 7 et 8), soit l'élimination d'anhydride maléique (substitution en 1 et 4).

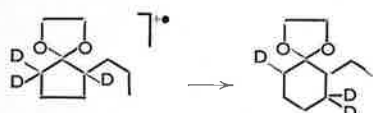
(Laboratoire de chimie physique organique, Faculté des Sciences, Campus Valrose, 06034 Nice Cédex)

98. Un exemple d'agrandissement de cycle sous impact électronique,

par MM. H. E. Audier, M. Fetizon et J. C. Tabet \*

La fragmentation des éthylène cétales de cyclopentanone et cyclohexanone est bien connue. Lorsque ces composés dérivent de cétones substituées, la formation des différents fragments peut être interprétée selon les mécanismes classiques, néanmoins l'existence de certains ions reste obscure.

Dans le but de déterminer l'origine de ces ions, des éthylène cétales ont été préparés à partir de cétones différemment deutériées. Ainsi, un nouveau mécanisme de fragmentation a été mis en évidence; en effet, l'ion moléculaire, avant de se fragmenter, se réarrange :



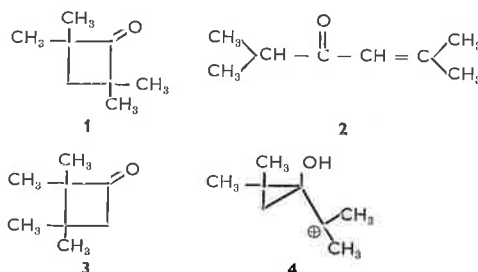
pour conduire à des ions  $m/e$  99, 100 et 129. Le réarrangement est prédominant à basse tension. Ce mécanisme permet même d'expliquer les spectres de masse d'éthylène cétales complexes (ex. dioxolane du jasmonate de méthyle). Enfin il semble plus général et s'applique aux cétones cycliques.

(Stéréochimie, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay)

99. Réactivité de cyclobutanones substituées en milieu acide fort,

par Mme F. Bourelle-Wargnier

Sous l'action prolongée de l'acide trifluoroacétique, la cyclobutanone tétrasubstituée  $\alpha, \alpha'$  **1** se transforme partiellement en cétone éthylénique **2**; cette réaction devient quantitative par addition de faibles quantités d'acide sulfurique.



La cétone dissymétrique **3**, préparée par cycloaddition directe du diméthylcétène sur l'isobutylène, et mise en présence d'acide trifluoroacétique, conduit rapidement au composé **2**.

La réaction **1**  $\rightarrow$  **2** semble pouvoir être expliquée par une suite de transpositions de Wagner-Meerwein faisant intervenir un ion intermédiaire du type cyclopropanol-1 carbénium **4**. Le comportement en milieu trifluoroacétique de cet ion **4** préparé indépendamment, constitue un argument en faveur du mécanisme proposé.

(Laboratoire de chimie organique, Faculté des Sciences de Reims)

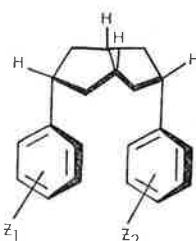
100. Synthèse et réactivité du diphényl-3,7 bicyclo[3.3.0]octane,

par MM. D. Gardette et J. Lhomme

De nombreux processus mettent en jeu des associations entre molécules non liées de manière covalente.

Pour aborder de tels problèmes, nous avons été amenés à synthétiser des systèmes rigides permettant de fixer dans la géométrie requise les molécules capables d'interagir.

Nous décrivons la synthèse du *cis* bicyclo[3.3.0]octane réalisé en tant que système susceptible de porter deux noyaux aromatiques dans des plans parallèles à distance de contact. Nous discuterons les effets transannulaires observés dans le cas modèle le plus simple, où les substituants aromatiques sont des noyaux benzéniques.

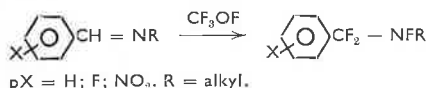


(Chimie des Substances Naturelles, Clermont-Ferrand)

101. Synthèses de *N*-fluoramines et de *N*-fluoramides à partir de  $CF_3OF$ ,  $ClO_3F$  et  $F_2$ , par MM. J. Cantacuzène \*\*, C. Michaud \*, F. Dudragne \*, J. Leroy \*\* et J.-C. Adenis \*

Les trois réactifs sont utilisés sur divers substrats afin d'obtenir des liaisons azote fluor.

1.  $CF_3OF$  : Nouvelle réaction sur  $\text{>C}=\text{N}$ . Ce dérivé réagit sur les bases de Schiff pour donner des  $\alpha,\alpha$ -difluorofluoramines secondaires avec de bons rendements.



Les conditions de la réaction seront discutées. Une étude R.M.N.  $^{19}F$  sera présentée. Une analyse comparative de la forme des raies conduit au  $\Delta G^\ddagger$  pour l'inversion de l'azote.

Des dérivés N,N-difluorés nitrés aromatiques peuvent être détectés après réaction avec  $CF_3OF$ .

2.  $FCIO_3$  : La synthèse de 12 dérivés N-fluorés sera présentée (9 d'entre eux sont nouveaux).

3.  $F_2$  : 20 N,N-difluoramines nitrées aromatiques (10 sont nouvelles).

10 N-alkyl N-fluoramines nitrées aromatiques (nouvelle « classe » de produits) et

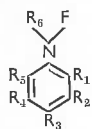
3 N,N-difluoro-benzamides nitrées (nouvelle « classe » de dérivés) ont été synthétisés par une méthode connue.

(\* C.E.A.-Établissement T, B.P. n° 7, 93270 Sevrans  
\*\* C.E.R.C.O.A., C.N.R.S., 94320 Thiais)

102. Propriétés des *N*-fluoramines nitrées aromatiques,

par MM. C. Michaud \*, F. Dudragne \*, J.-C. Adenis \*, G. Richoux \*, P. Batail \*\* et J. Leroy \*\*\*

Nous présentons des études R.M.N. (du proton et de  $^{19}F$ ) et RX effectués sur 30 N-fluoramines nitrées aromatiques de formule générale :



1. R.M.N.  $^{19}F$  : quand  $R_1 = R_3 = R_5 = NO_2, R_4 = H$  et  $R_6 = F$ , le déplacement chimique de  $NF_2$  n'est pas fonction de  $R_2$  (avec  $R_2 = H, CH_3, Cl, OCH_3, OC_2H_5, CF_3, NO_2$ ).

quand  $R_1 = R_3 = NO_2, R_2 = R_4 = H$  et  $R_6 = F$ , le déplacement chimique de  $NF_2$  est fonction de  $R_5$  (avec  $R_5 = H, Br, F, Cl, NO_2$ ).

quand  $R_1 = R_3 = R_5 = NO_2$  et  $R_2 = R_4 = H$ , nous observons une grande variation du déplacement chimique de  $NF_2$ , en fonction de  $R_6$ .

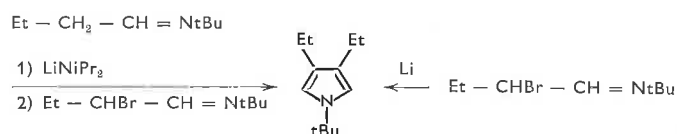
2. R.M.N. du proton : Des couplages longue distance  $J_{HCCNF}^2$  sont observés sur 15 dérivés. Les constantes sont faibles ( $\sim 1,3$  Hz). Ces couplages ont été mis en évidence par irradiation de l'azote et du fluor.

3. RX : Nous avons obtenu les dimensions de maille et le groupe d'espace de trois composés.

(\* C.E.A.-Établissement T, B.P. n° 7, 93270 Sevrans. \*\* C.E.R.C.O.A., C.N.R.S., 94320 Thiais. \*\*\* Laboratoire Pr D. Granjean, Faculté des Sciences, Rennes)

103. Action des métaux et des organométalliques sur les  $\alpha$ -bromo-aldimines. Voie d'accès aux pyrroles, par M. P. Duhamel, Mme L. Duhamel et J.-Y. Valnot

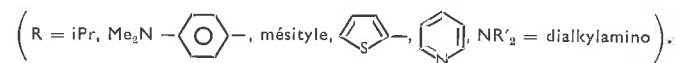
Les aldimines  $\alpha$ -halogénées  $R-CHX-CH=NR'$ , traitées par Mg, Li,  $RMgX$  conduisent à un mélange de pyrroles 1,2,4- et 1,3,4-trisubstitués, dont les proportions dépendent de la nature du métal, du solvant, et des substituants  $R'$  et X. La formation intermédiaire d'un carbanion a été envisagée. Nous avons pu vérifier que ce carbanion, par action de l'imine  $\alpha$ -halogénée, conduisait au pyrrole.



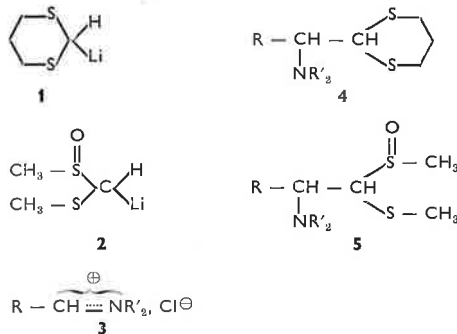
(Laboratoire de chimie organique, Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen, 76130 Mont-Saint-Aignan)

104. Acylation nucléophile des sels d'immoniums par le lithio-2 dithiane-1,3 et le lithio méthylthio méthylsulfoxyde méthane, par M. P. Duhamel, Mme L. Duhamel et Mlle N. Mancelle

Nous avons étudié l'action des réactifs 1 et 2 sur les sels d'immoniums 3



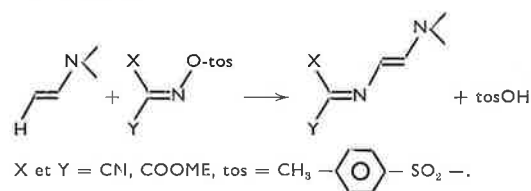
Elle conduit aux aminodithianes 4 et aux S-oxydes d'aminothioacétals 5. L'hydrolyse des composés 5 est plus aisée que celle des composés 4.



(Laboratoire de chimie organique, Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen, 76130 Mont-Saint-Aignan)

105. Synthèse et structure de systèmes aza-2 butadiéniques, par MM. J. P. Schoeni et J. P. Fleury

L'action des ènes-amines sur des dérivés isonitrosomaloniques *p*-toluènesulfonylés conduit à des systèmes aza-2 butadiéniques suivant le schéma réactionnel :



La réaction a été réalisée avec différentes ènes-amines dérivant de cétones aliphatiques ou cyclaniques, mais

également avec des diamino-1,1 éthylènes et des diènes-amines.

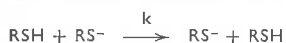
L'étude structurale de ces aza-2 butadiènes a montré la stabilité configurationnelle autour de la liaison azométhinique alors que l'isomérisation au niveau de la liaison éthylénique est rapide.

