

65 Réunions

- 65 Assemblée générale du jeudi 14 mars 1974, à Paris
- 65 Division de chimie analytique : Table ronde sur la chromatographie en phase liquide des mercredi 13 et jeudi 14 mars 1974, à Lyon
- 65 Division de chimie organique : Journée parisienne du jeudi 14 mars 1974
- 66 Division de l'enseignement de la chimie : Journée du jeudi 14 mars 1974, à Paris
- 66 Journées des Sections de l'ouest des 8 et 9 mars 1974, à Nantes
- 74 Section de Rouen : Séance du mercredi 13 mars 1974
- 75 Séminaires de la S.C.F. : séances du jeudi 18 avril 1974

75 Communiqués

Assemblée annuelle 1974 : programme général provisoire
Division de chimie analytique : Journée sur les électrodes spécifiques et membranes liquides ; Groupe de thermodynamique expérimentale
32^e Congrès du G.A.M.S.
Division de chimie organique : Journées d'Orsay 1974
Séance de la Section de Caen du jeudi 25 avril 1974, au Mans

76 Nouveaux Membres

- 76 Compte rendu des séances des Sections régionales
- 80 Demandes et offres diverses
- 85 Sommaires des fascicules de Janvier-Février 1974 du Bulletin de la S.C.F.

Réunions

Assemblée générale du jeudi 14 mars 1974

Une Assemblée générale se tiendra le jeudi 14 mars 1974, à 9 heures, avant la Journée parisienne de chimie organique (voir ci-dessous), dans l'amphithéâtre A de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris 5^e. L'ordre du jour est le suivant :
Modification des articles 20, 29 et 29 *bis* du règlement intérieur de la S.C.F.

Division de chimie analytique

Table ronde sur la chromatographie en phase liquide

Cette table ronde, organisée par MM. Porthault et Lamotte, aura lieu à l'Université de Lyon I le mercredi 13 mars (après-midi) et le jeudi 14 mars (toute la journée). Les thèmes abordés au cours de ces Journées sont les suivants :

Mercredi 13 mars (après-midi).

Rappels généraux sur la chromatographie liquide.
La chromatographie sur couches minces : principalement l'influence des conditions expérimentales.

Jeudi 14 mars (toute la journée)

L'appareillage en chromatographie en colonnes à grande vitesse.

Les phases stationnaires.

L'exploitation des chromatogrammes. Les possibilités d'amélioration des résolutions.

La transposition des résultats de la couche mince à la colonne. Les possibilités de ces deux techniques en chromatographie préparative.

Un programme plus détaillé est à la disposition de toute personne intéressée.

En raison du nombre de places limitées, il sera nécessaire de s'inscrire au préalable.

Pour tous renseignements complémentaires ou inscription, s'adresser à M. A. Lamotte ou M. M. Porthault, Laboratoire de chimie analytique III, Université de Lyon I, 43 Boulevard du 11 novembre 1918, 69621-Villeurbanne (Téléphone (78) 52.07.04, Poste 36.17 ou 35.38).

Le vendredi 15 mars les laboratoires du Groupe Lyonnais de recherches sur les macromolécules organisent une réunion sur la chromatographie par perméation de gel, sous la présidence de M. Henri Benoit (Université de Strasbourg). Pour tous renseignements sur cette journée, s'adresser à M. André Revillon, L.A. 199. C.N.R.S. Institut de Catalyse, 39, Boulevard du 11 novembre 1918. 69100 Villeurbanne.

Division de chimie organique

Journée parisienne du jeudi 14 mars 1974

Cette journée aura lieu, après l'Assemblée générale de la S.C.F., à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, amphithéâtre A, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris (5^e) (parking disponible rue Soufflot).

Le programme de cette journée est le suivant :

de 9 h 15 à 10 h 15, Professeur P. Potier (Institut de Chimie des Substances Naturelles) :
Analyse structurale et synthèses de nouveaux alcaloïdes.

de 11 h 15 à 12 h 15, Professeur L. Ghosez (Université de Louvain) :
Nouveaux réactifs pour la synthèse organique.

de 15 à 16 heures, Professeur F. Minisci (Politecnico di Milano) :
Macroscopic polar effects in radical reactions

de 17 à 18 heures, Professeur V. Prelog (E.T.H. Zürich) :
Geometric enantiomerism.

Cette journée remplace le Séminaire S.C.F. du mois de mars.

Résumés des conférences

Analyse structurale et synthèse de nouveaux alcaloïdes, par P. Potier.

L'utilisation combinée de diverses méthodes spectroscopiques (U.V., I.R., R.M.N., masse, R.X.) et l'accessibilité de spectrographes de hautes performances ont considérablement simplifié les problèmes de détermination des structures de produits naturels complexes.

Des exemples, choisis dans le domaine des alcaloïdes indoliques seront donnés.

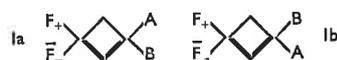
L'hémi-synthèse « bio-mimétique » et la synthèse totale de molécules du groupe de l'ervatamine seront exposées.

(Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette)

« Geometrical » enantiomerism,
par V. Prelog.

History of the concept. Combinatorial analysis of the D_{2h} skeletons with achiral, chiral and enantiomorphic ligands.

Synthesis of the « geometrical » enantiomers of the general type *1a* and *1b*



Specification of the configuration. Spectroscopic and chiroptic properties of the « geometrical » enantiomers. Determination of their configurations.

(E.T.H. Zürich)

Macroscopic polar effects in radical reactions, par F. Minisci.

The realization that polar effects in free-radical reactions can play a role much more important than that foreseeable only few years ago led in a short time to new free-radical reactions, characterized by high selectivity, versatility and synthetic interest in alkane, alkene and aromatic series.

The reactivity of aromatics with electrophilic and nucleophilic radicals is used as model for discussing the factors influencing the sensitivity to polar effects.

The following factors contribute to determine the polar selectivity, which sometimes is higher than that observed in classical ionic substitutions : 1) Polarity of the radical; 2) polarity of the substrate; 3) electronic configuration and polarizability of the radical; 4) strength of the bonds formed between radicals and substrates; 5) solvent effects. All these factors influence the degree of charge development in the transition state, considered similar to a charge-transfer complex.

A newly emerging area of aromatic substitutions, characterized by the intermediate formation of radical ions in the reactions of aromatics with electrophilic or nucleophilic species, suggests the possibility of a common mechanistic area for substitution with polar radicals and ionic reagents.

(Politecnico di Milano)

Division de l'enseignement de la chimie

Journée du jeudi 14 mars 1974

Une journée d'études concernant l'enseignement de la chimie en relation avec les problèmes de pollution aura lieu à partir de 9 heures, le 14 mars 1974, à l'E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, Paris 5^e (Amphithéâtre Paul-Langevin, escalier N, 2^e étage).
Le programme de la réunion est le suivant :

Introduction par M. Mouvier (Professeur à l'Université Paris VII).

Des conférences seront ensuite présentées sur les thèmes suivants :

1. *La pollution atmosphérique*, par M. Chovin (Directeur du Laboratoire Central de la Préfecture de Police).

2. *Les aérosols*, par M. Bricard (Professeur à l'Université Paris VI).

3. *Aspects industriels de la pollution atmosphérique*, par M. Detrie (Président du CITEPA).

4. *Toxicologie expérimentale*, par M. Fournier (Professeur à l'Université Saint-Louis-Lariboisière).

5. *Toxicologie clinique*, par M. Gaultier (Professeur à l'Université Saint-Louis-Lariboisière).

6. *Pollution des eaux*, par M. Mazoit (Directeur du laboratoire de contrôle de la Ville de Paris).

7. *Exemple de pollution des eaux par une mine désaffectée*, par M. Faucherre (Professeur à l'Université Paris VII).

Journées des Sections de l'ouest Nantes, 8 et 9 mars 1974

Ces Journées se tiendront à l'U.E.R. de chimie de l'Université de Nantes (boulevard Michelet).
Le programme est le suivant :

Division de chimie organique

(Résumés page 67)

Vendredi 8 mars

1^{er} thème : Applications spécifiques des méthodes physiques à la chimie moléculaire.

9 heures, (1) J. P. Pradère (Nantes) :
Spectrométrie de masse dans les séries ³H-dihydro-3,4 thiopyranniques et ²H-thiopyranniques.

9 h 20, (2) F. Lefevre, H. Lebail et M^{me} M. L. Martin (Nantes et Saclay) :
Étude par R.M.N. ¹H et ¹³C de vinylallènes.

9 h 40, (3) J. Cousseau et L. Gouin (Angers) :
Formation et structure d'hydrogénodichlorures d'alkylammonium par R.M.N. (¹H) et R.Q.N. (³⁵Cl).

10 heures, (4) P. Caillet (Rennes) :
Modes normaux de vibrations de l'acide benzoïque et du benzoate de méthyle.

10 h 20, (5) F. Dutragne, C. Michaud, P. Batail et D. Grandjean (Sevran et Rennes) :
Structure cristalline et moléculaire du (N-fluoro N-t-butyl) amino-1 trinitro-2,4,6 benzène.

10 h 40, (6) Mme L. Miginiac, J. Pernet, M. L. Filleux, N. Paulet, J. P. Dorie et G. J. Martin (Poitiers et Nantes) :
Obtention d'amidines substituées par synthèse organométallique. Étude R.M.N. de leur comportement dynamique.

11 h 10, Conférence de M. A. Horeau (Collège de France, Paris) :
L'apparition du pouvoir rotatoire sur la terre.

2^e thème : Synthèses dans des conditions extrêmes ou inhabituelles; activations sélectives; interprétations théoriques de la réactivité.

14 h 40, (7) M. Jubault (Rennes) :
Synthèse asymétrique par voie électrochimique. Réduction de l'acide phénylglyoxylique en présence d'alcaloïdes.

15 heures, (8) J. C. Jacquesy, Mme R. Jacquesy et U. Hong Ly (Poitiers) :
Réarrangement diénone-phénol et phénol-phénol en milieu hyperacide.

15 h 20, (9) J. C. Jacquesy, Mme R. Jacquesy et G. Joly (Poitiers) :
Réduction homogène en milieu hyperacide.

15 h 40, (10) P. Courtot et R. Rumin (Brest) :
Effet de longueur d'onde sur les processus photochimiques concurrents chez le diméthyl-2,6 heptatriène-1,3,5.

16 heures, (11) C. Betizeau, Mme G. Leclercq et R. Maurel (Poitiers) :
Activité de catalyseur bimétalliques Pt-Re.

16 h 40, (12) G. Perot, M. Guisnet et R. Maurel (Poitiers) :
Immérisation cis-trans et de position des oléfines sur catalyseurs acides : détermination du mécanisme par réaction de butènes marqués au deutérium.

17 heures, (13) F. Larher et J. Hamelin (Rennes) :
Extraction et caractérisation de l'acide β -triméthylaminopropionique dans les rameaux de Limonium Vulgare Mill.

17 h 20, (14) M. Joucla, Mme D. Grée et J. Hamelin (Rennes) :
Double sens d'addition de nitrones à des oléfines activées. Essai d'interprétation théorique.

17 h 40, (15) M. Ferrey, A. Robert et A. Foucaud (Rennes) :
Hydroxy-4 thiazoles; cycloaddition avec le maléate et le fumarate de méthyle.

18 heures, (16) Y. N'Guessan (Nantes) :
Étude théorique de la réactivité des vinyllogues de thioamides.

18 h 20, (17) O. Riobé (Angers) :
Préparation d'alkyl-2 dihydropyranes isomères.

Samedi 9 mars

3^e thème : Synthèse organique : ylures et composés de coordination.

9 heures, (18) M. Vaultier, D. Danion, R. Danion-Bougot, J. Hamelin et R. Carrié (Rennes) :
Réaction d'une aziridine ylure d'azométhine potentiel, avec quelques anions ambivalents.

9 h 20, (19) M. Birkofer (Dusseldorf) :
Hétérocycles C-siliciés.

9 h 40, (20) C. Gadreau et A. Foucaud (Rennes) :
Action des phosphoranes sur des nitriles : formation d'iminophosphoranes et transposition.

10 heures, (21) A. Vessières et P. Dixneuf (Rennes) :
Complexes métalliques de molécules organiques à carbonyle insaturé. Accès, propriétés et réactivité.

10 h 20, (22) D. Mourot et H. Patin (Rennes) :
Sels de ferrocenyl imminium : synthèse et propriétés.

11 heures, Conférence de M. J. Tirouflet (Université de Dijon) :
(Titre non encore précisé).

Division de chimie minérale

(Résumés page 71)

Vendredi 8 mars

9 h 15, (1) F. Menil (Bordeaux) :
Quelques applications de l'effet Mössbauer à la chimie du solide.

10 h 05, (2) A. Verbaère et M. Tournoux (Nantes) :
Stéréochimie du thallium I dans des composés oxygénés ternaires.

10 h 50, (3) B. Frit (Limoges) :
Synthèse et étude structurale de tellurates inédits de bismuth.

11 h 10, (4) J. Lucas, J. Pannetier, D. Bernard (Rennes) :
Nouveaux pyrochlores thio et oxyfluorés de Hg^{II}.

11 h 30, (5) M. Kuchen :
Chemisorptions chromatographie.

11 h 50, (6) Mlle Debelle, A. Hardy et P. Gravereau (Poitiers) :
Structure cristalline du chromate de fer et de potassium monohydraté.

12 h 10, (7) A. Bourreau, I. Guillaune et G. Valensi (Poitiers) :
Essai de détermination des températures de vitrification des solutions de soude et de potasse par conductimétrie.

14 h 30, Conférence de M. N. Bartlett :
Structure et liaison chimiques des composés de gaz rares.

15 h 40, (8) J. Ravez (Bordeaux) :
La ferroélectricité appliquée au cas des composés à structure bronzes oxygénés de tungstène quadratiques.

16 h 30 à 16 h 40, Pause.

16 h 40, (9) M. Danot, P. Molinie et J. Rouxel (Nantes) :
Problèmes posés par l'insertion de cations paramagnétiques et de molécules dans les structures lamellaires TS₂.

17 h 30, (10) Mme C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent et J. Prigent (Rennes) :
Le cluster octaédrique Me₆.

18 h 15, (11) R. Marchand, C. Hamon et J. Lang (Rennes) :
Préparation et étude structurale d'iodopnictures alcalinoterreux.

18 h 40, (12) P. J. Bonnet, M. Onillon, G. Le Flem et J. Perrin (Bordeaux) :
Pression partielle d'oxygène et synthèse minérale.

Samedi 9 mars

8 h 30, (13) J. P. Doumerc et M. Pouchard (Bordeaux) :
Stabilisation du tungstène + V dans des composés oxygénés : le tungstate (+ V) AlWO₄.

9 heures, (14) A. Guette et R. Naslain (Bordeaux) :
Sur la cristalochimie des tétraborures et de quelques phases riches en bore.

9 h 25, (15) P. Molinie, D. Jérôme et J. Rouxel (Nantes) :
Mesures supraconductrices et chimie dans quelques séries dérivées des chalcogénures TX₂ de niobium et tantale.

9 h 50, (16) Mlle J. Merey et A. Cointot (Poitiers) :
Comparaison entre les variations de résistance électrique et les propriétés d'adsorption d'un carbone microporeux.

10 h 15, (17) Mlles M. C. Veyssières et M. Dubicq et M. A. Cointot (Poitiers) :
Absorption en phase gazeuse d'hydrocarbures et de leurs mélanges binaires par le zéolithe 5A.

10 h 40, (18) Y. Laurent, R. Marchand et J. Lang (Rennes) :
Nitrures et oxynitrures à structure tétraédrique normale.

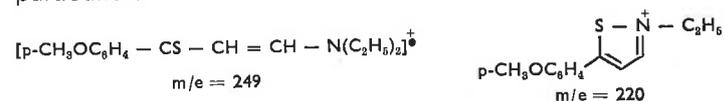
11 heures, Conférence de M. Oudar (Paris) :
Absorption des gaz sur les métaux : aspects thermodynamiques et structuraux.

Résumés des communications

A. Chimie organique

1. *Spectrométrie de masse dans les séries 2H-dihydro-3,4 thiopyranniques et 2H-thiopyranniques, par J. P. Pradère*

Les N,N-diéthylamino-4 p-anisyl-6 2H-dihydro-3,4 thiopyranes substitués en 3 par un groupement amido ou cyano subissent une rupture de cycle du type rétro Diels-Alder conduisant à l'ion $m/e = 249$. L'analyse de la décomposition de ce fragment donne des résultats comparables à ceux obtenus par Duguay (communication personnelle) lors de la fragmentation du vinylogue de thioamide correspondant. La fragmentation du métastable $m/e = 249$ conduit au fragment $m/e = 216$ (pic de base du spectre à $M - 86$). La fragmentation des métastables $m/e = 216$ et $m/e = 220$ a été plus particulièrement étudiée.



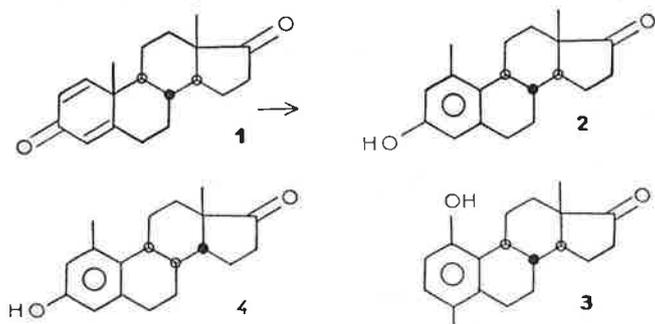
préférentiellement à l'un des énantiomères de l'acide mandélique avec un rendement optique qui peut dépasser 20 %.

Influence de l'inducteur (nature et concentration) et des autres paramètres expérimentaux (température, solvant, pH, potentiel de travail, agitation). Discussion des mécanismes.

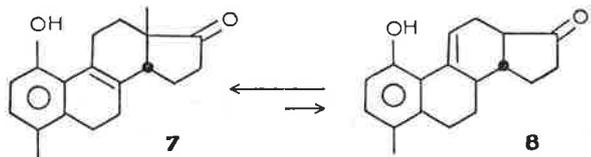
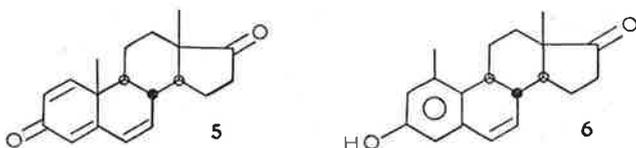
(Faculté des sciences de Rennes)

8. Réarrangement diénone-phénol et phénol-phénol en milieu hyperacide,
par J. C. Jacquesy, Mme R. Jacquesy et Ung Hong Ly

Le réarrangement diénone-phénol de l'androstadiène-1,4 dione-3,17 **1** conduit en milieu acide classique aux phénols **2** et/ou **3** suivant les conditions opératoires. En milieu hyperacide, la diénone **1** conduit primordialement au mélange des phénols **2** et **3** (rapport ~ 8/2). Le phénol **2** s'isomérise rapidement et quantitativement dans le milieu pour conduire au phénol **4**. L'étude cinétique de la réaction a été effectuée.



La triénone **5** conduit, en milieu acide classique, exclusivement au phénol **6**, alors qu'en milieu hyperacide on observe une réaction totalement différente conduisant au mélange équilibré des phénols **7** et **8**.



(U.E.R. de chimie, Poitiers, Lab. de chimie XII)

9. Réduction homogène en milieu hyperacide,
par J. C. Jacquesy, Mme R. Jacquesy et G. Joly

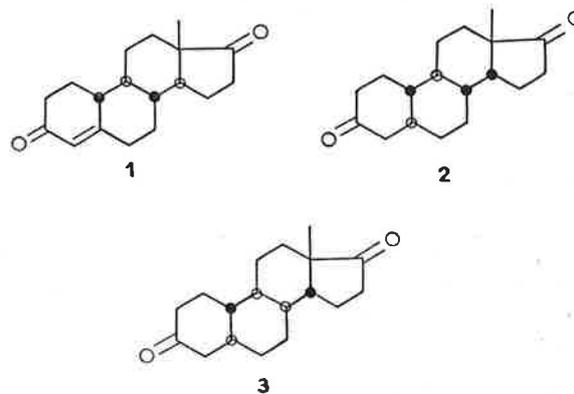
La réduction d'ions carbénium par des donneurs d'hydrogène en milieux hyperacides constitue une méthode de réduction homogène de systèmes insaturés.



En série stéroïde, l'énone **1** conduit ainsi avec de bons rendements aux cétones saturées **2** et **3**. L'utilisation de réducteurs deutériés permet de préciser que c'est sur un

ion carbénium situé en position 8 que s'effectue la réduction.

Cette nouvelle réaction permet donc l'introduction spécifique de deutérium en une position difficilement accessible par les méthodes usuelles.

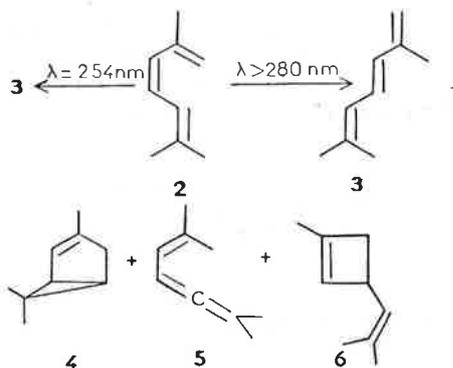


(U.E.R. de chimie, Poitiers, Lab. de chimie XII)

10. Effet de longueur d'onde sur les processus photochimiques concurrents chez le diméthyl-2,6 heptatriène-1,3,5,

par P. Courtot et R. Rumin

Lors de l'irradiation du Z-diméthyl-2,6 heptatriène-1,3,5 **2**, nous avons mis en évidence un fort effet de la longueur d'onde d'excitation : en utilisant les radiations de $\lambda > 280$ nm, on obtient un mélange des 4 photoisomères **3**, **4**, **5** et **6**, par contre en irradiant à 254 nm, il se forme essentiellement l'isomère **3**.