(École Supérieure de Chimie, Laboratoire de chimie organique générale, 3, rue A.-Werner, 68093 Mulhouse Cédex)

106. Transferts protoniques du benzylmercaptan dans le diméthylsulfoxyde anhydre, par MM. J.-J. Delpuech et D. Nicole

Les mécanismes de transfert suivants ont été mis en évidence :

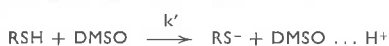
En milieu basique ( $6,8 < \text{pH} < 7,5$ ) :



(où R désigne le groupe benzyle  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2$ )

$\text{pK}_{\text{RSH}} = 14,3$  et  $k = 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

En milieu acide ( $0,4 < \text{pH} < 1$ )



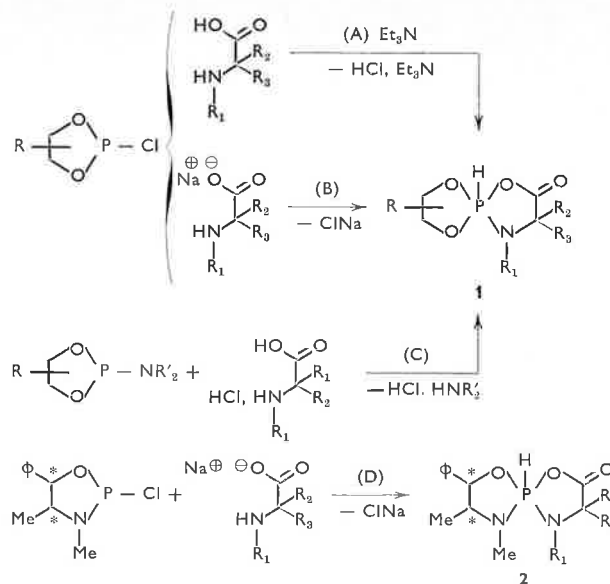
$k' = 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

L'étude se fait par R.M.N. dynamique du proton en milieu d'acidité variable et connue. Les résultats sont comparés à ceux antérieurement obtenus (J. J. Delpuech et D. Nicole, Journées de Chimie Organique 1971) dans les solvants peu dissociants : benzonitrile et nitrométhane (mécanisme différent en milieu acide; identique en milieu basique, mais 100 fois plus lent).

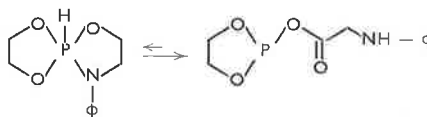
(Laboratoire de chimie physique organique, Université de Nancy I C.O. 140, 54037 Nancy Cédex)

107. Sur quelques spirophosphoranes à liaison P — H préparés à partir d'α-aminoacides. Synthèse. Tautomérie. Étude physicochimique, par MM. A. Munoz, B. Garrigues, M. Sanchez et R. Wolf

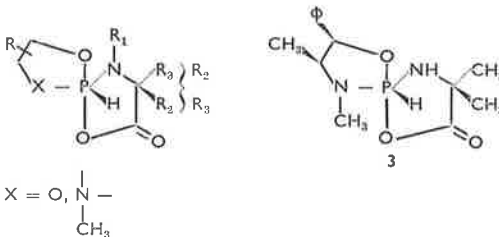
Une vingtaine de spirophosphoranes à liaison P — H de formule générale **1** et **2** ont été préparés d'après les réactions A, B, C, D dont le mécanisme sera discuté.



Dans le cas particulier  $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$ , le spirophosphorane existe en équilibre avec sa forme tautomère tricoordinée :



La diastéréoisomérisation dans ces composés dont la géométrie est celle d'une bipyramide trigonale, sera discutée. Le phénomène de mutarotation, déjà mis en évidence dans le groupe pour des composés pentacoordinés du phosphore, a été retrouvé dans le spirophosphorane **3**.



(Équipe de recherche du C.N.R.S. n° 82, Laboratoire de chimie physique II, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex)

Liste des participants

(arrêtée au 1<sup>er</sup> juillet 1973)

M. Accary A.  
M. Adenis J. C.  
M. Agami C.  
M. Ahond A.  
M. Amouroux R.  
M. Angelo B.  
M. Arbelot M.  
M. Arnould J. C.  
M. Audier H. E.  
M. Aumelas A.  
Mme Avedikian A. M.  
M. Azzaro  
M. Babadjamian A.  
M. Bachelet  
M. Bacquet C.  
M. Barascut J. L.  
Mme Bardon C.  
M. Baretta A.  
M. Barnathan G.  
M. Barone R.  
M. Barrau J.  
M. Bascoul J.  
M. Bastian G.  
M. Batail P.  
M. Battioni J. P.  
M. Bauduy R.  
M. Bengsch E.

Mme Bejaud M.  
M. Bernard D.  
M. Bettahar M.  
M. Beugelmans M. R.  
M. Blic de A.  
M. Bolte J.  
M. Bouchet Ph.  
M. Bouet G.  
Mme Bourelle-Wargnier F.  
M. Bourgoïn A.  
M. Bricas E.  
Mme Brini  
M. Brosse J. C.  
M. Brown E.  
M. Brun P.  
M. Bruneton J.  
M. Burgada  
M. Cadet J.  
M. Cadiot P.  
M. Cahiez G.  
M. Calmon J.  
Mlle Capmau M. L.  
M. Cantacuzène J.  
M. Caron J. C.  
M. Carrelhas A.  
M. Carrié R.  
Mme Casadevall E.

M. Casanova J.  
M. Casara P.  
M. Cassan  
M. Castro B.  
M. Cauquis G.  
M. Cave A.  
M. Cetinkaya B.  
M. Chachaty C.  
M. Chaîneaux J.  
Mme Chaix A.  
M. Chamberland P.  
M. Chanon  
M. Chapleur Y.  
Mme Charpentier-Morize M.  
M. Chastrette M.  
M. Chebaane K.  
M. Cheminat B.  
M. Chevalier P.  
Mlle Chiron A.  
M. Chiut C.  
M. Chodkiewicz  
M. Chottard J. C.  
M. Chrétien J.  
M. Coen S.  
Mme Combrisson S.  
M. Commeyras A.  
M. Coquelet C.

Mme Coquelet  
M. Corriu R.  
M. Courtois G.  
M. Courtot P.  
M. Coutrot Ph.  
M. Crozet M. P.  
Mlle Cuvigny Th.  
Mlle Damiano J.  
M. Danion D.  
Mme Danion R.  
M. Deffieux A.  
M. Delpuech J. J.  
Mme Demuynck C.  
M. Depezay J. C.  
M. Derouet D.  
M. Descotes  
M. Deswarte S.  
M. Dhal R.  
M. Dixneuf P.  
M. Dormond A.  
M. Dormoy J. R.  
M. Dou H. J. M.  
M. Dousse G.  
M. Dreux M.  
M. Dudragne F.  
Mme Duhamel L.  
M. Duhamel P.  
M. Dumas Ph.  
M. Dusausoy Y.  
Mme Eisenstein O.  
M. Elguero J.  
M. Ephritikhine M.  
M. Fayet J. P.  
M. Felkin H.  
M. Fetizon M.  
M. Fleury J. P.  
M. Foucaud A.  
Mme Fournier F.  
M. Gallo R.  
M. Gardette D.  
M. Geneste P.  
M. Geribaldi S.  
M. Ghozland F.  
M. Giffard M.  
M. Giraud M.  
M. Godbillon J.  
M. Golfier M.  
M. Gore J.  
M. Gouin L.  
Mlle Gourmelon C.  
M. Grée R.  
Mme Grenier-Loustalot M. F.  
M. Gross B.  
M. Gruselle M.  
M. Guenot P.  
M. Guetté J. P.  
Mme Guillerez M. G.  
Mlle Guinchard Ch.  
Mme Guyot M.  
M. Hamelin J.  
M. Hatem J.  
M. Hedayatullah M.  
M. Heissler D.  
M. Huet J.  
M. Husson H. P.  
M. Huynh Dinh  
M. Igolen J.  
M. Imbach J. L.  
M. Infarnet Y.  
Mme Jacquesy R.  
M. Jacquesy J. C.  
M. Jacquier R.  
M. Jantzen R.  
M. Jorjeau R.  
M. Julia M.  
M. Julliard M.  
M. Jullien H.  
M. Kakis F.  
M. Kam B. L.  
M. Kan C.  
M. Karnojitzky V.  
M. Kergomard A.  
M. Kieffer R.  
M. Klaebe A.  
Mme Kolb A.  
M. Koudsi Y.  
Mme Kraus Cl.  
Mlle Kyriakakou G.  
M. Lablache-Combiar A.  
M. Lacrampe J.  
M. Lang M.

M. Langlois Y.  
M. Lappert F.  
M. Largeau Cl.  
M. Laronze J. Y.  
Mme Laronze-Fontaine J.  
Mlle Laroussinie A.  
Mme Laurent E.  
M. Laurent A.  
M. Laroue J.  
M. Leblanc J. C.  
M. Lebreton  
M. Lecoq J. C.  
M. Lefevre F.  
M. Lefort D.  
M. Lefour J. M.  
Mlle Legris C.  
M. Leguern D.  
M. Lematre J.  
M. Le Men J.  
Mme Le Men-Olivier  
M. Lemoigne F.  
Mlle Le Plouzenec M.  
Mlle Le Roux  
M. Leroux Y.  
M. Leroy J.  
M. Le Quang  
M. Le Saint J.  
M. Lescuyer G.  
M. Le Tutour B.  
M. Levisalles  
M. Levy J.  
M. Leyendecker  
M. Lhomme J.  
M. Lukacs G.  
Mlle Mancelle N.  
Mme Mankowski R.  
M. Mansuy D.  
M. Martin G. J.  
M. Massol M.  
Mme Matarasso-Tchiroukhine E.  
M. Mathieu J.  
M. Maumy  
M. Mauze B.  
Mme Mayrargue J.  
M. Mesli A.  
M. Metzger P.  
M. Michaud  
M. Micheau J. C.  
Mme Miginiac L.  
M. Miginiac Ph.  
M. Milcent R.  
M. Miocque M.  
M. Mion L.  
M. Moise C.  
M. Molho D.  
Mlle Mondon M.  
Mlle Montebruno M.  
M. Moreau J.  
M. Moreau S.  
M. Morel G.  
M. Mornet R.  
M. Mouvier G.  
M. Munoz A.  
M. Muterrer F.  
M. Muzart J.  
M. Najm S.  
M. Naulet N.  
M. Nicole D.  
M. Nguyen Kim Cuong  
M. Nguyen Trong Anh  
M. Normant J. F.  
M. Olomucki M.  
Mme Ouannes C.  
Mme Paillous N.  
M. Panico R.  
M. Panouse  
Mlle Pardo M. C.  
M. Patoiseau J. F.  
M. Perichaud A.  
Mme Perichaud L.  
M. Perlat C.  
M. Perry M.  
M. Pete J. P.  
M. Phan Tan Luu  
M. Pichon R.  
M. Pilismowski L. F.  
M. Pinazzi C.  
M. Piriou F.  
M. Pleurdeau A.  
M. Plouin D.  
M. Poignant S.