(Laboratoire de chimie organique, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le-Gorgeu, 29283 Brest Cédex)

11. Activité de catalyseurs bimétalliques Pt — Re,
par M. C. Betizeau, Mme G. Leclercq et M. R. Maurel

On a comparé l'activité de catalyseurs Pt — Re sur Al_2O_3 à divers teneurs en Re pour les réactions d'hydrogénation du benzène, de déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane, d'hydrogénolyse du cyclopentane, d'hydrogénolyse du butane et d'échange benzène-deutérium. Les courbes représentant les variations des activités en fonction de la composition du catalyseur ont des allures variables selon la réaction utilisée.

Les mesures d'activités effectuées sur des mélanges mécaniques de Pt — Al_2O_3 et Re — Al_2O_3 ont donné des résultats analogues à ceux obtenus avec les catalyseurs bimétalliques, mais seulement lorsque les catalyseurs Pt — Al_2O_3 et Re — Al_2O_3 ont été réduits ensemble. On avancera et discutera quelques hypothèses pouvant rendre compte de l'ensemble des résultats.

(Laboratoire de catalyse organique, E.R.A. au C.N.R.S., Université de Poitiers)

12. *Isomérisation cis-trans et de position des oléfines sur catalyseurs acides : détermination du mécanisme par réaction de butènes marqués au deutérium, par MM. G. Perot, M. Guisnet et R. Maurel*

Les butènes 2 *cis* et *trans* 2,3 d_2 et 1,4 d_6 ont été préparés sélectivement et on a étudié leur transformation sur alumine à 250 °C et sur silice-alumine à 85 °C. La mesure de leur vitesse d'isomérisation en compétition avec un étalon interne a permis de chiffrer l'effet isotopique du deutérium dans chaque position. La répartition du deutérium a été déterminée par spectrométrie de masse. Les résultats montrent que l'isomérisation de position ne se fait pas par un transfert intramoléculaire du proton et fait appel aux sites de Brønsted des catalyseurs tandis que l'isomérisation *cis-trans* se fait au moins partiellement de façon intramoléculaire.

(Laboratoire de catalyse organique, E.R.A. au C.N.R.S., Université de Poitiers)

13. *Extraction et caractérisation de l'acide β -triméthylaminopropionique dans les rameaux de *Limonium vulgare* Mill, par F. Larher et J. Hamelin*

L'acide β -triméthylaminopropionique présent dans les rameaux de *Limonium vulgare* est isolé sous forme de chlorhydrate par chromatographie et électrophorèse. Son identification est réalisée par étude des spectres (I.R., R.M.N., masse) et par comparaison avec un échantillon préparé d'une manière univoque.

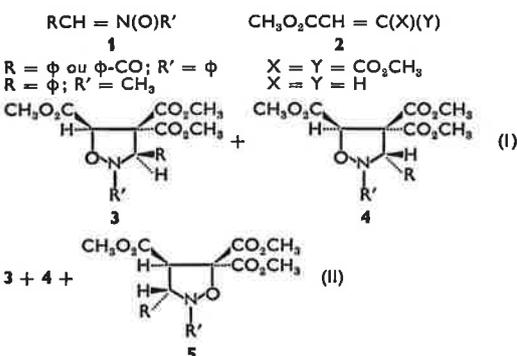
L'identification de cette bêtaïne permet de rendre compte de la présence de triméthylamine dans les extraits obtenus à partir de *L. vulgare* et ainsi d'aborder l'étude du métabolisme des composés à ammonium quaternaire dans cette plante. Cette bêtaïne peut former un ester avec la choline qui elle-même a été identifiée.

(Laboratoire de biologie végétale, U.E.R. des Sciences Biologiques, Université de Rennes et Groupe de recherche de physicochimie structurale, U.E.R. S.P.M., Université de Rennes)

14. *Double sens d'addition de nitrones à des oléfines activées. Essai d'interprétation théorique, par M. Joucla *, Mme D. Grée ** et J. Hamelin ***

L'addition de quelques nitrones 1 à l'oléfine 2, $X = Y = \text{CO}_2\text{CH}_3$, conduit à des résultats différents suivant les conditions de la réaction :

A température ambiante, on observe la formation des isoxazolidines épimères 3 et 4 (I).



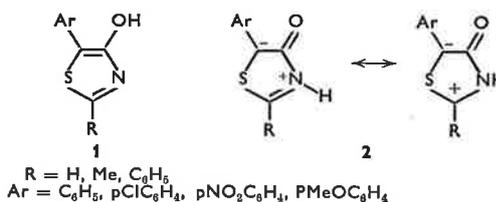
A l'ébullition du benzène on observe la formation d'une isoxazolidine résultant de l'orientation inverse 5 dont la stéréochimie est précisée (II). Le contrôle cinétique dans le premier cas et thermodynamique dans le second est établi et la réversibilité de la réaction est mise en évidence.

Lors de l'addition à l'oléfine 2 $X = Y = \text{H}$, on obtient quatre isoxazolidines : (deux épimères pour chaque sens d'addition). Les calculs des coefficients et des énergies des orbitales, des nitrones et des oléfines effectués par la méthode INDO, permettent de discuter le sens d'addition et la stéréochimie de l'approche de l'oléfine par le dipôle.

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

15. *Hydroxy-4 thiazoles; cycloaddition avec le maléate et le fumarate de méthyle, par M. Ferrey, A. Robert et A. Foucaud*

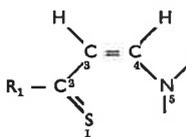
Les hydroxy-4 thiazoles 1 sont préparés par action d'un thioamide sur un dicyano-2,2 oxirane. Ces composés 1 existent en solution (chloroforme, acétone) sous une forme hydroxy prédominante. Le maléate et le fumarate de méthyle s'additionnent sur ces composés. Les produits de cycloaddition obtenus pourraient résulter soit d'une réaction de Diels et Alder sur la forme 1, soit d'une cycloaddition dipolaire-1,3 sur la forme tautomère 2. La structure des composés obtenus est discutée. On montre que l'addition est bien stéréospécifique.



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

16. *Étude théorique de la réactivité des vinylogues de thioamides, par Yao N'Guessan*

Les vinylogues de thioamides subissent des réactions d'alkylation, de transamination et des réactions de type Diels-Alder. Nous avons tenté d'aborder le problème du point de vue théorique, en effectuant des calculs de type Hückel et CNDO/2.

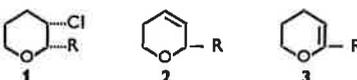


Nous avons confronté les résultats expérimentaux avec ceux obtenus par les calculs et montré que les transaminations s'opéraient par une attaque nucléophile sur le centre 4. La plupart des réactions de Diels-Alder ont été expliquées en appliquant la théorie de la réactivité de Klopman.

(Laboratoire de chimie organique 2, Université de Nantes)

17. *Préparation d'alkyl-2 dihydropyranes isomères, par O. Riobé*

Reprenant d'anciens travaux, on réexamine à la lumière des méthodes physiques actuelles (R.M.N., C.P.V., C.C.M...) la structure des alkyl-2 chloro-3 tétrahydropyranes 1 et les produits résultant de leur déshydrohalogénéation par la potasse et le *t*-butylate de K.

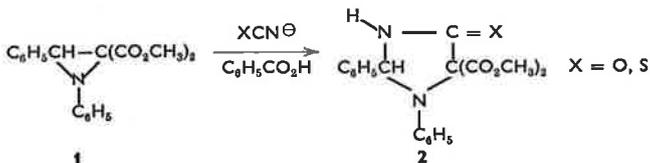


Les dihydropyrannes isomères sont dosés par R.M.N., et les isomères **2** sont séparés, tandis que les isomères **3** sont synthétisés à l'état pur par une voie nouvelle.

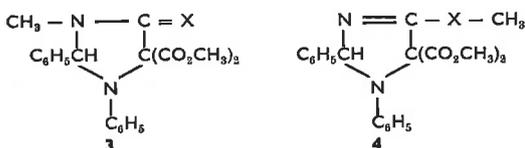
(Équipe de recherche C.N.R.S. n° 14, Laboratoire de synthèse et électrochimie organiques, Université Catholique de l'Ouest, B.P. 858, 49005 Angers Cédex)

18. Réaction d'une aziridine ylure d'azométhine potentiel, avec quelques anions ambivalents, par M. Vaultier, D. Danion, R. Danion-Bougot, J. Hamelin et R. Carrie

L'addition des ions cyanate et thiocyanate avec l'aziridine **1**, conduit aux hétérocycles **2**. Ces derniers



méthylés à l'aide de CH_2N_2 donnent le mélange des composés **3** et **4**.

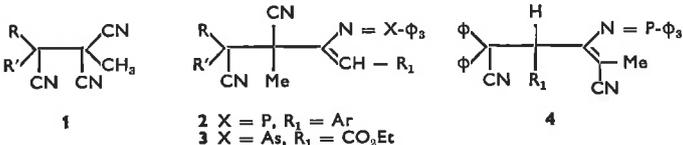


L'étude des spectres (I.R., R.M.N. et masse) des composés **2**, **3** et **4** permet d'établir la structure de **2**. La synthèse univoque des composés **3** est effectuée par cycloaddition de l'ylure d'azométhine dérivé de **1** aux isocyanate et isothiocyanate de méthyle. Le mécanisme de la réaction est discuté. L'étude d'autres anions ambivalents est abordée.

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

20. Action des phosphoranes sur des nitriles : formation d'imino-phosphoranes ; transposition, par C. Gadreau et A. Foucaud

L'action des ylures du phosphore sur les nitriles a été relativement peu étudiée. Nous avons examiné l'action des ylures $\varphi_3\text{P} = \text{CH} \cdot \text{Ar}$ sur les nitriles peu activés **1**. On obtient ainsi un iminophosphorane **2** isolable. Mais dans le cas où $\text{R} = \text{R}' = \varphi$, la réaction s'accompagne d'une transposition du groupe $\varphi_2(\text{CN})\text{C}$ et donne un nouveau iminophosphorane **4**. L'ylure $\varphi_3\text{P} = \text{CH} - \text{CO}_2\text{Et}$ ne réagit pas avec les nitriles **1**, mais l'ylure d'arsenic $\varphi_3\text{As} = \text{CH} - \text{CO}_2\text{Et}$ réagit aisément en donnant la triphénylarsine imine **3**.

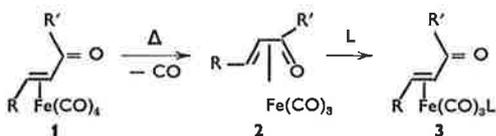


(Groupe de chimie structurale, Université de Rennes, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cédex)

21. Complexes métalliques de molécules organiques à carbonyle α,β -insaturé. Accès, propriétés et réactivité, par A. Vessières et P. Dixneuf

L'action de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ sur des squelettes $\text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{O}$ conduit aux complexes **1**. Nous avons préparé des

dérivés **3** pour stabiliser la liaison métal-ligand organique. Le processus utilisé est basé sur la formation, suivie de déplacement, du ligand carbonyle π dans les complexes **2**.



Nous avons obtenu de bons résultats avec $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$. L'influence du ligand est décelable par I.R. (νCO) et de façon plus précise par R.M.N. des protons éthyléniques. L'avantage supplémentaire du ligand PMe_2Ph est de présenter une nette diastéréotopie de ses groupements méthyliques.

Nous aborderons les premiers résultats concernant la modification, par complexation, de la réactivité du squelette vis-à-vis de l'addition 1,2.

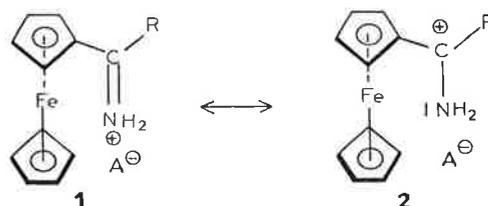
(Laboratoire de chimie des organométalliques, Université de Rennes, 35031 Rennes Cédex)

22. Sels de ferrocénylimminium : synthèse et propriétés,

par D. Mourot et H. Patin

On obtient rapidement et avec d'excellents rendements des sels de ferrocénylimminium en réduisant des oximes α -ferrocéniques par TiCl_3 .

Leur structure établie par les méthodes physico-chimiques correspond, selon nous, à la stabilisation d'une entité mésomère des ions α -ferrocénylcarbonium.



Nous décrivons quelques propriétés chimiques de ces nouveaux dérivés que l'on interprète en considérant des attaques nucléophiles sur l'entité **2**.

(Laboratoire de chimie des organométalliques, Université de Rennes I- 35031 Rennes Cédex)

B. Chimie minérale

1. Quelques applications de l'effet Mössbauer à la chimie du solide,

par F. Ménil

Depuis sa mise en évidence par R. Mössbauer en 1958, le phénomène d'absorption résonnante de rayons γ sans recul a connu un développement spectaculaire dans des domaines extrêmement variés et en particulier dans celui de la chimie du solide. Nous traiterons plus spécialement les composés du fer qui fournissent les meilleurs exemples d'applications de l'effet Mössbauer à la chimie du solide.

Les valeurs des paramètres Mössbauer reflètent les interactions entre le noyau, les électrons et le réseau environnants. Elles permettent de préciser d'une manière générale le degré d'oxydation du fer, son état de spin, le degré de covalence des liaisons fer-ligand, l'existence d'une distorsion du site cristallographique dans lequel est situé le fer, la présence de couplages magnétiques.

Dans certaines structures, il est également possible d'obtenir des informations sur la distribution des ions

au sein du réseau : phénomènes ordre-désordre, répartition du fer dans les sites octaédriques et tétraédriques des grenats, des spinelles, mise en évidence de clusters...

L'inconvénient majeur de l'effet Mössbauer est lié au nombre limité d'isotopes résonnants. Il est cependant possible de généraliser dans une certaine mesure l'effet Mössbauer à des composés ne contenant pas d'isotope résonnant en dopant ces composés avec un élément Mössbauer.

Ces différentes applications de l'effet Mössbauer seront illustrées par quelques exemples significatifs extraits des travaux effectués au laboratoire depuis quelques années.

(Service de chimie minérale structurale, Université de Bordeaux I)

2. Stéréochimie du thallium I dans des composés oxygénés ternaires,

par A. Verbaère et M. Tournoux

La détermination de la structure de plusieurs phases du type $Tl_2M_2O_7$ a été effectuée au laboratoire.

L'examen de l'environnement par l'oxygène des atomes de thallium I révèle une tendance marquée de cet élément à exercer des coordinences faibles, comprises entre 2 et 5. C'est le cas par exemple des phases Tl_3BO_3 , Tl_4O_3 , Tl_2TiO_3 , Tl_2SnO_3 , Tl_5SbO_5 dans lesquelles le doublet solitaire de Tl^I joue un rôle stéréochimique qui rapproche le thallium des éléments lourds des groupes B. La composition semble être un facteur influant sur le comportement du doublet du thallium; ainsi, pour une teneur en thallium I relativement faible, l'étude de phases de type hollandite permet de rapprocher par leur stéréochimie le thallium et le rubidium.

(Laboratoire de chimie minérale B, U.E.R. de chimie, Université de Nantes, B.P. 1044, Nantes Cédex)

3. Synthèse et étude structurale de tellurates inédits de bismuth,

par B. Frit

L'action de l'oxygène sur les tellurites de bismuth a permis de mettre en évidence, outre un composé inédit $Bi_2Te_2O_8$ où coexistent tellure IV et tellure VI, deux tellurates, $Bi_6Te_2O_{15}$ et Bi_2TeO_6 . La stabilité thermique et les caractéristiques structurales de ces nouvelles phases cristallines ont été précisées. La structure cristalline de Bi_2TeO_6 a été déterminée par analyse du spectre X de poudre et affinée par une méthode de moindres carrés jusqu'à un coefficient $R = 0,054$. Elle est très voisine de celles des composés homologues Bi_2MoO_6 et Bi_2WO_6 . Sa non polarité (groupe spatial $Cmca$) exclut toute possibilité de ferroélectricité. Le rôle stéréochimique du doublet solitaire du bismuth a été mis en évidence.

(Laboratoire de chimie structurale, U.E.R. des sciences, 123, rue Albert-Thomas, 87100 Limoges)

4. Nouveaux pyrochlores thio et oxyfluorés de Hg^{II} ,

par J. Pannetier, D. Bernard et J. Lucas

De nouveaux composés $Hg_2M^{II}_2F_6S$ et $Hg_2M^{II}_2F_6O$ ($M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$) ont été synthétisés. Ils présentent tous une structure pyrochlore cubique ($Fd3m$) à l'exception des composés au cuivre II qui montrent une distorsion rhomboédrique. La structure de quelques composés a été déterminée à partir de mesures d'intensité diffractées sur poudre; le paramètre de position anionique x (48f) varie entre .315 et .318. Les distances $Hg - O$ et $Hg - F$ sont supérieures aux distances habituellement

observées, mais les distances $Hg - S$ sont plus petites que celles déterminées pour HgS .

(Laboratoire de chimie minérale D, Équipe associée au C.N.R.S., Université de Rennes, Avenue du Général-Leclerc, 35031 Rennes Cédex)

6. Structure cristalline du chromate de fer et de potassium monohydraté,

par Mlle V. Debelle, P. Gravereau et A. Hardy

La détermination de la structure cristalline de $KFe(CrO_4)_2 \cdot H_2O$ fait partie de l'étude structurale des composés de formule générale $M^I Fe(CrO_4)_2 \cdot nH_2O$. La maille, monoclinique, a pour paramètres : $a = 9,363 \text{ \AA}$, $b = 5,498 \text{ \AA}$, $c = 7,667 \text{ \AA}$ et $\beta = 101,11^\circ$; le groupe d'espace est $P 2_1/m$ et $Z = 2$. L'affinement de la structure sur la base de l'isotypie avec le sulfate correspondant, la krausite, conduit à un facteur $R = 0,107$.

La structure est constituée de chaînes $n[Fe_2(CrO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$ suivant la direction $[010]$ reliées entre elles par les ions potassiums et des liaisons hydrogène.

(Laboratoire de cristallographie minérale, Groupe de recherches de chimie physique de la combustion, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers)

7. Essais de détermination des températures de vitrification des solutions de soude et de potasse par conductimétrie,

par A. Bourreau, I. Guillaume et G. Valensi

Dans un travail antérieur, ces températures de vitrification ont été déterminées sur des solutions aqueuses d'halogénures alcalins à l'aide de mesures de conductivité. Cette même méthode a été étendue à des solutions de soude et de potasse entre -20 et $+40^\circ C$ pour des concentrations allant de 0,1 M à la saturation.

Outre la température de vitrification, nous avons pu calculer les énergies d'activation.

(Laboratoire de thermodynamique chimique et électrochimie « Chimie I », 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers)

8. La ferroélectricité appliquée au cas des composés à structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques »,

par J. Ravez

Dans une première partie l'auteur rappelle les caractéristiques générales des composés ferroélectriques, les diverses familles présentant de telles propriétés, l'origine de la polarisation spontanée et indique quelques applications de ces matériaux.

La seconde partie est consacrée au cas des phases de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques ». Les propriétés ferroélectriques sont reliées aux distorsions structurales. Ces phases présentent un grand intérêt pour les applications en ferroélectricité et en optique non linéaire en raison des températures de Curie et des rendements harmoniques élevés.

(Service de chimie minérale structurale, Université de Bordeaux I)

9. Problèmes posés par l'insertion de molécules et de cations paramagnétiques dans les structures lamellaires TS_2 ,

par M. Danot, P. Molinie et J. Rouxel

Après une brève introduction sur les structures lamellaires des chalcogénures de transition, les édifices obtenus à la suite de réactions avec des éléments 3d sont interprétés en fonction d'une

perspective générale tenant compte du type de sites occupés et des problèmes de polytypisme.

Les questions qui se posent concernent notamment les limites de phases qui ne correspondent jamais à la saturation cristallographique de la structure, les problèmes de supraconductivité dans les structures « mille-feuilles » et l'interprétation des mesures électriques et magnétiques. Dans ce dernier cas, si des modèles simples peuvent être proposés dans le cas de NbS_2 , les phases $\text{T}'_a\text{ZrS}_2$ et $\text{T}'_a\text{HfS}_2$ obligent à envisager la formation de clusters de zirconium et de hafnium, tandis que, pour les systèmes $\text{T}'_a\text{TiS}_2$, aucune interprétation satisfaisante ne saurait encore être avancée, notamment au sujet d'un type original de traînage magnétique en champ fort. Le problème de certaines structures unidimensionnelles sera évoqué.

(Laboratoire de chimie minérale A, Nantes)

10. Le cluster octaédrique Me_6 ,

par Mme C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent et J. Prigent

Le cluster Me_6 se retrouve essentiellement dans les halogénures de molybdène, tungstène, niobium, tantale et les chalcogénures de molybdène. Ce cluster Me_6 est octaédrique : les distances $\text{Me} - \text{Me}$ sont du même ordre que dans le métal et l'état d'oxydation de l'élément Me peut varier de 1,83 à 3. Il est entouré de ligands qui peuvent ponter soit les faces de l'octaèdre pour former le motif (Me_6Y_8) ($\text{Y} = \text{halogène}$ ou chalcogène) (1, 2) soit les arêtes pour former le motif $(\text{Me}_6\text{X}_{12})$ ($\text{X} = \text{halogène}$).

Ces motifs sont entourés par des ligands dits « centrifuges » qui peuvent être pontant ou terminaux. On admet que ces motifs sont chargés positivement dans les halogénures, neutres dans les chalcogénures Mo_6Y_8 ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) (2, 3), et chargés négativement dans les phases ternaires $\text{M}'\text{Mo}_6\text{Y}_8$ ($\text{M}' = \text{éléments métalliques}$) ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) (4, 5).