M. Poite J. C.  
M. Pornet J.  
M. Potier P.  
M. Quaegebeur J. P.  
M. Rabadeux J. C.  
M. Rabeller C.  
M. Racois A.  
M. Ragault M.  
Mme Ragoussis V.  
M. Ranjon A.  
M. Renard  
M. Reverdy G.  
M. Richoux G.  
M. Ricolleau G.  
M. Rigaudy J.  
M. Rio G.  
M. Rivière P.  
M. Robert A.  
M. Robert J. F.  
M. Rocquet F.  
M. Roggero J. P.  
M. Ronfard-Haret J. R.  
M. Roques B.  
Mme Roumestan M. L.  
M. Roussel C.  
M. Rousset A.  
M. Roussi G.  
Mme Roux-Schmitt M. C.  
M. Rumin R.  
M. Salaun J. Y.  
M. Sanchez M.  
M. Sangare  
M. Satge J.  
M. Savard J.  
M. Savignac Ph.  
M. Schoeni J. P.  
Mlle Segard C.  
M. Selve C.  
M. Sevin A.  
Mme Seyden-Penne J.  
M. Sigwalt P.  
M. Simonet J.  
Mme Simonnin M. P.  
M. Sinou D.  
M. Smolikienwich A.  
M. Soula D.  
M. Spassky N.  
M. Stein J. L.  
M. Stella L.  
M. Stephan E.  
M. Streith J.  
M. Subit M.  
M. Surzur J. M.  
M. Swierczewski G.  
Mme Szabo P.  
M. Tabet J. C.  
M. Tadayoni Rahim  
M. Taillades J.  
M. Tapiero C.  
M. Tanielian Ch.  
M. Tardivel R.  
M. Teoule R.  
M. Tirouflet J.  
M. Tonnard F.  
M. Tordeux  
M. Torri G.  
M. Touet J.  
Mme Tran Huu Dau M. E.  
M. Trost B. M.  
M. Turro N.  
M. Ugo R.  
M. Umpleby J. D.  
M. Vaila A.  
M. Valnot J. J.  
M. Vaultier M.  
M. Verdier A.  
M. Vernin G.  
Mlle Vessière A.  
M. Vevret J. P.  
M. Villardi G. de  
M. Villieras J.  
Mme Vo Quang L.  
M. Vo Quang Y.  
M. Waegell B.  
M. Wakselman C.  
Mlle Willig B.  
Mme Wilson M.  
M. Wolf R.  
M. Wolkonski Z. W.  
M. Xicluna A.  
M. Zahra J. P.

## Division de chimie analytique

### Section d'Orléans

#### A. Journée du vendredi 21 septembre 1973

Cette Journée, organisée par le Groupe de radiochimie analytique et la Section d'Orléans, se tiendra à l'U.E.R. des Sciences exactes et naturelles d'Orléans-la-Source (Amphithéâtre n° 3, près du lac). Le programme est le suivant :

9 h 30, M. S. May (D.R.A./S.A.E.C.N.I. du C.E.A. et Laboratoire d'analyse par activation « Pierre Sue ») et M. M. Valladon (Groupe d'application des réactions nucléaires à l'analyse chimique du C.N.R.S. et Laboratoire d'analyse par activation « Pierre Sue ») : *Compte rendu du Troisième Symposium sur les développements récents en analyse par activation neutronique (2-4 juillet 1973 à Cambridge).*

10 heures, Discussion.

10 h 10, Mlle N. Renault (Groupe de recherches de radiochimie analytique du C.N.R.S. et Laboratoire d'analyse par activation « Pierre Sue ») : *Étude de la fixation des éléments de la première série de transition sur le dioxyde d'étain en milieu hydro-organique.*

10 h 30, M. A. Kohn (Groupe d'application des réactions nucléaires à l'analyse chimique du C.N.R.S. et Laboratoire d'analyse par activation « Pierre Sue ») : *Dosage de l'oxygène au moyen des hélions 3 de 17 MeV dans Cu, CuZn, ZnTe, Co, Ag.*

10 h 50, Mlle A. Moreau (Groupe d'application des réactions nucléaires à l'analyse chimique du C.N.R.S. et Laboratoire d'analyse par activation « Pierre Sue ») : *Analyse d'échantillons d'argent par activation dans les protons de 11 MeV.*

11 h 10, M. P. Benaben (Groupe d'application des réactions nucléaires à l'analyse chimique du C.N.R.S. et Laboratoire d'analyse par activation « Pierre Sue ») : *Analyse d'impuretés dans le cobalt par activation au moyen de protons de 11 MeV.*

11 h 30, M. Ph. Albert (C.N.R.S., Laboratoire d'analyse par activation « Pierre Sue ») : *L'utilisation du cyclotron d'Orléans en analyse par activation.*

14 h 30, Visite du Laboratoire du cyclotron du C.N.R.S. d'Orléans-la-Source.

Pour les participants qui le désireraient, il sera possible de déjeuner en commun au Restaurant du C.N.R.S. Prière de s'inscrire pour le déjeuner auprès du Secrétariat du Laboratoire du cyclotron C.N.R.S. 45045 Orléans Cédex (Téléphone : 66.29.46 à Orléans) avant le 19 septembre.

Pour tous renseignements :  
Laboratoire d'analyse par activation « Pierre Sue »,  
Centre d'Études Nucléaires de Saclay, Bâtiment 37,  
B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette.

#### Résumés des communications

*Étude de la fixation des éléments de la première série de transition sur le dioxyde d'étain en milieu hydro-organique,*  
par Mlle N. Renault

Nous avons étudié la modification des propriétés d'échange d'ions du dioxyde d'étain par la présence de

solvants non aqueux de faible constante diélectrique (acétone, dioxanne...). Notre étude nous a montré que les coefficients de distribution de ces éléments ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) se classaient, pour une concentration donnée en solvant et en l'absence d'ions complexants, comme les constantes d'équilibre de la réaction :

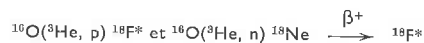


Notre conclusion confirme donc les résultats de Donaldson et Fuller et permettent d'étendre ce mode d'action du dioxyde d'étain aux milieux mixtes.

*(Groupe de recherches de radiochimie analytique, Laboratoire Pierre-Sue, C.E.N. Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette)*

*Dosage de l'oxygène au moyen des hélions 3 de 17 MeV dans Cu, CuZn, ZnTe, Co, Ag,*  
par M. A. Kohn

Par activation dans les hélions 3, l'oxygène 16 donne du fluor 18 radioactif de 110 mn de période et émetteur  $\beta^+$  pur par les réactions :



Dans la plupart des cas, le problème majeur est la séparation chimique du fluor car le dosage par spectrométrie  $\gamma$  directe n'est pas possible. Deux méthodes de séparation ont été utilisées dans les cas où cela était possible : une extraction par solvant et une fixation sur oxyde minéral. Nous montrerons les avantages et les inconvénients de ces deux méthodes et nous exposerons les résultats obtenus.

*(Groupe d'application des réactions nucléaires à l'analyse chimique et Laboratoire Pierre-Sue, C.E.N. Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette)*

*Analyse d'échantillons d'argent par activation dans les protons de 11 MeV,*  
par Mlle A. Moreau

L'analyse instrumentale par spectrométrie  $\gamma$  d'échantillons d'argent irradiés dans les protons de 11 MeV nous a permis de doser une quinzaine d'éléments traces et de déterminer des limites de sensibilité pour une vingtaine d'autres.

Nous avons mis au point une séparation chimique pour abaisser un certain nombre de ces limites.

Trois sortes d'échantillons ont été analysées par ces deux méthodes :

argent commercial non purifié, argent commercial ayant subi un premier affinage par électrolyse, et argent pur ayant subi deux électrolyses.

*(Groupe d'application des réactions nucléaires à l'analyse chimique et Laboratoire Pierre-Sue, C.E.N. Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette)*

*Analyse d'impuretés dans le cobalt par activation au moyen de protons de 11 MeV,*  
par M. P. Benaben

Les protons de 11 MeV permettent d'effectuer le dosage instrumental de traces d'impuretés dans le cobalt car ce métal s'active très peu dans ces conditions d'irradiation.

Dans un premier temps, nous envisageons donc les possibilités offertes par la spectrométrie gamma directe. Nous montrerons ensuite la nécessité d'effectuer des séparations chimiques avant la spectrométrie gamma, pour doser de nouvelles impuretés



ou améliorer les limites de détection d'impuretés déjà dosées en analyse instrumentale.

*(Groupe d'application des réactions nucléaires à l'analyse chimique et Laboratoire Pierre-Sue, C.E.N., Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette)*

### **B. Journées de chromatographie en phase liquide Paris, 18 et 19 octobre 1973.**

Les Journées de chromatographie en phase liquide de la Société Chimique de France se tiendront les 18 et 19 octobre 1973 à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (10, rue Vauquelin, 75005 Paris). Trois sujets d'actualité en chromatographie en phase liquide seront abordés. Le programme de ces journées est le suivant :

#### **Jeudi 18 octobre**

*Thème A : Chromatographie de perméation sur gels rigides et non rigides.*

9 heures, Allocution de M. F. Pellerin, Président de la Division de chimie analytique de la S.C.F.

9 h 05, A. J. de Vries (Rhône-Progil, Centre de recherches de la Croix-de-Berny) :  
*Mécanismes et pouvoir séparateur de la chromatographie d'exclusion stérique.*

9 h 45, R. Peyrouset et R. Panaris (S.N.P.A., Centre de recherches, Lacq) :  
*La chromatographie préparative de perméation sur gel.*

10 h 25 à 10 h 45, Pause.

10 h 45, D. Hertzog (Waters Associates S.A., Le Bourget) :  
*Évaluation des phases stationnaires pour la chromatographie de perméation sur gel.*

11 h 20, Mme Z. Gallot (Centre de recherches sur les macromolécules, C.N.R.S., Strasbourg) :  
*L'utilisation du détecteur viscosimétrique pour la caractérisation de polymères et de molécules de faible masse.*

15 heures, Mme M. Rinaudo (Centre de recherches sur les macromolécules végétales, C.N.R.S. Grenoble) :  
*Mise au point sur l'application de la chromatographie de perméation sur gel dans le domaine des polysaccharides.*

15 h 40, R. L. Munier (C.N.R.S., Institut Pasteur, Paris) :  
*Quelques aspects de l'application de la chromatographie de perméation sur gel dans le domaine des enzymes et autres protéines, des peptides.*

16 h 10, G. Dirheimer (Faculté de Pharmacie, Strasbourg) :  
*Comparaison de la chromatographie de perméation et des autres types de chromatographie pour le fractionnement des acides ribonucléiques, des oligonucléotides et de leurs dérivés.*

16 h 50 à 17 h, Pause.

17 heures, E. Boschetti, R. Tixier et J. Uriel (Laboratoires de recherches de l'Industrie Biologique Française, Gennevilliers et Unité de chimie des protéines, Institut de Recherches Scientifiques sur le Cancer, Villejuif) :  
*Chromatographie de perméation sur gels d'acrylamide-agarose.*

17 h 35, J. Dupéron (Jarre-Jacquín, Paris) :  
*Filtration sur gel en couche mince.*

#### **Vendredi 19 octobre**

*Thème B : Mécanismes de séparation en chromatographie en phase liquide.*

9 heures, Mlle Y. Wormser (Laboratoire de chimie IV bis, Université Paris VI) :  
*Application de la chromatographie sur gel à l'étude d'un équilibre chimique.*

9 h 35, Mlle M. Viricel et A. Lamotte (Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I) :  
*Recherche du solvant en chromatographie d'adsorption sur silice pour des solutés donneurs : utilisation de relations établies entre l'affinité d'adsorption du soluté, sa structure moléculaire et la nature du solvant.*

10 h 05, Démonstrations et explications particulières d'appareils dans la salle d'exposition.