(1) Mme C. Perrin, MM. M. Sergent et J. Prigent, *C.R. Acad. Sci.*, 1973, 277 C, 465.

(2) Mme O. Bars, MM. J. Guillevis et D. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, 1973, 6, 335.

(3) M. Spiesser, Thèse, Nantes.

(4) R. Chevrel, M. Sergent et J. Prigent, *J. Solid State Chem.*, 1971, 3, 515.

(5) M. Sergent et R. Chevrel, *J. Solid State Chem.*, 1973, 6, 433.

(Université de Rennes, Équipe de recherche associée au C.N.R.S. n° 139, Laboratoire de chimie minérale B, Avenue du Général-Leclerc, 35 Rennes)

11. Préparation et étude structurale d'iodopnictures alcalinoterreux,

par R. Marchand, C. Hamon et J. Lang

L'étude des neuf systèmes $\text{M} - \text{Y} - \text{I}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Y} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) a été entreprise dans le but de préparer des pseudo-chalcogénures dans lesquels l'élément VI est remplacé par un couple $\text{V} + \text{VII}$. Deux séries de phases nouvelles, étroitement apparentées au type NaCl ont été mises en évidence. Les composés M_2YI cristallisent dans le système rhomboédrique (groupe spatial $\text{R}_3\bar{m}$) et sont un premier exemple de structure anti αNaFeO_2 . Les phases de composition variable $\text{M}_{3+x}\text{Y}_{1+x}\text{I}_{3-x}$ sont de symétrie cubique (groupe spatial $\text{I}_4\bar{3}2$) et constituent un nouveau type de surstructure NaCl . On décrira les deux structures en les plaçant dans une systématique

générale des structures normales et déficitaires dérivées de NaCl .

(U.E.R. « S.P.M. » Rennes, Laboratoire de chimie minérale C)

12. Pression partielle d'oxygène et synthèse minérale, par J. P. Bonnet, G. Le Flem, M. Onillon et J. Perrin

Les difficultés de réalisation et surtout de mesure ont fait que la variable importante que constitue la pression partielle de l'oxygène a été relativement négligée en synthèse minérale.

Il est actuellement possible, grâce aux électrolytes solides à conduction par les ions O^{2-} , de réaliser des piles de concentration qui permettent d'étudier systématiquement l'influence de cette variable sur les équilibres entre oxydes de métaux.

Le domaine d'application de la technique est très vaste : il va de la détermination des diagrammes de phases et des propriétés thermodynamiques à la définition de nouvelles conditions de synthèse, particulièrement précieuses pour les composés non stœchiométriques. Une illustration sera fournie à propos du système $\text{Fe} - \text{W} - \text{O}$.

(Laboratoire de chimie minérale structurale, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence)

13. Stabilisation du tungstène + V dans des composés oxygénés : synthèse et propriétés structurales et physiques du tungstate (+ V) AlWO_4 ,

par J. P. Doumerc et M. Pouchard

Le degré d'oxydation + V du tungstène est particulièrement peu stable, surtout dans les phases oxygénées. Sa stabilisation peut cependant être obtenue dans des phases à caractère métallique par suite de la formation de bandes antiliantes π^* (bronzes de tungstène). Le but de cet exposé est de montrer comment la formation de paires $\text{W} - \text{W}$ piégeant les électrons $5d^1(t2g)$ du tungstène, apporte également une stabilisation du réseau et permet ainsi l'existence de tungstates + V. La synthèse sous haute pression ainsi que la croissance cristalline de AlWO_4 illustre ces remarques que confirme une étude de ses propriétés structurales et physiques.

(Laboratoire de chimie minérale structurale, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence)

14. Sur la cristallographie des tétraborures et de quelques phases riches en bore,

par A. Guette et R. Naslain

Le tétraborure de magnésium MgB_4 constitue au sein de la famille des phases MB_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ln}, \text{Th}, \text{U}$) un nouveau type structural. Le trait le plus original de la structure de MgB_4 est sans aucun doute le fait qu'elle repose sur la présence de chaînes d'atomes de bore constituées de motifs pyramidaux à base pentagonale. Cette configuration pyramidale B_5 qui présente un pseudo-axe de symétrie d'ordre 5 est assez commune pour les borures très riches en bore et pour le bore lui-même mais n'avait jamais été signalée dans un borure de type MB_4 .

Tous les tétraborures possèdent un réseau tridimensionnel de bore construit à partir d'un motif structural spécifique. Dans CrB_4 et MnB_4 le motif carré B_4 est fortement individualisé, parallèlement la coordinence du bore est uniforme et égale à 4. Dans MgB_4 au contraire, les motifs pyramidaux B_5 sont partiellement condensés, ce qui préfigure déjà les polyèdres icosaédriques complexes des borures plus riches en bore. La condensation des motifs dans MgB_4 s'accompagne d'une forte élévation

de la coordinence du bore [coordinences 4(25 %), 5(50 %) et 6(25 %)]. Le cas des tétraborures de type ThB_4 est intermédiaire puisque les motifs octaédriques B_6 forment bien des chaînes sans qu'il y ait toutefois condensation directe.

MgB_4 est parmi les tétraborures celui qui, sur le plan structural, se rapproche le plus des phases très riches en bore. Une filiation structurale entre les motifs structuraux B_6 de MgB_4 , B_{12} de NaB_{15} , $\text{B}_{12}(\text{B}_6)_{12}$ du bore rh.β et $\text{B}_{12}(\text{B}_{12})_{12}$ de YB_{66} sera décrite.

(Service de chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 33405 Talence)

15. Mesures supraconductrices et chimie dans quelques séries dérivées des chalcogénures TX_2 de niobium et tantale,

par P. Molinie *, D. Jérôme ** et J. Rouxel *

Plusieurs auteurs ont réussi récemment des insertions moléculaires organiques dans NbS_2 . Cependant aucune étude structurale n'a été réalisée, on s'est contenté de mesurer les T_c de supraconductivité. Ces T_c sont peu élevées et sans intérêt. Par contre il y a dans la méthode une possibilité de découplage entre eux des différents feuilletts successifs, ce qui permettrait pour la première fois de proposer un traitement à deux dimensions des phénomènes de supraconductivité. Le phénomène inverse est obtenu en exerçant des pressions uniaxiales sur NbS_2 . A chaque fois les structures sont à déterminer. Nous réalisons par ailleurs de nouvelles insertions, en particulier de molécules minérales contenant des cations paramagnétiques. On sait en effet que le paramagnétisme détruit la supraconductivité. Cependant la destruction n'apparaît pas comme instantanée. Il existe une loi entre l'abaissement de la T_c et la concentration en ions paramagnétiques. La méthode se révèle actuellement le plus sûr moyen de dosage d'impuretés paramagnétiques dans NbS_2 ; elle nous permet par ailleurs d'étudier les phases $T_c\text{NbS}_2$, $T_c\text{NbSe}_2$, $T_c\text{TaS}_2$ et $T_c\text{TaSe}_2$. Enfin une transition supraconductrice est plus ou moins brutale (supraconducteurs de première ou deuxième espèce). Mais surtout nous notons que des fluctuations élargissant la transition prouvent l'existence éventuelle de plusieurs phases lamellaires de même composition mais de structures différentes. Ceci nous permet de reconnaître la présence de polytypes dans un matériau supraconducteur.

(* Chimie minérale A, Nantes et ** Physique du solide, Paris-Orsay)

16. Comparaison entre les variations de résistance électrique et les propriétés d'adsorption d'un carbone microporeux,

par Mlle J. Mery et M. A. Cointot

Les corrélations entre les variations de résistance électrique de carbone microporeux NC 35 et la masse de gaz adsorbée ont été établies pour la vapeur d'eau, l'anhydride carbonique, le méthane, l'ammoniac et l'anhydride sulfureux. Les mesures sont effectuées au moyen d'une thermobalance couplée à une cellule de mesure de résistance électrique traversée par le gaz.

Les isothermes d'adsorption et de résistance électrique obtenus présentent une allure différente pour tous les gaz, quelle que soit la température.

Pour les pressions supérieures à 10 torr, la théorie du remplissage en volume des micropores est vérifiée, tandis que pour une pression inférieure, le schéma de Langmuir semble s'appliquer. Les capacités d'adsorption décroissent dans l'ordre suivant des gaz considérés : azote, anhydride sulfureux, ammoniac, anhydride carbonique et méthane.

De la comparaison des courbes thermogravimétriques et des variations de résistance électrique, il ressort que la

mesure de résistance constitue une méthode de détection précise dès les très faibles pressions de gaz (dans un domaine inférieur à 1 torr); et le passage de quantité importante de ces gaz entraîne une saturation de l'échantillon du point de vue de la variation de résistance électrique.

(Groupe de recherches de chimie-physique de la combustion, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers)

17. Adsorption en phase gazeuse d'hydrocarbures et de leurs mélanges binaires par la zéolithe 5A, par Mlles M-C. Veyssière et M. Dubicq et M. A. Cointot

L'adsorption par la zéolithe 5 A d'éthane, propane et butane, puis de leurs mélanges binaires à différentes concentrations, a été étudiée par thermogravimétrie. Les isothermes d'adsorption des gaz purs ont été déterminées dans un domaine de pression allant de 1 à 400 torr, et dans un domaine de température compris entre -35°C et $+80^\circ\text{C}$. Les isothermes d'adsorption des mélanges binaires ont toutes été réalisées à 0°C . La connaissance des isothermes d'adsorption des gaz purs a permis, en faisant l'hypothèse d'une solution adsorbée idéale, de calculer les isothermes d'adsorption des mélanges binaires et de tracer les diagrammes : composition de la phase adsorbée en fonction de la composition de la phase gazeuse. La détermination directe, par volumétrie et chromatographie en phase gazeuse couplées, des compositions des phases gazeuse et adsorbée, confirme la validité de la méthode de calcul utilisée.

(Groupe de recherches de chimie physique de la combustion, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers)

18. Préparation et étude structurale de nitrures et oxynitrures à structure tétraédrique normale, par Y. Laurent, R. Marchand et J. Lang

Les méthodes de préparation peuvent se classer en trois catégories : action réciproque des nitrures simples, nitruration simultanée des éléments, action de l'ammoniac sur un oxyde double.

Les composés $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{N}_2$ et $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_2^{\text{IV}}\text{N}_3$ présentent une structure qui dérive de celle de la wurtzite à l'exception de CaGeN_2 . Tous ces nitrures présentent un ordre cationique qui n'est pas toujours conservé dans les oxynitrures de zinc ou manganèse et de germanium. On peut établir un parallèle entre les nitrures et certains oxydes d'une part, entre les phosphures et arséniures, les sulfures et séléniures d'autre part.

(U.E.R. « S.P.M. » Rennes, Laboratoire de chimie minérale C)

Section de Rouen

Séance du mercredi 13 mars 1974

La prochaine réunion est fixée au mercredi 13 mars, à 16 heures, à l'I.N.S.C.I.R. Mlle Sylvie Boileau prononcera une conférence intitulée :

Études physicochimiques de dérivés organométalliques complexés par les macrohétérobicycles.