11 h 25, Mlle C. Gonnet et A. Lamotte (Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I) :  
*L'influence de la vapeur du solvant et les phénomènes de démixtion en chromatographie sur couches minces.*

15 heures, R. L. Munier, B. Faivre et A. M. Drapier (C.N.R.S., Institut Pasteur) :  
*Autochromatographie de composants des solvants mobiles.*  
*Thème C : Chromatographie en phase liquide sous haute pression.*

15 h 25, J. P. Nicolas, A. Lamotte et M. Porthault (Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I) :  
*Transposition en colonnes sous pression de systèmes chromatographiques mis au point sur couches minces.*

15 h 50, B. Coq, M. Lemar et M. Porthault (Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I) :  
*Analyse de dérivés nitrés phénoliques et d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires par chromatographie en phase liquide sous pression.*

16 h 15 à 16 h 30, Pause.

16 h 30, P. Lutz et A. Jardy (Laboratoire de chimie analytique, École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris) :  
*Dissymétrie des pics d'éluion en chromatographie d'échange d'ions à grande vitesse.*

16 h 55, D. Hertzog (Waters Associates S.A., Le Bourget) :  
*Les phases pelliculaires en chromatographie en phase liquide sous haute pression.*

17 h 20, Y. Benard (Société Recomat, Paris) :  
*Évolution de l'appareillage en chromatographie en phase liquide sous haute pression.*

17 h 45, M. Leblois (Reeve Angel-France, Rungis) :  
*Les remplissages de colonnes pour la chromatographie à haute performance.*

18 h 10, H. Schrenker (Hewlett-Packard, Orsay) :  
*Nouveaux aspects sur les détecteurs en chromatographie liquide sous haute pression.*

Les résumés des communications seront publiés dans le numéro d'octobre.

## Exposition d'appareils et de produits

Une exposition d'appareils et de produits pour chromatographie en phase liquide sous toutes ces formes (perméation sur gel, adsorption, partage, échange d'ions, sur colonnes sous faible, moyenne ou haute pression, sur feuilles, sur couches minces) aura lieu simultanément avec la participation (annoncée au 6 juillet) des Établissements : Céra-Labo, Daillet, Du Pont de Nemours-France, I.C.N.-ParisLabo, Perkin-Elmer, Quickfit S.A., Récomat-Chromatech, Reeve Angel-France, Roucaire, Sedere, Seive, Soparès, Techmation, Touzart et Matignon, Varian S.A., Waters Associates S.A. Cette exposition se déroulera pendant les deux journées (18 et 19 octobre) entre 9 et 12 heures et 14 et 18 heures. Une séance spéciale de présentation d'appareils (avec démonstrations éventuelles) aura lieu le vendredi 19 entre 10 h 5 et 11 h 25.

Le programme des Journées sera fourni, après le 20 septembre 1973, aux personnes qui auront adressé une demande écrite à l'un des animateurs du Groupe d'Étude de la Chromatographie en phase liquide de la S.C.F. (M. R. L. Munier, Institut Pasteur, 28, rue du Dr-Roux, 75015 Paris, ou Mlle C. Laroche, Laboratoire central de la préfecture de police, 39 bis, rue de Dantzig, 75015 Paris). L'inscription à ces Journées n'est pas nécessaire.

### **Division de chimie physique et chimie minérale Journées d'octobre 1973**

Ces journées auront lieu, le jeudi 18 et le vendredi 19 octobre, dans l'amphithéâtre Henri-Mineur de l'institut d'Astrophysique, 98 bis, boulevard Arago, 75005 Paris.

Diverses techniques récentes appliquées à la chimie minérale seront présentées et illustrées en vue de leur diffusion auprès de chercheurs inorganiciens qui n'en sont pas spécialistes.

Le programme de ces journées est le suivant :

#### **Lundi 8 octobre**

9 h 15, (1) MM. A. P. Chatrousse et R. Schaal :  
*Application de méthodes de cinétique rapide à la chimie inorganique en solution.*

10 h 15, (2) M. J. Amossé :  
*Introduction aux méthodes impulsives d'étude des systèmes électrochimiques rapides.*

11 h 15, (3) M. B. Nguyen :  
*Étude de quelques systèmes métalliques rapides en solution aqueuse : Cu/Cu(I), Cd/Cd(II), Pb/Pb(II).*

11 h 45, (4) M. J. Amossé :  
*Étude cinétique de la réaction  $Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e$  sur électrodes monocristallines et polycristallines.*

14 h 15, (5) M. B. Jouffrey :  
*Microscopie électronique à haute résolution et à haute tension*

15 h 15, (6) M. G. Schiffmacher :  
*La microscopie électronique à haute résolution : un nouveau moyen d'étude des structures cristallines.*

16 h 15, (7) MM. M. Destriau, G. Dorthe et C. Soullignac :  
*L'utilisation en cinétique de la spectroscopie à balayage rapide.*

#### **Mardi 9 octobre**

9 h 15, (8) M. R. Rosset :  
*La chromatographie d'échange d'ions à grande vitesse et ses applications en chimie analytique inorganique.*

10 h 15, (9) M. M. Porthault :  
*Chromatographie liquide-liquide sous haute pression de divers cations.*

11 h 15, (10) M. J. Lemerle :  
*L'ultra centrifugation analytique et ses applications en chimie minérale.*

#### **Résumés des communications**

1. *Application de méthodes de cinétique rapide à la chimie inorganique en solution, par MM. A. P. Chatrousse et R. Schaal*

Au cours de ces dernières années les travaux de recherches portant sur les cinétiques de réactions rapides ont connu un développement très important. Ces études cinétiques permettent en effet une meilleure compréhension de certains phénomènes et plus particulièrement des mécanismes de réaction par la détermination de différents paramètres : constantes de vitesse et d'équilibre, énergie d'activation...

Ces méthodes de cinétique rapide uniquement utilisées à l'origine pour des études biochimiques commencent à l'être en chimie organique et inorganique. Le principe du flux stoppé, employé pour la première fois en 1934 par Roughton, et actuellement technique couramment employée, consiste à interrompre brusquement l'écoulement d'un mélange de deux réactifs et à suivre l'évolution de ce mélange spectrophotométriquement. Les plus grandes vitesses de réactions atteintes, limitées par le temps de mélange des réactifs (2 à 3 ms) sont de l'ordre de 10 millisecondes. Les réactions plus rapides peuvent être étudiées à l'aide d'une méthode de perturbation telle que celle du « saut de température » dans laquelle on étudie la mise en équilibre d'un système perturbé par une brutale élévation de la température obtenue par la décharge d'un condensateur dans la chambre d'observation d'un spectrophotomètre. On a pu ainsi étudier des réactions dont la durée est de l'ordre de la microseconde. Enfin le couplage de ces deux méthodes permet d'étendre les domaines d'utilisation aux réactions non équilibrées dont la durée est de quelques millisecondes et plus, mais possédant des réactions intermédiaires plus rapides. Divers exemples d'application de ces méthodes seront décrits.

(Laboratoire de chimie physique A, Université de Bordeaux)

6. *La microscopie électronique à haute résolution : un nouveau moyen d'étude des structures cristallines, par M. G. Schiffmacher*

Le pouvoir de résolution des microscopes électroniques qui était d'une vingtaine d'ångströms il y a quelques années, est maintenant de l'ordre de deux ångströms, valeur proche de la limite théorique pour des électrons de 100 kV.

Il devient donc possible d'observer des images de réseau pour des composés variés. Ces images n'étaient jusqu'à présent obtenues que pour quelques composés exceptionnels présentant de grandes distances interréticulaires.

Les images de réseau se forment par interférence entre le faisceau direct et un ou plusieurs faisceaux diffractés ; l'image peut être unidimensionnelle si les faisceaux sont diffractés par la même famille de plans réticulaires, ou

bidimensionnelle lorsque les faisceaux sont diffractés par deux familles de plans. Les conditions expérimentales sont assez sévères tant du point de vue appareillage (stabilité électrique et mécanique) que du point de vue échantillon (épaisseur, orientation). Certains cas peuvent prêter à confusion : images moirées par exemple. La visualisation directe du réseau cristallin est une technique prometteuse pour la détermination de certaines structures. On a déjà pu observer différents types de défauts au niveau du plan atomique (en particulier : défauts de Wadsley) et mettre en évidence les phénomènes d'intercroissance syntaxique.

*(Laboratoire des terres rares du C.N.R.S.)*

### 7. L'utilisation en cinétique de la spectroscopie à balayage rapide, par MM. M. Destriau, G. Dorthe et C. Soullignac

Avec un spectroscope dont les durées de balayage peuvent aller de 1 à 100 ms, nous avons identifié différents émetteurs dans une série de processus relativement rapides et nous en avons suivi les cinétiques.

Dans la décomposition de  $N_2O$  (<sup>1</sup>), les trois principaux émetteurs sont  $O_2(3\Sigma_u^+)$ ,  $O_2(3\Sigma_u^-)$  et  $NO_2^*$ . Le deuxième n'apparaît qu'en régime explosif. Les émissions dues aux deux premiers précèdent celles dues au troisième.

La réaction  $H_2 - N_2O$  présente une anomalie dans la variation de sa vitesse avec la température, connue sous le nom de « coefficient négatif de température ». Or précisément, les émissions ne sont pas les mêmes dans le domaine de températures et de pressions dans lequel se produit cette anomalie.

Dans la décomposition d'explosifs primaires (azoture et styphnate de plomb), on a mis en évidence un grand nombre d'émetteurs dus, soit à la décomposition brutale du solide lui-même, soit au passage du choc produit par celle-ci dans le milieu ambiant.

De nombreux systèmes peuvent être étudiés par cette méthode. En l'utilisant, on doit pouvoir tester un très grand nombre de mécanismes cinétiques produisant, soit des chimiluminescences, soit des émissions thermiques.

*(Laboratoire de chimie physique, Faculté des Sciences, 351, Cours de la Libération, 33 Talence)*

### 8. La chromatographie d'échange d'ions à grande vitesse et ses applications à la chimie analytique inorganique, par M. R. Rosset

La chromatographie d'échange d'ions occupe une place importante en analyse inorganique en ayant souvent permis des séparations extrêmement difficiles telles celles des terres rares ou des actinides. Toutefois pendant longtemps elle n'a pas échappé à la critique majeure que l'on faisait à la chromatographie en phase liquide en général : la lenteur des séparations, puisque les vitesses d'élution habituellement utilisées se situaient entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  cm.s<sup>-1</sup> soit quelques millilitres à quelques dizaines de ml/h.

Actuellement cette méthode connaît un renouveau par l'emploi de résines permettant d'opérer à des vitesses beaucoup plus élevées de l'ordre du cm.s<sup>-1</sup>. Il s'agit, en l'occurrence, soit de résines de très faible granulométrie et de répartition aussi homogène que possible (par exemple 10-15  $\mu$ m) soit des résines pelliculaires avec lesquelles les échanges résine-solution sont beaucoup plus rapides qu'avec les résines traditionnelles et autorisent de ce fait des débits élevés. Toutefois, l'emploi de ces fines particules à débit élevé entraîne des pertes de charge en colonne importantes d'où

la nécessité d'opérer sous haute pression (et le terme autrefois utilisé de « chromatographie sous haute pression »).

L'influence des différents facteurs : diamètre des particules, débit, température, nature de la résine, sur l'efficacité des séparations chromatographique est discutée ainsi que leurs conséquences sur la perte de charge et par voie de conséquence sur la technologie de la méthode.

On passe en revue les principales applications de la chromatographie d'échange d'ions dans le domaine de l'analyse inorganique (lanthanides, actinides, éléments de transitions, alcalins et alcalino-terreux, anions variés) en soulignant par ailleurs l'intérêt tout particulier de cette technique lors des séparations d'éléments radioactifs où la grande vitesse réduit l'exposition des résines au rayonnement et où la haute pression en augmentant la solubilité des gaz de radiolyse limite les effets désastreux habituels des bulles de gaz sur l'efficacité des colonnes chromatographiques.

*(Laboratoire de chimie analytique, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris)*

### 9. Chromatographie liquide-liquide sous haute pression de divers cations, par M. M. Porthault

Il est tout d'abord présenté une brève comparaison entre les séparations de certains cations par échanges d'ions sous pression, par chromatographie de chélates en phase gazeuse et par chromatographie liquide-liquide à pression élevée de chélates  $\beta$ -dicétoniques.

Les auteurs exposent leurs résultats actuels dans cette troisième possibilité qui s'avère utile en particulier dans certaines applications où une extraction préalable à partir de milieux complexes est nécessaire.

Ils discutent de la mise au point du système chromatographique sur colonne en corrélation avec les résultats obtenus en chromatographie sur couches minces :

des moyens de détection photométrique d'une part, polarographique d'autre part, et des possibilités d'amélioration de telles séparations.

*(Groupe de recherches en chromatographie, Laboratoire de chimie analytique III, Université de Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69 Villeurbanne)*

### 10. L'ultracentrifugation analytique et ses applications en chimie minérale, par M. J. Lemerle

Le comportement d'une particule placée dans un champ de forces centrifuges est déterminé par l'intensité de ce champ, par le coefficient de frottement, par la charge et par le potentiel chimique de la particule.

L'ultracentrifugation permet donc d'obtenir des informations sur la masse des particules qui sédimentent, sur le potentiel chimique et sur les grandeurs dépendant du coefficient de frottement. L'éventail des masses molaires mesurables est très grand allant de la masse de l'hydroxoantimoniate de potassium ( $M = 262$ ) à celle de l'acide antimonique  $\beta$  ( $M_w \simeq 510^6$ ). Différentes techniques permettent de déterminer les masses molaires des espèces en solution suivant que les mesures sont faites thermodynamiquement à l'équilibre (équilibre de sédimentation) ou non (vitesse de sédimentation) ou en transition vers l'équilibre (méthode d'Archibald).

Quand les molécules dissoutes ne sont pas moléculairement homogènes il est possible, quand les conditions ne sont pas trop défavorables, de déterminer la répartition des masses molaires du soluté. L'utilisation des centrifugations isopycniques (à l'équilibre ou non)

permet d'isoler alors différents constituants d'un mélange hétéromoléculaire.

Les renseignements obtenus à partir de l'ultracentrifugation analytique ne sont pas limités à la détermination des masses molaires mais permettent aussi d'obtenir des données relatives aux formes des molécules, à leurs interactions réciproques et avec le solvant et peuvent même être utilisés à la détermination de cinétique de réactions.

(Laboratoire de chimie III, associé au C.N.R.S., n° 146, 8, rue Cuvier, 75005 Paris, Université de Paris VI)

### **Section de Reims**

#### **Journée du mercredi 10 octobre 1973**

La Section de Reims, organise le 10 octobre, une *Journée de chimie minérale et de géochimie*, qui se tiendra dans l'amphithéâtre E de la Faculté des Sciences de Reims (Moulin de la Housse).

Le programme est le suivant :

10 h 30, J. Faucherre (Laboratoire de chimie minérale, Université Paris VII) :

*Les éléments « traces » en géochimie.*

14 h 15, M. Treuil (Département des sciences de la terre, Faculté des Sciences d'Orléans) :

*L'analyse par activation. Application à l'étude du comportement des éléments en traces dans les processus magmatiques.*

15 heures, R. Vie le Sage (Laboratoire de chimie minérale Université Paris VII) :

*L'analyse par spectrométrie de fluorescence X : Dosage des éléments majeurs dans les roches.*

15 h 45, G. Michard (Laboratoire de géochimie des eaux, Université Paris VII) :

*L'analyse par « Absorption atomique ». Application à des problèmes de géochimie marine.*

Pour tous renseignements, s'adresser à Mme D. Laforgue, Présidente de la Section, Laboratoire d'électrochimie, Fac. des sciences, Moulin de la Housse, B.P. 347, 51062 Reims-Cédex. Tél. (26) 47-82-61.

---

### **Communiqués S.C.F.**

#### **Division de chimie analytique**

##### **Groupe de thermodynamique expérimentale**

Comme cela a été annoncé au début de l'année, une rencontre informelle aura lieu, à Grenoble (Domaine Universitaire de Saint-Martin-d'Hères) les 11 et 12 octobre prochains, sur le thème :

*Thermodynamique des composés inorganiques à haute température.*

Le but de cette rencontre, organisée en collaboration avec la Section de Grenoble, est de permettre une mise au point sur les travaux récents concernant

1. La non stœchiométrie : oxydes, carbures, nitrures, alliages métalliques, ... (aspects expérimental et théorique).
2. Les chaleurs spécifiques de phases condensées.
3. Les grandeurs thermodynamiques des alliages liquides et solides.
4. Les corrélations grandeurs thermodynamiques-transformation de phase.

Les personnes souhaitant recevoir le programme définitif des conférences et communications voudront bien en avertir M. Jean-Claude Mathieu, E.N.S.E.E.G., Domaine Universitaire, 38401 Saint-Martin-d'Hères. Celles qui souhaitent présenter une communication lui feront parvenir le titre de leur contribution, un résumé de quelques lignes et le texte complet (frappe machine, format 21 × 29,7) avant le 20 septembre.

### **Division de chimie physique et minérale**

#### **Journée du vendredi 23 novembre**

La Division organise, conjointement avec la Commission de spectroscopie photoélectronique du Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques et Physicochimiques d'Analyse (G.A.M.S.), une Journée consacrée à la spectroscopie photoélectronique (E.S.C.A.). Celle-ci se tiendra le vendredi 23 novembre dans la salle des conférences du Laboratoire National d'Essai, 12, rue Gaston-Boissier, 75015 Paris.

La réunion comprendra deux conférences d'introduction à cette méthode, l'une de Mme Escard (C.N.R.S.) et l'autre de M. C. K. Jørgensen, de l'Université de Genève, ainsi que plusieurs communications issues de travaux de recherche originaux en spectroscopie photoélectronique ultraviolette et rayons X (E.S.C.A.).

#### **Journée de décembre**

La Division organisera une réunion consacrée *aux modèles reliant les propriétés microscopiques et structurales aux propriétés physiques.*

Le programme et la date en seront communiqués ultérieurement. Les personnes qui auraient des travaux de recherche originaux à y présenter sont priées de se mettre en rapport dès que possible avec le Secrétaire de la Division, M. P. Besançon, Laboratoire de chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris, 4, avenue de l'Observatoire, 75005 Paris.

### **Division de l'enseignement de la chimie**

#### **Compte rendu de l'Assemblée annuelle**

Lors de l'Assemblée générale de la Société Chimique de France (Marseille 23, 24 et 25 mai 1973) cinq communications concernant l'enseignement proprement dit de la chimie ont été présentées, qui témoignent de la poursuite de l'activité de recherche des enseignants du supérieur dans le domaine de la pédagogie. Elles s'inscrivaient bien dans la ligne de celles présentées l'an dernier à Lille.

Il apparaît de plus en plus que c'est au niveau d'équipes d'enseignants que peuvent être envisagées et menées à terme des expériences de rénovation. En effet, aussi bien leur élaboration que leur application constituent une charge qui ne peut être assurée par une seule personne, soit à cause de l'ampleur des facteurs à prendre en compte pour penser l'expérience (définition des objectifs, motivation des étudiants, stratégie, etc.), soit à cause de la multiplicité des contacts qu'il faut assurer avec les étudiants pour passer à la réalisation pratique. L'idée directrice de toutes les tentatives est qu'il faut finalement plus s'occuper des étudiants que de la perfection du système d'enseignement. Les expériences pédagogiques « coûtent » du temps ; il faut actuellement être un enseignant passionné pour les entreprendre et conduire parallèlement un travail de recherche scientifique normal. Souhaitons que cette activité qui, si elle s'éteignait conduirait à un éloignement de

l'enseignement de la chimie de certains de nos collègues, soit reconnue à sa juste valeur.

Les quatre autres communications d'information avaient pour but de faire le point sur la Commission Larrigue, l'enseignement de la chimie aux U.S.A., la prospective de l'enseignement de la chimie au niveau européen et la formation permanente. Les problèmes abordés dans ce cadre débordant l'enseignement de la chimie ont été longuement discutés.

Ces échanges de vues ont eu le mérite de porter l'accent sur des questions qui surgiront à court terme, en particulier sur le rôle de l'Université dans l'éducation permanente.

Enfin, une discussion centrée sur l'éthique et la déontologie de la thèse en chimie a clos cette réunion.

Le Président de la Division de l'enseignement de la chimie exprime encore une fois ses remerciements aux conférenciers et aux nombreux participants pour leur contribution spontanée à l'activité de la Division.

R. Collonge et R. Guillaumont

On trouvera ci-dessous le résumé de l'exposé présenté par M. H. Latreille (I.N.S.A. Chimie, Lyon).

### **Tendances actuelles dans l'enseignement de la chimie aux U.S.A.**

Les *techniques* employées outre-Atlantique par les professeurs de chimie sont nombreuses : travail autonome, coopération Université-Industrie, emploi des ordinateurs, magnétoscopes, films en cassettes, etc... Mais ce qui frappe le plus l'enseignant français qui va aux U.S.A., c'est le soin avec lequel chaque expérience pédagogique est soumise à *évaluation*. L'autonomie des établissements et le nombre considérable d'étudiants facilitent la comparaison systématique de groupes-cobayes et de groupes-témoins.

Cette mise en œuvre proprement scientifique fait ressortir l'importance des questions préalablement posées avec un pragmatisme typiquement américain : « quels buts visons-nous en enseignant la Chimie », ou plus brutalement encore : « est-il vraiment souhaitable d'enseigner la chimie ? » Chaque chapitre, chaque paragraphe, chaque thème de Travaux Pratiques est introduit après formulation très précise de son *objectif*, décrit en terme de comportement, par exemple : « aura atteint l'objectif n° ... l'étudiant capable de faire... » Cette réflexion initiale est extrêmement importante car tous les autres détails (programmes, horaires, méthodes...) en découlent.

Les textes cités ci-dessous sont aisément accessibles ; ils peuvent être consultés en particulier à la « Bibliothèque pédagogique pour l'enseignement de la chimie », I.N.S.A.-Chimie, Bâtiment 401, 69621 Villeurbanne. Ils sont typiques, au milieu de la masse de documents publiés outre-Atlantique, des tendances actuelles de l'enseignement de la chimie auxquelles l'orateur a été plus particulièrement attentif lors de son troisième voyage d'étude pédagogique aux U.S.A., voyage qui a pu être réalisé grâce à l'aide du Professeur R. D. Eddy, de Tufts University, et de la Division de l'Enseignement qu'il tient à remercier très vivement.

### **Techniques d'enseignement**

J. V. De Rose,  
Independent Study in High School Chemistry,  
*Journal of Chemical Education*, 1970, 47, 553-560.

J. V. De Rose,  
The Independent Study Science Program,  
*The Science Teacher*, 1968, p. 48-49.

Study Guide (a personalized system of instruction : Keller Plan in chemistry) for *Chemical Principles* by Dickerson, Gray and Haight; Benjamin inc., 2725 Sand Hill road, Menlo Park, Ca.94025 U.S.A.