Les macrohétérobicycles découverts par J. M. Lehn et coll. sont d'excellents agents complexants des cations alcalins et permettent, pour cette raison, la dissolution des métaux alcalins et des sels correspondants dans des solvants de faible constante diélectrique. Les propriétés physicochimiques de ces solutions ont été étudiées par résonance paramagnétique électronique, par spectrophotométrie dans l'ultraviolet et le visible ainsi que par conductivité.

(Laboratoire de chimie macromoléculaire, Université de Paris VI.)

Séminaire du jeudi 18 avril 1974

Le prochain Séminaire de la Société Chimique de France, organisé par la Division de chimie organique, aura lieu le jeudi 18 avril, à 14 h 30, à l'E.N.S.C.P.

(amphithéâtre A), 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris V^e.

Les deux conférences suivantes seront présentées :

Quelques aspects récents de la réactivité des combinaisons métaux alcalins-hydrocarbures aromatiques,
par M. Z. Welvart.

Trois aspects de la réactivité des combinaisons métaux alcalins-hydrocarbures aromatiques, radicaux anions stables, vont être examinés.

Le premier concerne leur comportement vis-à-vis des réactifs électrophiles. Ces radicaux anions réagissent dans les substitutions selon un processus de transfert d'électrons, ce qui rend possible le départ des groupements qui ne sont pas habituellement de bons groupes partants. Par ailleurs dans les substitutions et surtout dans les additions électrophiles, ces combinaisons conduisent à des intermédiaires peu stables dont l'évolution ultérieure détermine la nature et la proportion des produits formés.

Le second aspect concerne les conséquences indirectes de la formation des radicaux anions. La géométrie et par conséquent la réactivité de ces derniers sont souvent très différentes de ce que laissait prévoir la structure des hydrocarbures servant à leur préparation.

Finalement, le troisième aspect se dégage des travaux récents de R.P.E., qui montrent la possibilité d'évolution des radicaux anions vers des nouvelles espèces plus stables. L'étude de ces transformations peut présenter un intérêt pour la synthèse.

(Groupe de recherche n° 12, C.N.R.S., 94 Thiais)

Substitution and elimination reactions which proceed via radical anions intermediates,
par N. Kornblum.

Substitution at a saturated carbon atom may occur by a multi-stage pathway involving radical anions and radicals as intermediates. Aside from the intrinsic interest which attaches to a new type of substitution process, these reactions are noteworthy for providing new and powerful means of synthesis : they occur readily under mild conditions, they give excellent yields of pure products and, in contrast to S_N2 displacements, they are rather insensitive to steric hindrance. Radical anion processes are, therefore, extraordinarily valuable for the synthesis of highly branched structures. A new olefin synthesis which makes available tetrasubstituted olefins, both symmetrical and unsymmetrical, will also be described; it provides pure products, free of isomeric olefins, and in excellent yields.

(Purdue University, Lafayette, Indiana 47907, U.S.A.)

Communiqués S.C.F.

**Assemblée générale annuelle
Nancy, 29, 30, 31 mai 1974**

L'Assemblée Générale de notre Société se tiendra cette année à Nancy dans les locaux du Centre Scientifique de Nancy-Vandœuvre.

Le programme général est le suivant :

Mercredi 29 mai

9 h 30, Assemblée Générale.

Allocution de M. le Recteur Pastour, Recteur de l'Académie de Nancy-Metz.

Rapport moral du Président.

Approbation des comptes de l'exercice 1973.

Remise des prix aux lauréats de la S.C.F.

11 heures, Conférence.

14 h 15, Communications.

15 h 30, Conférence de la Division de chimie analytique par M. Chovin.

16 h 45, Conférence de la Division de l'enseignement de la chimie par M. Lagarrigue.

18 heures, Réception offerte par M. le Recteur dans la Salle d'Honneur de l'Université, Cours Léopold.

Jeudi 30 mai

9 heures, Communications.

11 heures, Conférence plénière de M. Fischer, Prix Nobel.

14 h 15, Communications.

16 h 30, Conférence de la Division de chimie minérale par M. Guillemin.

19 h 30, Réception.

20 h 15, Banquet à l'hôtel de Ville de Nancy, Place Stanislas.

Vendredi 31 mai

9 heures, Communications.

11 heures, Conférence de la Division de chimie organique par M. Collmann.

14 h 15, Communications.

Division de chimie analytique

Électrodes spécifiques et membranes liquides

La Journée de conférences et de communications sur les propriétés fondamentales et les applications récentes des électrodes spécifiques à membranes et des membranes liquides, initialement prévue pour le mois de mai 1974, a été fixée définitivement au vendredi 13 septembre 1974 à Clermont-Ferrand. Pour tous renseignements, s'adresser à M. R. Gaboriaud, Physicochimie des solutions, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cédex 05.

Trente-deuxième Congrès du G.A.M.S.

Le 32^e Congrès du G.A.M.S. aura lieu, du 9 au 13 décembre 1974, au Parc des Expositions de la Porte de Versailles à Paris, avec la collaboration de la Division de chimie analytique de la Société Chimique de France et du Groupe de chimie analytique de la Société de Chimie Industrielle, en même temps que le Salon du Laboratoire 1974 et l'Exposition de la Société Française de Physique.

Les thèmes retenus pour le Congrès sont les suivants :

1. Progrès récents dans les méthodes spectrométriques et physicochimiques d'analyse,
2. Méthodes d'analyse des surfaces,
3. Acquisition de données et traitement des signaux.

Les techniques considérées sont :
Méthodes de spectrométries atomique et moléculaire,
Spectrométrie de masse,
Diffraction X, électronique...,
Chromatographie,
Méthodes de dilution isotopique,
Analyse par activation,
Analyse thermique,
Méthodes électrochimiques.

Les séances seront précédées de conférences plénières. Certains sujets pourront donner lieu à des tables rondes.

Les propositions de communications doivent parvenir, accompagnées du titre et d'un résumé (une page dactylographiée avec double interligne, sans tableaux de nombres, ni figures), *avant le 31 juillet 1974*, à l'adresse suivante : Secrétariat du G.A.M.S., Congrès, 10, rue du Delta, 75009 Paris.

Pour tout renseignement complémentaire, envoyer la correspondance à la même adresse (Tél. 285-39-13 et 285-39-52).

Groupe de thermodynamique expérimentale

Le Groupe organise en commun avec l'Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (A.F.C.A.T.) les prochaines « Journées de calorimétrie et d'analyse thermique » qui se tiendront les 9 et 10 mai 1974 à l'Université de Rennes I (Avenue du Général-Leclerc à Rennes-Beaulieu). Quatre sessions sont prévues avec les thèmes suivants :
Sessions 1-2

Étalonnage en calorimétrie et en A.T. : exposé, justification et estimation du niveau de confiance des différents procédés d'étalonnage utilisés en calorimétrie et A.T.

Session 3

Détermination par calorimétrie et analyse thermique des grandeurs thermodynamiques liées aux transformations de phases. Méthodes directes (A.C. et A.T.) et indirectes (mesure d'enthalpies, de chaleurs spécifiques, de chaleurs de dissolution...) de détermination des enthalpies de transformation.

Session 4

Communications libres : *calorimétrie et analyse thermique.*

Chaque session comprendra huit communications d'une durée de vingt minutes.

Les frais d'inscription à ces Journées sont fixés à 110 F. Une prochaine circulaire précisera le programme et les modalités d'inscription.

L'organisation de ces Journées a été confiée à J. P. Auffredic et C. Carel.

Pour tout renseignement, écrire au Secrétariat des Journées de calorimétrie et d'analyse thermique, Laboratoire de cristallochimie, U.E.R. « S.P.M. », Université de Rennes, 35031 Rennes Cedex.

Division de chimie organique

Journées de chimie organique 1974

Les Journées d'automne de chimie organique 1974 seront organisées du mercredi 18 au vendredi 20 septembre 1974 dans les locaux de l'Université de Paris XI à Orsay.

Elles seront précédées par une séance solennelle consacrée à la commémoration du centenaire de la

théorie du carbone asymétrique et en particulier de l'apport de Le Bel.

Cette séance aura lieu le mardi 17 septembre après-midi à la Maison de la Chimie à Paris.

Section de Caen-Le Mans

La Section organise le jeudi 25 avril 1974, à partir de 10 heures, à la Faculté des Sciences du Mans, une séance de communications. Les résumés des communications paraîtront dans le numéro d'avril de *l'Actualité chimique*.

Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Ayedi Hassine Ferid, doct. 3^e cycle (MM. Touzain et Renaud).

Bouanane Abdel Hakim (MM. Michel et Pannetier).
Boulesteix Claude, maître de conférences (MM. Achard et Caro).

Cense Jean-Michel, ingénieur (MM. Cadiot et Cresson).
Champseix Alain, ingénieur C.N.A.M. (MM. Guérémy et Étienne).

Chauvin Philippe, doct. 3^e cycle (MM. Morel et Paulmier).

Civier Alain, technicien (MM. Rivalle et Marquet).

Co-Minh Duc, professeur (MM. Golé et Gélén).

Compagnon Albert, étudiant (MM. Teichner et Hoang Van).

Corbon Pierre, étudiant (MM. Caullet et Barbey).

Dedeystère Claude (MM. Michel et Pannetier).

Dupré Alain, assistant (MM. Caullet et Delahaye).

Escale Roger, assistant (MM. Pétrus et Verducci).

Froyen Paul, doct. Phil. (M. Lumbroso et Mme Liégeois).

Ghorbel Abdellatif, doct. 3^e cycle (M. Boullé et Mme Dorémieux).

Guilbert Jean-Pierre (MM. Pichat et Hoang Nam).

Habibi Nouredin, doct. ingénieur (MM. Michel et Pannetier).

Handel Henri, doct. 3^e cycle (MM. Baret et Pierre).

Huche Michel, doct. 3^e cycle (MM. Cadiot et Cresson).

Igier Christian, ingénieur E.S.P.C.I. (MM. Rigaudy et Barcelo).

Mme Kolb Annie, ingénieur (MM. Igolen et Huynh Dinh).

MM. Laconche Pierre (MM. Michel et Pannetier).

Lain Georges (MM. Frainnet et Gerval).

Le Maréchal Pierre, doct. 3^e cycle (MM. Azerad et Maldonado).

Level Michel, doct. 3^e cycle (MM. Azerad et Maldonado).

Lhoste Jean (MM. Michel et Pannetier).

Moisan Bruno, doct. 3^e cycle (M. Foucaud).

Paterne Michel, étudiant (MM. Toulain et Alexandre).

Sicsic Sames, doct. ès sciences (MM. Cabaret et Welvert).

Touchard Daniel, assistant (MM. Dixneuf et Patin).

Mme Vanderhaegen (MM. Michel et Pannetier).

Compte rendu des séances des Sections régionales

Section de Lyon

Réunion du lundi 24 septembre 1973 (matin)

Présidence : Mlle D. Gautheron.