Jay A. Young and C. H. Langford,  
Recognition of individual students in large classes,  
*J. Chem. Ed.*, 1971, 48, 795-796.

Hubert N. Alyea, Princeton University,  
*Armchair Chemistry*, 1971, 300 p., \$ 4,50 = 25,00 F (fascicule programmé d'expérimentation individuelle en chimie);  
*Tops-Picture book*, 1968, 85 p., \$ 4,00 = 20,00 F (216 expériences de chimie à projeter et fabrication du projecteur très simple);  
En vente chez l'auteur : Tops-Alyea, 337 Harrison St., Princeton, N.J. 08540.  
Prolongement des rubriques mensuelles de cet auteur dans *J. Chem. Ed.*

J. W. Hill, L. M. Zaborowski et alt., University of Wisconsin.  
*Chemistry for changing times*, 1972, 270 p., \$ 5,50 = 30,00 F.  
*Chemical Investigation for changing times* (44 non-traditional exercices), 1972, 173 p., \$ 4,25 = 25,00 F.  
*Chemical problems for changing times*, 1972, 87 p., \$ 2,95 = 15,00 F.  
*Chemistry for changing times transparencies* (68 slides) \$ 75 = 370,00 F.

Ces ouvrages ainsi que les Teacher's Guide (livres du maître avec explications, solutions, conseils pédagogiques et références bibliographiques complémentaires) sont édités par Burgess Publ. Co., 7108 Ohm Lane, Minneapolis, Minnesota 55435 U.S.A. (Voir l'analyse du livre dans *Unichimie*, 1972, 7, 42). Les titres des exposés faits deux fois par an devant la Division of Chemical Education aux assemblées annuelles de l'American Chemical Society paraissent dans *J. Chem. Ed.* ; par exemple : mars 1973, p. A 169 à A 178. Les preprints sont en vente à l'American Chemical Society, Special Issues Sales, 1155 Sixteenth St., NW. Washington, DC.

### **Évaluation**

Examinations Committee (Theo A. Ashford Chairman),  
Division of Chemical Education,  
American Chemical Society,  
University of South Florida, Tampa, Florida 33620 U.S.A.,  
(Test Distribution Center, Marilyn L. Taylor, program director).

Voir à ce propos les échelles de correction publiées chaque année dans *J. Chem. Ed.* sous le titre « Condensed Norms », par exemple : 1970, 47, 321-322 ; 1971, 48, 487-488. Voir aussi :

Th. A. Ashford, University of South Florida,  
Contribution of the A.C.S. Examination Committee to  
Chemical Education,  
*J. Chem. Ed.*, 1965, 42, 496-501 ; lire aussi *J. Chem. Ed.*, 1972, 49, 420.

Research Foundation, The University of Toledo, Toledo,  
Ohio 43606 U.S.A.

Toledo Chemistry Placement Examination (specimen pour c 50 = 2,50 F).

Lire à ce propos :

N. W. Hovey and Albertine Krohn,

An evaluation of « The Toledo Chemistry Placement Examination »,

*J. Chem. Ed.*, 1963, 40, 370-372.

Educational Testing Service,

Princeton, New Jersey 08540 U.S.A.

Cette monumentale organisation, à but non lucratif, met au point des tests pour toutes les associations et universités qui lui en font la demande, comme par exemple le College Entrance Examination Board pour leurs fameux *Advanced Placement Chemistry*, *Achievement Tests*, *Scholastic Aptitude Test*, etc... Documentation sur demande au Publications Order Office, même adresse.

### Objectifs

Jay A. Young, Auburn University, Auburn, Alabama 36830 U.S.A.

Report of The Curriculum Committee on the proper use of performance objectives.

*J. Chem. Ed.*, 1972, 49, 485-487.

Ce bref article constitue une excellente mise au point sur ce problème majeur de l'enseignement (18 références bibliographiques) sur lequel chacun doit évidemment avoir déjà lu, à défaut de l'ouvrage fondamental de Bloom (1956), les titres suivants :

M. Chastrette,

*Unichimie*, 1971, 4, 20-24,

Précisons les objectifs de notre enseignement,

P. Arnaud et alt.,

*Unichimie*, 1972, 7, 29-34,

Une expérience de rénovation de l'enseignement de chimie en premier cycle universitaire.

R. F. Mager (édition américaine 1962),

*Comment définir les objectifs pédagogiques*,

Gauthier-Villars, Paris, 1971.

R. F. Mager (édition américaine 1968),

*Pour éveiller le désir d'apprendre*,

Gauthier-Villars, Paris, 1972.

### Réunion annuelle des Sections du sud

La réunion annuelle des Sections du Sud de la Société Chimique de France aura lieu au Palais des Congrès de Perpignan les 22, 23 et 24 novembre 1973 (du 22 novembre à 14 heures au 24 à 12 heures). Les personnes intéressées sont priées de faire parvenir une fiche d'inscription (insérée dans le numéro d'Octobre) aux organisateurs avant le 20 octobre 1973.

Cette manifestation, ouverte à tous les chimistes intéressés acceptera des communications couvrant tous les domaines de la chimie.

Pour tous renseignements complémentaires s'adresser à M. Soulier, Centre Universitaire de Perpignan.

### Nouveaux membres

Sont nommés membres de la Société Chimique de France :

MM. Banet Jean-Pierre, ingénieur (MM. de la Bretèque et Surzur).

Bassus, docteur 3<sup>e</sup> cycle (MM. Pacheco et Cronenberger).

Boullanger Paul (MM. Descotes et Martin).

Canals Christian, maître ès sciences (MM. de la Bretèque et Surzur).

Cantin Sylvain, ingénieur (MM. Michel et Pannetier).

Chaabouni Réfaat, étudiant (MM. Laurent et Alverne).

Chapleur Yves, étudiant (MM. Castro et Gross).

Coquelet Claude, docteur de spécialité (MM. Elguero et Bouchet).

Cros Bernard, assistant (MM. Tourné et Maurin).

Devienne F. Marcel (MM. Teisseire et Luft).

Dubernat Jean, maître assistant (M. Amiel et Mme Malard).

Duflos Jack, assistant (MM. Caullet et Queguiner).

Fauduet Henri, chimiste (MM. Thuong et Zamarlik).

Gnonlonfoun Noukpo-François, maître ès sciences (MM. Belin et Canesson).

Grippi André, ingénieur chimiste (MM. de la Bretèque et Surzur).

Lafosse Michel, assistant (MM. Durand et Le Hénaff).

Lagier Jean-Pierre, maître assistant (MM. Amiel et Figlarz).

Loriers Jean (MM. Michel et Pannetier).

Lozach René, assistant agrégé (MM. Braillon et Ebel).

Mlle Madelmont Cécile (MM. Perron et Petit).

MM. Malescot Georges, ingénieur chimiste (MM. Champetier et Jasse).

Marais Marc, ingénieur (MM. Michel et Pannetier).

Marfaing Alexis-François, ingénieur chimiste (MM. de la Bretèque et Surzur).

Martin-Garin Lionel, assistant (MM. Bonnier et Desré).

Mme Mayrargue Joëlle, maître assistant (MM. Miocque et Moskowitz).

MM. Melluso Jean-Jacques, maître ès sciences (MM. de la Bretèque et Surzur).

Metrot André, maître assistant (MM. Herold et Aubry).

Moisson René, ingénieur (MM. Gillonnier et Pascal).

Pankowski Marek, ingénieur (MM. Bigorgne et Samuel).

Pastor Gilbert, docteur 3<sup>e</sup> cycle (MM. Rouzaud et Giral).

Mme Philippon Anne-Marie (MM. Michel et Pannetier).

MM. Raakoulis Démètre, étudiant (MM. Amouroux et Tambot).

Richard Serge, attaché de recherches (MM. Gravelle et Hoang-van).

Sarazin Gabriel (MM. Michel et Pannetier).

Sarchet Charles, docteur 3<sup>e</sup> cycle (Mme Thomas-Davis et M. Loiseleur).

Sarfati Simon, attaché de recherche (MM. Charon et Szabo).

Mlle Schalbar Janine, docteur (MM. Begue et Charpentier).

MM. Tatibouet Franck (MM. Michel et Pannetier).

Voliotis Stravros, assistant (MM. Pinart et Faucherre).

Weil Ramon, maître ès sciences (MM. Maréchal et Collignon).

Mlle Willig Béatrice, ingénieur (M. Streith).

### Plis cachetés

La Société a enregistré les plis cachetés suivants :

MM. Cueilleron et Jean Blain, le 7 février 1973, sous le n° 1827.

M. Chabrier, le 17 février 1973, sous le n° 1828.

MM. Deswarte, Bellec et Souchay, le 21 février 1973, sous le n° 1829.

M. Debuigne, le 9 mars 1973, sous le n° 1830.  
MM. Bar, Debaert, Mizon-Capron et Garot, le 3 avril 1973, sous le n° 1831-1832.  
MM. Caubère, Mourad et Canet, le 3 avril 1973, sous le n° 1833.  
M. Caubère, le 11 mai 1973, sous le n° 1834.  
MM. Merault, Bourgeois et Duffaut, le 14 mai 1973, sous le n° 1835.  
MM. Huynh, Kolb et Igolen, le 15 mai 1973, sous le n° 1836.

MM. Julia et Duteil demandent l'ouverture du pli cacheté n° 1775, déposé à la Société Chimique de France le 1<sup>er</sup> décembre 1971. L'intitulé est :  
*Condensations des halogénures aromatiques avec les oléfines catalysées par le palladium.*

MM. Julia et Ward demandent l'ouverture du pli cacheté n° 1808, déposé à la Société Chimique de France le 25 juillet 1972. L'intitulé est :  
*Synthèses à l'aide de sulfones IV. Synthèses de l' $\alpha$ -santalène et de  $\alpha$ -santalol.*

## Demandes et offres diverses

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.

A vendre :

Traductions anglaises des revues soviétiques suivantes :  
Chemistry of Heterocyclic Compounds, mars 1967 à juin 1968.  
Journal of Applied Spectroscopy, juillet 1966 à août 1968.

Mendeleev Chemistry Journal, mai 1966 à décembre 1970.  
Moscow University Chemistry Bulletin, mai 1966 à décembre 1969.  
Moscow University Physics Bulletin, mai 1966 à décembre 1970.  
Soviet Materials Science, mars à octobre 1968.  
Soviet Physics Journal, mars 1966 à décembre 1967.  
Soviet Progress in Chemistry, juillet 1966 à décembre 1967.  
Theoretical and Experimental Chemistry, mars 1967 à novembre 1968.  
Écrire à la Société Chimique de France n° 178.

A vendre :

Un cutter quasi neuf, ayant très peu servi « Schneidmischer Kramer & Grebe » 150 litres, moteur 44/61 CV. Écrire à S.A. Castaigne, 195, route d'Espagne, 31023 Toulouse.

A vendre :

1 lot de 618 cages se décomposant comme suit :  
Cages à lapins :  
a) Aluminium (ref. 35012 Stigma) : 59 cages : 52,5 × 40,5 × 36 cm très bon état.

b) Galvanisées :

99 cages : 51 × 40,5 × 36,5 cm bon état.

Cages à rats :

a) Aluminium :

80 cages : 44 × 29 × 33 cm bon état.