Au cours de cette réunion M. B. Sarkar (Toronto, Canada) a prononcé une conférence intitulée : *Bioinorganic aspects of Wilson's disease*.

Réunion du lundi 24 septembre 1973 (après-midi)

Présidence : M. B. Claudel.

Au cours de cette séance M. Steinberg (Université hébraïque de Jérusalem) a prononcé la conférence suivante :

Oxygen sorption on ceria and doped ceria.

Séance du jeudi 25 octobre 1973

Présidence : M. A. Laurent.

Au cours de cette réunion M. P. Vogel (Université de Lausanne) a prononcé la conférence suivante :

Cyclopropanes protones.

Séance du vendredi 2 novembre 1973

Présidence : M. G. Descotes, *Président.*

Au cours de cette réunion M. J. M. Conia (Université de Paris) a prononcé une conférence intitulée :

Des cyclobutanes aux cyclopropanes ou préparation des composés cyclopropylcarbonylés; des cyclopropanes aux cyclobutanes ou préparation des cyclobutanones.

Réunion du vendredi 9 novembre 1973

Présidence : M. A. Laurent.

M. G. Lamaty (Université de Montpellier) a prononcé la conférence suivante :

Stéréosélectivité des réactions d'énolisation.

Section d'Orléans

Réunion du jeudi 3 mai 1973

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

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à l'U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles d'Orléans le programme suivant a été présenté :

1. Conférence de mise au point par M. J. Kohn : *Matériaux composites à renforcement fibreux.*

2. Communications :

*Synthèse du p-nitrobenzyl thio-1 acétamido-2 didésoxy-1,2 β-D-glucopyrannoside (1). Utilisation de ce composé en chromatographie d'affinité, par M.-E. Rafestin, A. Obrenovitch, D. Delay et M. Monsigny *.*

La condensation du chloro-1 acétamido-2 didésoxy-1,2 tri-O-acétyl-3,4,6 α-D-glucopyrannoside et de la thio-urée (1) conduit à un chlorure d'iso-thio-uronium 2. Par réaction du composé 2 avec le bromure de p-nitrobenzyle (2), on isole le p-nitrobenzyl thio-1 acétamido-2 didésoxy-1,2 tri-O-acétyl-3,4,6 β-D-glucopyrannoside 3. Le composé 3, désacétylé par une solution méthanolique de méthanolate de sodium conduit au composé 1. Ce dernier est converti en p-aminobenzyl thio-1 acétamido-2 didésoxy-1,2 β-D-glucopyrannoside 4 par réduction catalytique. Ces composés (1, 2, 3, 4) sont décrits pour la première fois; leurs principales propriétés physiques sont précisées.

Le dérivé aminé 4 est couplé (3) sur le groupement carboxylique de l'ε-amino-caproyl Sepharose (Sepharose 4B, Pharmacia, Suède) ou sur le groupement carboxylique du succinyl-amino-hexyl Sepharose.

Les comportements de la N-acétyl β-D-glucosaminidase, et de la lectine du germe de blé sont étudiés en fonction du pH et de la force ionique.

(1) Cerny M., Vrkoc J. et Stanek J., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1959, **24**, 64.

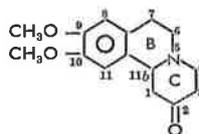
(2) Cerny M. et Pacak J., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1959, **24**, 2566.

(3) Cuatrecasas P., *J. Biol. Chem.*, 1970, **245**, 3059.

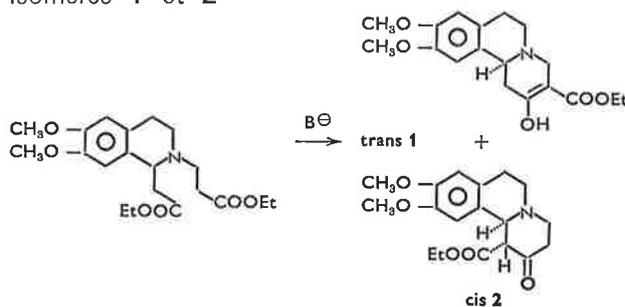
(Centre de biophysique moléculaire et Laboratoire de chimie biologique, U.E.R. des Sciences, 45045 Orléans)

Synthèse et détermination de structure d'un cis éthoxycarbonyl-1 hexahydro-benzo[a]quinolizinone, par A. Buzas, F. Cossais, J.-P. Jacquet et A. Merour.

Les benzo[a]quinolizines-2 se présentent généralement, sous leur forme la plus stable, avec une jonction trans au niveau des cycles B et C. L'introduction d'un substituant en 1 favorise cependant l'apparition de la jonction cis.



La création du cycle C par condensation de Dieckmann peut théoriquement donner deux β-céto-esters isomères 1 et 2



Jusqu'alors, seul l'isomère 1 avait été obtenu et identifié, l'existence de 2 étant seulement pressentie (1, 2). Nous avons réussi à montrer, qu'à côté de 1, 2 se forme avec des rendements appréciables dans certaines conditions.

Sa structure a été démontrée par les méthodes physiques habituelles et par voie chimique.

Une synthèse univoque de 2 a été mise au point.

(1) A. Brossi, H. Lindlar, M. Walter et O. Schnider, *Helv. Chim. Acta*, 1958, **41**, 119.

(2) Kitaro Misukami, *Chem. Pharm. Bull. Tokyo*, 1958, **6**, 312.

(Laboratoire de synthèse organique, Faculté de Technologie, 45 Orléans-la-Source)

Séance du jeudi 6 décembre 1973

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

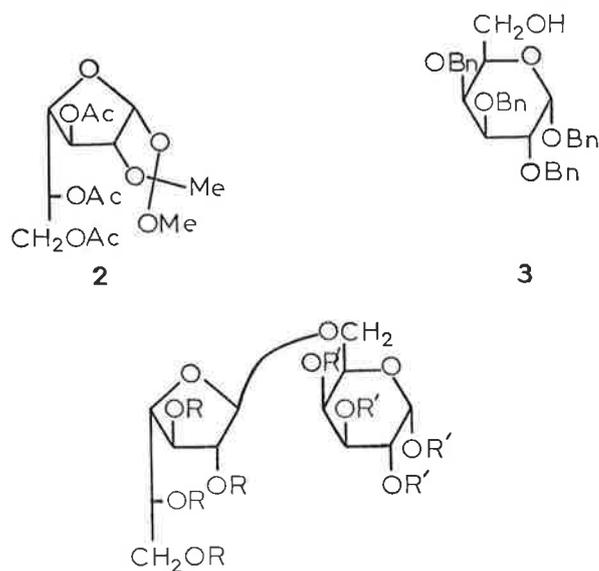
Au cours de cette réunion, plusieurs communications ont été présentées :

*Synthèse du dioside O-(β-D-galactofurannosyl)-6-D-galactopyrannose *, par MM. J.-C. Jacquinet et P. Sinay.*

Vilkas (1) et al. ont récemment isolé un digalactoside par hydrolyse acide partielle de l'arabinogalactanne

* Cette communication est dédiée au Professeur E. Lederer en l'honneur de son 65^e anniversaire.

des parois cellulaires de *Mycobacterium tuberculosis*. Ils lui ont attribué la structure **1**. Afin de la confirmer, la synthèse chimique de **1** a été entreprise.



1 R = R' = H
4 R = Ac, R' = Bn
5 R = H, R' = Bn
 Me = Méthyl.
 Ac = Acétyl.
 Bn = Benzyl.

Par condensation de **2** (2) avec **3** (3), dans le nitrométhane en présence de bromure mercurique, le dioside protégé **4** a été obtenu à l'état amorphe, avec un rendement de 51 %. Par action d'une quantité catalytique de méthoxyde de sodium dans le méthanol, le composé **5** a été isolé à l'état cristallin (p.f. 98-99°). Son hydrogénation catalytique (Pd sur C dans le méthanol) conduit à **1** [p.f. 170-174°, $[\alpha]_D^{20}$ -25° (c 0,35, eau)], identique au composé naturel.

(1) E. Vilkas, C. Amar, J. Markovits, J. F. G. Vliegenthart and J. P. Kamerling, *Biochem. Biophys. Acta*, 1973, **297**, 423.

(2) C. P. J. Glaudemans, *Carbohyd. Res.*, 1969, **10**, 213.

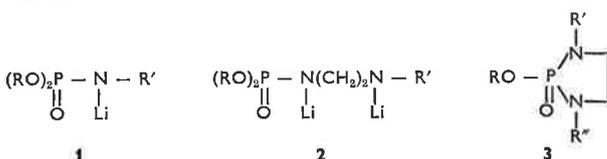
(3) Don du Dr R. Gigg.

(Laboratoire de biochimie structurale, U.E.R. de Sciences fondamentales et appliquées, 45045 Orléans Cédex)

*Phosphoramidures lithiens : mise en évidence d'un effet d'activation lors de l'alcoylation, par MM. M. Dreux * et P. Savignac **.*

Les phosphoramidures lithiens **1** présentent une certaine inertie vis-à-vis des agents alcoylants. Nous avons pu mettre en évidence un effet d'activation des phosphoramidures lithiens **2** qui sont porteurs d'un amidure lithien en β . Une telle structure bimétallée conduit selon les conditions de réaction soit à une bis alcoylation soit à un dérivé cyclique ou diaza-phospholane **3**.

Nous discutons les résultats obtenus.



(* Chimie organique du phosphore C.N.R.S., I.U.T. Orléans, et

** Laboratoire de synthèse organique, E.R.A. 31 au C.N.R.S., Université de Paris VI)

Étude d'une réaction d'oxydation en phase gazeuse par détection de la chimiluminescence émise par cette réaction. Application à l'oxydation de haute température du méthane, par MM. M. Cathonnet et H. James.

Les nombreux travaux sur la cinétique de l'oxydation du méthane n'ont pas encore permis d'établir de manière certaine le mécanisme de cette réaction, en particulier dans le domaine de haute température.

L'intensité de la chimiluminescence émise par la réaction lente de haute température est liée directement à la vitesse globale de la réaction. L'émetteur responsable de cette chimiluminescence est le formaldéhyde excité qui semble être produit selon un mécanisme différent de celui invoqué pour la formation du formaldéhyde dosé au cours de la réaction. L'étude de la loi d'évolution, au cours du temps, de cette donnée expérimentale, a permis de déceler une nouvelle ramification des chaînes, différente de celle qui caractérise le mécanisme de basse température. Une seconde émission de chimiluminescence est détectée pour les mélanges méthane-oxygène de plus faible teneur en combustible. Elle est attribuée aux molécules d'anhydride carbonique excité formées en présence de quantités d'oxygène suffisantes, par l'oxydation en chaînes de l'oxyde de carbone, produit principal de la réaction méthane-oxygène.

(Centre de recherches sur la chimie de la combustion et des hautes températures. 45 100 Orléans.

Section de l'Ouest

Réunion du vendredi 18 mai 1973, à Nantes

Présidence : Mme M. Martin.