215 cages : mêmes dimensions que ci-dessus, rinnovées.

b) Inox (ref. 15008 Stigma) :

94 cages : 42,5 × 28,5 × 35 cm très bon état.

71 cages : mêmes dimensions que ci-dessus, bon état.

Écrire à S.A. Castaigne, 195, route d'Espagne, 31023 Toulouse.

Doct.-Ing, 29 ans, 3 ans d'expérience synth. pharmaceutique et méthodes phys. analyse, cherche sit. labo recherches Paris ou rég. paris. Écrire Société Chimique n° 179.

Vends Bull. Soc. chim. 1935 à 1969 inclus, complet, relié marocain. Écrire Société Chimique n° 180.

A vendre Bull. Soc. Chim. 1963 à 1972. Faire offre en téléphonant à 738.67.58.



SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

BARASSIN (J.) et COMBOURIEU (J.). Étude cinétique des réactions entre l'oxygène atomique et les dérivés chlorés du méthane. I. — Réaction $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{O}$ .....	2173	GALLARDO-HERRERO (R.), TORRI (G.), GAL (J.-F.) et AZZARO (M.). Étude du comportement de la transition $n \rightarrow \pi^*$ en fonction de la nature du solvant. II. — Effet de solvant sur le groupement carbonyle de cyclopentanones et de cyclohexanones diversement méthylées .....	2231
BERNARD (M. A.), BOREL (M. M.) et LEDESERT (M. A.). Étude des thioacétates métalliques. I. — Préparation et stabilité thermique du thioacétate de baryum trihydraté et de deux nouveaux composés: les acétates thioacétates de calcium et de strontium hydratés .....	2194	GOODGAME (D. M. L.) et BRUN (G.). Spectres de résonance paramagnétique électronique de complexes trigonaux bipyramidaux du cuivre (II) .....	2236
BILLAUD (D.), CARTON (B.), MÉTROT (A.) et HÉROLD (A.). Action du potassium fondu sur le graphite. Discussion sur l'existence du composé $\text{K}_4\text{C}$ .....	2259	LEGENDRE (B.) et SOULEAU (C.). Le diagramme d'équilibre de phases du système binaire or-plomb .....	2202
CARPENTIER (J.-M.). Dérivés polycarbonés cycliques. V. — Étude cinétique d'une réaction équilibrée consécutive aux équilibres acide-base donnés par le trihydroxy-1,2,4-dione-3,5-cyclopentène-1 en milieu sulfurique .....	2209	LEROUX (P.) et DEVAUD (M.). Comportement polarographique du Dit-butylchlorostannane: influence de l'encombrement stérique du radical R .....	2254
CARPENTIER (J.-M.). Dérivés polycarbonés cycliques. VI. — Étude du produit issu de la dégradation en milieu sulfurique du trihydroxy-1,2,4 dione-3,5 cyclopentène-1 .....	2214	LIÉGEOIS (C.). Sur un complexe titane-éthylène glycol en solutions chlorhydriques de pH compris entre 1,0 et 2,5 .....	2177
COFFY (G.). Le système ternaire eau-fluorure d'ammonium-fluorure de thallium I. Étude du diagramme polythermique .....	2206	MINISCLoux (C.), MARTINO (G.) et SAJUS (L.). Nouveau complexe du molybdène: $\text{Mo}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_3$ . Synthèse et réactions de substitution .....	2179
DELESALLE (G.) et HEUBEL (J.). Expression de la vitesse de cristallisation de l'iode de potassium et de l'acétate de sodium dans les solvants mixtes eau-éthanol .....	2250	MINISCLoux (C.), MARTINO (G.) et SAJUS (L.). Contribution à l'étude de la réduction de composés du molybdène: complexes de l'azote moléculaire .....	2183
DURAND (M.) et LAURENT (J.-P.). Étude des propriétés moléculaires (rotation magnétique, susceptibilité magnétique et réfraction) de quelques composés chlorés de l'arsenic: $\text{Cl}_n\text{AsR}_{3-n}$ , $\text{Cl}_{3-n}\text{As}(\text{OR})_{3-n}$ , $\text{Cl}_n\text{As}(\text{NR}_2)_{3-n}$ .....	2169	MORIN (M.) et SCHARFF (J.-P.). La chélation mixte des ions métalliques par les amino-acides. Chélates simples et mixtes de l'ion nickel avec la glycine, la DL- $\alpha$ -alanine et la DL-valine .....	2198
FRANGE (B.). IV. — Hétérocycles bore-azote-carbone dérivés du dibora-2,4, diazaro-1,3 benzène et borazines correspondants .....	2165	REDJEB SADOK (B.) et PASCAL (Y.-L.). Étude conformationnelle des glycérols. I. — Étude théorique du glycérol par la méthode CNDO/2 .....	2217
FREUND (É.). Étude par spectroscopie Raman-laser des solutions aqueuses de silicates de sodium. I. — Résultats expérimentaux .....	2238	REDJEB SADOK (B.) et PASCAL (Y.-L.). Étude conformationnelle des glycérols. II. — Étude théorique du pentaméthyl glycérol par la méthode CNDO/2 .....	2226
FREUND (É.). Étude par spectroscopie Raman-laser des solutions aqueuses de silicates de sodium. II. — Interprétation des spectres .....	2244	SALMON (J.-M.) et VIALLET (P.). Essai d'interprétation du spectre Raman de quelques scintillateurs en phase liquide .....	2189

SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

BASTIDE (J.), HAMELIN (J.), TEXIER (F.) et Vo QUANG (Y.). Cycloaddition dipolaire-1,3 aux alcynes (Mise au Point) .....	2555	BOURSON (J.). Études en série benzimidazolique. IV. — Comportement de la méthylène-2 diméthyl-1,3 benzimidazolique; (a) réactions au niveau de la double liaison .....	2373
ACCARY (A.), INFARNET (Y.) et HUET (J.). Pyrolyse sur aluminés de phényl-4 dihydro-2,3 furannes .....	2424	BRUNO (F.) et DUBOIS (J.-É.). Électrosynthèse de Kolbe en présence de diènes conjugués: adsorption et intermédiaires réactionnels .....	2270
AUDIER (H. E.), BOTTIN (J.), FETIZON (M.), GRAMAIN (J. C.) et SOZZI (G.). Orientation de la fragmentation en spectrométrie de masse par introduction de groupements fonctionnels. XI. — Étude détaillée de la fragmentation des éthylèneedioxy-3,3 stéroïdes .....	2408	CHALCHAT (J.-C.), THÉRON (F.) et VESSIÈRE (R.). Réactivité nucléophile de la double liaisons carbone-carbone. IX. — Nitriles et esters $\beta$ -fluorocrotoniques et $\beta$ -iodocrotoniques. Réactions avec quelques nucléophiles oxygénés, sulfurés et azotés .....	2500
BASCOUL (J.), NIKOLAIDIS (D.), CRASTES DE PAULET (A.) et PICHAT (L.). Synthèse partielle d'époxy-2,3 squalène [ $1\text{-}^{14}\text{C}$ ] de haute activité spécifique .....	2318	COSSU-JOUVE (M.), SAVON (M.-C.) et UCCIANI (E.). Recherches sur les acroléines-2,3 disubstituées. I. — Synthèse par condensation des aldéhydes, catalysée par les résines anioniques .....	2429
BASTIDE (J.), EL GHANDOUR (N.) et HENRI-ROUSSEAU (O.). Interprétation de l'orientation de la cycloaddition dipolaire 1,3: application aux alcènes .....	2290	COTTIER (L.) et DESCOTES (G.). Cétols. Réactions de cyclisation. VII. — Tautomérie et déshydratation des $\omega$ -cétols cyclaniques .....	2451
BASTIDE (J.) et HENRI-ROUSSEAU (O.). Interprétation de l'orientation de la cycloaddition dipolaire 1,3: Application aux alcynes .....	2294	CROZAT (M.) et GERMAIN (J.-E.). Amoxydation catalytique des hydrocarbures et réactions apparentées. IX. — Cinétique de l'oxydation du propène sur les oxydes mixtes d'étain et d'antimoine .....	2498
BAUDOY (R.), GORÉ (J.) et ROUMESTANT (M.-L.). Préparation de dérivés alléniques à partir des acétates d'alcools propargyliques (III). Réaction du magnésium de $\text{ICH}_3$ sur des composés acétyléniques $\alpha,\alpha'$ -difonctionnels. Synthèse d'alcools $\alpha$ -alléniques $\alpha$ -iodés .....	2506	CURÉ (J.) et GAUDEMAR (M.). Sur la réaction de Reformatsky: préparation et réactivité des complexes organozinciques issus des $\alpha$ -bromamides .....	2418
BERTRAND (M.-P.) et SURZUR (J.-M.). Addition intramoléculaire des radicaux alkoxy. II. — Obtention de systèmes tétrahydrofuranniques par photolyse de nitrites d'alcool $\gamma$ -éthyléniques ( $\alpha$ ) .....	2393	DAUNIS (J.) et PIGIÈRE (C.). Étude en série as-triazine. XI. — Réaction de Grignard sur les méthyl-mercapto-3 et méthoxy-3 as-triazines .....	2493
DE BOTTON (M.). Action de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{MgCl}$ sur quelques cétones terpéniques saturées et insaturées $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ . I. — Obtention d'aldéhydes $\text{R}_2\text{CH}-\text{CHO}$ .....	2472	DEMERSEMAN (P.), RENÉ (L.), PLATZER (N.) et ROYER (R.). Recherches sur le benzofuranne. LII. — Nouvelles données concernant la réactivité du sommet 4 sur le squelette benzofurannique .....	2349

DUHAMEL (P.), DUHAMEL (L.) et KLEIN (J.-L.). Énamines $\beta$ -aminées: migration de la double liaison .....	2517	LE BERRE (A.), ETIENNE (A.) et COQUELIN (J.). Acides $\alpha$ -sulfo-carboxyliques et dérivés. III. — Sulfonylation et chlorosulfonation des acides acrylique et chloro-3 propionique .....	2266
DUHAMEL (L.), DUHAMEL (P.) et SIRET (P.). Synthèse des $\alpha$ -aminoaldéhydes par réduction d' $\alpha$ -aminoesters et d' $\alpha$ -aminoamides .....	2460	LEQUAN (R. M.) et SIMONNIN (M. P.). Étude RMN de dérivés éthyléniques du phosphore. Influence de la conformation des phosphines sur le sens de variation du couplage $^2J_{H-P}$ lors de la quaternisation du phosphore.	2365
DUMONT (C.) et VIDAL (M.). Étude des voies d'accès aux acyl-1 cyclopropènes: transfert de méthylène sur les dérivés acétyléniques; réaction organométallique du cyclopropényl-lithium; photolyse des acyl-3 diméthyl-5,5 pyrazolénines .....	2301	MAIGNAN (J.) et VIALLE (J.). Composés organiques sulfurés. XLV. — Sulfuration de cétones éthyléniques. Intermédiaires dans la synthèse des dithiole-1,2 thiones-3 .....	2388
ÉTIENNE (A.), LE BERRE (A.) et GIORGETTI (J.-P.). Thiadiazine-1,2,4 dioxydes-1,1. II. — Dérivés alkoxylés et aminés en 3 .....	2361	MANTIONE (R.) et NORMANT (H.). Addition de thiols sur les triples liaisons .....	2261
EUSTATHOPOULOS (H.), RINAUDO (J.) et BONNIER (J.-M.). Phénylation des diméthyl naphthalènes symétriques. I. — Étude quantitative de la phénylation radicalaire .....	2377	MARQUET (J.-P.), BISAGNI (É.) et ANDRÉ-LOUISFERT (J.). Furannes et pyrroles disubstitués en 2,3. XII. — Acylation de furannes porteurs d'un groupement électro-attracteur sur leur position 3 .....	2323
EUSTATHOPOULOS (H.), RINAUDO (J.) et BONNIER (J. M.). Phénylation des diméthyl naphthalènes symétriques. II. — Étude quantitative de la phénylation cationique .....	2380	MAZALEYRAT (J.-P.). Influence de la substitution géminal sur la solvataion des amines cyclohexaniques .....	2313
EUSTATHOPOULOS (H.), RINAUDO (J.) et BONNIER (J. M.). Phénylation des diméthyl naphthalènes symétriques. III. — Synthèses et identifications des isomères phénylés .....	2384	MENICHI (G.), HUBERT-HABART (M.) et ROYER (R.). Recherches sur le benzofuranne. LIII. — Possibilité d'accès aux furobenzoxazoles par l'intermédiaire d'aryl-azobenzofurannes <i>ortho</i> hydroxylés .....	2352
FOUR (P.). Évolution dans le milieu réactionnel des acides phényl undécanoïques formés par action du benzène sur l'acide $\omega$ -undécylénique en présence de $AlCl_3$ ; mise en évidence de la réaction de déphénylation de ces composés (Note de Laboratoire) .....	2546	METZNER (P.). Composés organiques sulfurés. XLIV. — Thiocétones $\alpha,\beta$ -éthyléniques: réaction avec les diazoalcanes .....	2297
GAILLARD (R.), GALSOMIAS (J.) et VIELES (P.). Propriétés de quelques sels d'ammonium: chlorhydrates et sels de morpholono-2 ammonium phényl-3 substitués. V .....	2422	MONJOINT (P.) et LALOI-DIARD (M.). Étude cinétique de l'hydrolyse du tosyl-1 imidazole et des chlorures de tosyl-1 méthyl-3 imidazolium et tosyl-1 diméthyl-2,3 imidazolium. Catalyse par les tampons .....	2357
GAYDOU (É. M.). Phosphates d'énols. IV. — Synthèses et propriétés physiques de phosphates non substitués sur le carbone 1 .....	2275	MOREAU (J.-L.) et GAUDEMAR (M.). Réactivité des organométalliques issus des bromures $\alpha$ -acétyléniques vis-à-vis des bases de Schiff. I. — Synthèse d'amines $\beta$ -acétyléniques et $\alpha$ -alléniques .....	2549
GAYDOU (É. M.), FREZE (R.) et BUONO (G.). Phosphates d'énols. V. — Synthèses et propriétés physiques de phosphates diversement substitués .....	2279	NOUGUIER (R.) et SURZUR (J.-M.). Addition intramoléculaire des radicaux alkoxy. III. — Synthèse de composés oxa-bicycliques pontés par photolyse de nitrites éthyléniques .....	2399
GAYDOU (É. M.), BUONO (G.) et FREZE (R.). Phosphates d'énols. VI. — Étude cinétique de la réaction de Perkow .....	2284	OFENBERG (H.) et ARVENTIEV (B.). Contributions à la chimie du benzofuranne. XXVI. — Réaction des phényl-3 ( $\beta$ -cyanoéthyl)-3 cétone-2 dihydro-2,3 benzofurannes avec l'iodure de méthylmagnésium (Note de laboratoire) .....	2512
GERIBALDI (S.), TORRI (G.) et AZZARO (M.). Synthèses dans la série bicyclo[2.2.2]octanique: I. — Comportements de cyclohexénones diversement substitués vis-à-vis des réactions de diénisation et de Diels-Alder .....	2521	PATIN (H.) et DABARD (R.). Contribution à l'étude des métalloènes. VIII. — Réduction du benzoylferrocène et des diacyl-1,1' ferrocènes selon Clemmensen. Structure des produits de duplication .....	2413
GERMAIN (A.), COMMEYRAS (A.) et CASADEVALL (A.). Mécanisme de la C-acylation des composés aromatiques et éthyléniques. XIII. — Structure des solutions d'acide trifluorométhane sulfonique (et fluorosulfonique) et d'anhydride acétique. Domaine d'existence et mécanisme de formation de l'ion acétylium .....	2527	PAULMIER (C.), MOREL (J.), SEMARD (D.) et PASTUOR (P.). Synthèses et propriétés chimiques de thiophènes et de sélénophènes carbonylés et hydroxylés .....	2434
GERMAIN (A.) et COMMEYRAS (A.). Mécanisme de la C-acylation des composés aromatiques et éthyléniques. XV. — Étude cinétique de la formation de l'ion acétylium dans les solutions d'anhydride acétique, dans les acides trifluorométhane sulfonique et fluorosulfonique .....	2532	PAYARD (M.). Nouveau mode de préparation du chlorure d'acide chromone carboxylique-2 (Note de Laboratoire).	2392
GERMAIN (A.), COMMEYRAS (A.) et CASADEVALL (A.). Mécanisme de la C-acylation des composés aromatiques et éthyléniques. XVI. — Étude cinétique de l'acétylation des composés aromatiques par l'anhydride acétique, en présence d'acides protoniques forts .....	2537	PETINAUX (M.) et AUNE (J. P.). Synthèse économique de l'indole. I. — Sur le craquage thermique d'esters de la N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)aniline .....	2485
GOURMELON (C.) et GRAFF (Y.). Action d'anhydrides de diacides-1,4 sur des composés aromatiques <i>méta</i> disubstitués. VII. — Action de l'anhydride maléique sur l'acide diméthoxy-3,5 benzoïque et son ester méthylique dans le nitrobenzène .....	2368	PETINAUX (M.) et AUNE (J. M.). Synthèse économique de l'indole. II. — Sur le mécanisme du craquage thermique du borate de N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)aniline .....	2490
HEYMÈS (R.), AMIARD (G.) et NOMINÉ (G.). Accès par synthèse totale aux analogues de la céphalosporine C. I. — Nouvelle synthèse d' $\alpha$ -amino $\beta$ -lactames .....	2343	PIETTE (J.-L.), TALBOT (J.-M.), GENARD (J.-C.) et RENSON (M.). Benzo(B)tellurophènes substitués en 2 .....	2468
JASSERAND (D.), GRANGER (R.), GIRARD (J. P.), CHAPAT (J. P.) et ROSSI (J. C.). Dérivés du diméthyl-1,2 cyclohexane. I. — Stéréochimie de l'attaque des diméthyl-3,4 cyclohexanones <i>cis</i> et <i>trans</i> par les organomagnésiens .....	2442	PIROËLLE (S.) et ROLLIN (P.). Autocondensation de $\beta$ -aminopropiophénones par le sodium .....	2543
JASSERAND (D.), GRANGER (R.), GIRARD (J. P.), CHAPAT (J. P.) et ROSSI (J. C.). Dérivés du diméthyl-1,2 cyclohexane. II. — Position de l'état de transition dans une cétone se présentant en équilibre conformationnel (attaque par les organomagnésiens de la diméthyl-3,4 cyclohexanone <i>cis</i> ) .....	2447	RENÉ (L.) et ROYER (R.). Recherches sur le benzofuranne. LIV. — Sur une nouvelle voie d'accès aux hydroxy benzofurannes .....	2355
JULIA (M.), SALARD (J. M.) et CHOTTARD (J. C.). Cyclisations radicalaires. XXI. — Cyclisations décarboxylantes d'hémiesters hepténoïques .....	2478	RIVIERE (M <sup>me</sup> H.) et TANG (P.-W.). Addition 1-4 de cuprates magnésiens ou lithiques sur les cétones $\alpha$ -éthyléniques. Études du mécanisme par examen de la configuration des énolates issus de l'addition 1-4 .....	2455
LASPERAS (M.) et CASADEVALL (E.). Conformation et réactivité de systèmes [4.n.0]bicycliques à jonction <i>trans</i> . XX. — Synthèse stéréospécifique de la fluoro-9 décalone-1 <i>trans</i> .....	2320	SAINT-RUF (G.), DE (A.) et PERCHE (J. C.). L'acide polyphosphorique, agent commode de la synthèse de Beyer-Combes; préparation et propriétés de quelques dérivés de la diméthyl-2,4 quinoléine .....	2514
LE BERRE (A.) et DELACROIX (A.). L'addition des sels d'amines tertiaires aux composés éthyléniques électrophiles. III. — Bétaïnes et sels quaternaires à partir d'acides $\alpha,\beta$ -insaturés .....	2404	SANTELLI (M.) et BERTRAND (M.). Synthèse de cétones et d'alcools alléniques .....	2326
		SANTELLI (M.) et BERTRAND (M.). Synthèse d'alcools $\beta$ -alléniques par réduction des ène-2 yne-4 ols-1. Première partie .....	2331
		SANTELLI (M.) et BERTRAND (M.). Synthèse d'alcools $\beta$ -alléniques par réduction des ène-2 yne-4 ols-1. Deuxième partie .....	2335
		SANTELLI (M.) et BERTRAND (M.). Hydrolyse d'un tosylate de vinylidénecyclopropylcarbinyne .....	2340
		WARTSKI (L.). Addition des réactifs de Grignard sur les formyl-2 arizidines. Stéréochimie et effets de solvant (Note préliminaire) .....	2466

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864

## DEMANDE D'ADHÉSION

*Je demande mon admission au titre de Membre de la Société Chimique de France.*

Nom et prénom : M., M<sup>me</sup>, M<sup>lle</sup> \* (en capitales) \_\_\_\_\_

Titres ou profession : \_\_\_\_\_

Adresse : \_\_\_\_\_

A \_\_\_\_\_ le \_\_\_\_\_ 197

Je désire adhérer :

- \* à la Division de chimie analytique.
- \* à la Division de chimie physique et chimie minérale.
- \* à la Division de chimie organique.
- \* à la Division de l'enseignement de la chimie.

MM. \_\_\_\_\_

présentent ma candidature.

Signature du demandeur : \_\_\_\_\_

Signature des parrains : \_\_\_\_\_

- \* Rayez la mention inutile.

Cette demande d'adhésion doit être envoyée au Secrétariat, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Vous recevrez ensuite des documents qui vous renseigneront sur la cotisation, le service des publications de la Société et les modalités de paiement.

## CHANGEMENT D'ADRESSE BULLETIN

Remplir cette fiche uniquement si nous devons rectifier l'adresse à laquelle le Bulletin et « l'Actualité chimique » doivent vous parvenir. A renvoyer au Secrétariat de la Société Chimique de France, 250, rue St-Jacques, 75005 Paris.

NOM \_\_\_\_\_

Prénom \_\_\_\_\_

Ancienne adresse \_\_\_\_\_

Nouvelle adresse \_\_\_\_\_

Observations \_\_\_\_\_

Nota : Seuls les changements d'adresses signalés à l'aide de cette fiche seront pris en considération.

Nous vous rappelons que chaque changement d'adresse doit être accompagné d'un règlement de 5 F.

**Partie réservée à la Société Chimique de France**  
(à ne pas remplir)

Ancienne adresse \_\_\_\_\_

Ancienne référence \_\_\_\_\_ Nouvelle référence \_\_\_\_\_