Au cours de cette réunion M. P. Diehl (Institut de physique de Bâle) a présenté les deux conférences suivantes :

L'analyse sous-spectrale en Résonance Magnétique Nucléaire
 et

La Résonance Magnétique Nucléaire des molécules orientées dans une phase nématique de cristaux liquides.

Réunion du lundi 18 juin 1973

Présidence : M. G. Martin.

Au cours de cette réunion M. Randall (Université de l'Indiana) a présenté le lundi 18 juin à l'Université de Nantes, un séminaire sur le sujet suivant :

Études de mécanismes en série allénique. Application à la synthèse de petits cycles.

Section de Rouen

Séance du mardi 23 octobre 1973

Présidence : M. E. Maréchal, Président.

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à l'I.N.S.C.I.R. à Mont-Saint-Aignan, M. J. Tirouflet (Faculté des Sciences de Dijon) a prononcé la conférence suivante :

Problèmes de stéréochimie et composés organométalliques dérivés de métaux de transition.

La découverte de diverses classes d'organométalliques dérivés de métaux de transition a soulevé plusieurs

problèmes de stéréochimie au cours de la dernière décennie. Ces problèmes ont pu trouver une solution grâce à des apports convergents venant de la chimie organique et de la physicochimie analytique modernes. Ils concernent à la fois la stéréochimie statique et la stéréochimie dynamique. Leur étude constitue un apport original aux chapitres de la chimie moléculaire et des mécanismes réactionnels.

L'auteur discutera plus particulièrement certaines données obtenues dans la série des métallocènes et dans la série des complexes pseudo-tétraédriques du titane.

Section de Strasbourg

Séance du vendredi 16 novembre 1973

Présidence : M^{me} Brini, Président.

Au cours de cette réunion les communications suivantes ont été présentées :

Spectres électroniques, en solution et à l'état solide, de complexes diamagnétiques du nickel II. Influence de la température sur les transitions de type champ des ligands.

par Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave, M. F. Ludmann et M. Zinoune.

(Laboratoire de chimie minérale et structurale, Strasbourg)

Synthèse et propriétés physiques de nouvelles polyquinoxalines à motif métallocénique,

par MM. M. Vernois et H. L. Williams.

Quatre nouvelles polyquinoxalines comportant le motif ferrocène régulièrement disposé le long de la chaîne macromoléculaire ont été l'objet de la présente étude. La synthèse de ce type de polymère a été effectuée par condensation d'une tétramine aromatique sur un bisglyoxal. Différentes modifications ont été introduites dans les conditions expérimentales mais dans tous les cas un composé à réseau tridimensionnel a été obtenu.

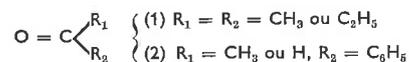
Des mesures thermogravimétriques ont permis de connaître le domaine de stabilité thermique, par ailleurs d'intéressantes propriétés magnétiques ont été mises en évidence.

(Department of chemical engineering and applied chemistry, University of Toronto, Toronto, Canada)

Réactivité de nouveaux dérivés cyclopalladés,

par M. Pfeffer, P. Braunstein et J. Dehand.

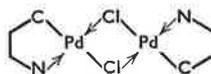
Les nouveaux complexes de coordination PdL₂Cl₂ où L représente une hydrazine N,N-substituée C₆H₅RNNH₂ (R = H, CH₃ ou C₆H₅) donnent lieu à une réaction de condensation avec les fonctions carbonyles



formant les hydrazones L' correspondantes.

Dans le cas (1) on obtient les complexes de coordination PdL₂Cl₂. Dans le cas (2), par attaque électrophile du Pd(II) sur un C aromatique de R₂

on obtient les dérivés cyclopalladés



où le palladium coordonné à un azote tertiaire et sigma lié à un carbone aromatique fait partie d'un hétérocycle à cinq atomes.

La réactivité des Cl pontés est mise à profit pour obtenir des dérivés monomères par réaction du « dimère » avec différents ligands nucléophiles. Leur nature et les conditions opératoires sont évoquées dans la discussion des différentes espèces obtenues.

(Laboratoire de chimie de coordination, Université Louis-Pasteur, 4, rue Blaise-Pascal, 67000 Strasbourg)

Nouvelle réaction d'arylation de l'or (III),

par P. Braunstein et J. Dehand.

Nous présentons une nouvelle réaction conduisant à l'obtention directe de complexes à liaison sigma or (III)-aryle. Leur formule générale est (para-YC₆H₄AuCl₃)⁻ avec Y = H, Cl, Br, NO₂ et les spectroscopies IR, Raman et RMN indiquent une stéréochimie carrée-plane autour de l'atome d'Au (III).

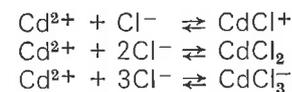
La réaction ferait intervenir le réarrangement d'un intermédiaire N-nitrène, mécanisme jusqu'ici inconnu en chimie organométallique.

(Laboratoire de chimie de coordination, Université Louis-Pasteur, 4, rue Blaise-Pascal, 67000 Strasbourg)

Étude potentiométrique des complexes chlorés du cadmium en milieu perchlorate de sodium 3M : utilisation d'une électrode de verre spécifique aux ions sodium,

par J. Lagrange et P. Lagrange.

La formation des complexes chlorés du cadmium a été étudiée par potentiométrie en milieu NaClO₄ 3M et 25 °C. Les logarithmes des constantes apparentes des équilibres



ont été trouvés respectivement égaux à 1,50 ± 0,05 ; 2,30 ± 0,05 et 2,3 ± 0,1.

L'utilisation d'une électrode à chlorure d'argent ou à amalgame de cadmium comme électrode de mesure et d'une électrode de verre spécifique aux ions sodium comme électrode de référence a permis d'effectuer des mesures potentiométriques sans jonction liquide. Une étude préliminaire a été consacrée à l'examen des influences de l'illumination, des ions H⁺ et du temps sur le potentiel d'électrodes commerciales spécifiques aux ions sodium. L'interprétation des résultats potentiométriques a été faite par une méthode de normalisation de fonction. Les valeurs des constantes d'équilibre ont été affinées par la méthode Letagrop.

Cette méthode de mesures potentiométriques sans jonction liquide est intéressante par sa facilité de mise en œuvre et sa précision. Elle peut être appliquée à l'étude de nombreux équilibres.

(Institut de Chimie, Strasbourg)

Demandes et offres diverses

A vendre :

Bull. Soc. Chim. 1955-1972
Ecr. Soc. Chim. N° 193.

Importante Sté portugaise produits pharmaceutiques. Rech. pour Lisbonne chim. org., exp. niveau 3^e cycle au moins. Travail et salaires intéressés. Ecr. avec C.V. détaillé à Soc. Chim. n° 194.

A vendre :

Collections Bulletin S.C.F. 1946 à 1970 inclus, et Journal de chimie physique 1949 à 1969 inclus (manquent les numéros sept., nov., déc. 1954 et oct., nov., déc. 1961). Écrire Soc. Chim. n° 195.

A vendre :

Bull. Soc. Chim. 1947-1973 (1947 à 1962 relié).
Ecr. Soc. Chim. n° 196 ou
téléph. 954-28-11.

A vendre :

1. 8 silos métalliques de stockage d'aliments en parfait état 127 × 127 × 174 cm, à base conique (dim. extér.), volume approx. de chaque silo : 1 500 l, équipés partie sup. trou d'homme oblique Ø 500 mm, et partie infér., ouverture

à glissière permettant remplissage seaux.

Revêtement intér. en « C.P.V. alimentaire », épais. 2 mm, adhésivé aux parois sur surface totale des silos. Extérieur : sous-couche antirouille.

2. 1 filtre de Wood UG 1 : 200 × 200 mm, épaisseur 2 mm, neuf n'a jamais servi.

3. 1 appareil pour détermination du point de F et Eb. Mettler n° 290 456, Ref. FP 1, état neuf, ayant extrêmement peu servi.

4. 1 chromatographe en phase gaz. Varian Aerograph 1520 C, sans enr., en bon état de marche, possédant : 2 injecteurs, 2 détecteurs à ionisation de flamme, 2 électromètres, 1 catharomètre, 1 programmation linéaire de température du four, 1 régulateur de température de l'injecteur, 1 régulateur de température des détecteurs.

Écrire à M. J. J. Courtin, Castaigne S.A., B.P. 3005, 31023 Toulouse Cédex.

Achèterait, état neuf, collection complète Chemical Abstracts avant 1955 et de 1963 à 1973.

Écrire à Service de Documentation, O.R.S.A.N., 80190 Nesle.

A vendre :

Analyseur Perkin Elmer modèle 240 plus accessoires. Parfait état de fonctionnement. Prix à débattre. S'adresser : M. Lefrancier, Institut Choay, 10, rue Morel, 92120 Montrouge. Tél. 253-71-00.

Dr. Ing., 27 ans, libéré O.M., spécialiste synthèse org., très b. connaissances méthodes physico-chimiques d'analyse R.M.N. (théorie et pratique) cherche poste dans labor. de synthèse org. ou contrôle. Rég. indif., même étranger. Écrire à : M. J. M. Beiner, C/o A. Journaux, 19, rue Isidore-Pierre, 14000 Caen.

H. 29 ans, gradué Univers. Amsterdam, 5 ans expér. synthèse org., anglais, allemand, français, disponible imméd. cherche emploi, région indif. préfér. commercial. Écrire à : Dr. H. R. Reus, Peperstraat 30, Zaandam (Pays-Bas).

Centre Recherches Sud-Est recrute chef labo. Chimie anal., diplôme ing. E.N.S.C. ou équivalent (docteur ès sciences ou pharmacie) expérience produits pharm. Écrire Soc. Chim. n° 197.

Bulletin de la Société Chimique de France

Janvier-Février 1974

SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

BREMARD (C.), NOWOGROCKI (G.) et TRIDOT (G.). Comportement des degrés d'oxydation III et IV du ruthénium dans les milieux non complexants. Mise au point bibliographique	110
KAPPENSTEIN (C.). Les coordinats macrocycliques : propriétés complexantes vis-à-vis des cations alcalins et alcalino-terreux (Mise au point)	89
BAILLET (M ^{lle} C.), DELFOSSE (L.) et LUCQUIN (M.). Le mécanisme d'autoinflammation de basse température des polyoléfines aliphatiques. I. — Études morphologiques ..	50
BAILLET (M ^{lle} C.), DELFOSSE (L.) et LUCQUIN (M.). Le mécanisme d'autoinflammation de basse température des polyoléfines aliphatiques. II. — Étude analytique	55
BARASSIN (M ^{lle} J.) et COMBOURIEU (J.). Étude cinétique des réactions entre l'oxygène atomique et les dérivés chlorés du méthane. II. — Réactions $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{O}$, $\text{CHCl}_3 + \text{O}$, $\text{C}_4\text{Cl} + \text{O}$ et $\text{CH}_4 + \text{O}$: résultats expérimentaux	1
BERNARD (M. A.), BOIS (M ^{lle} N.) et DAIREAUX (M ^{lle} M.). Étude des alaninates métalliques. I. — Étude thermo-chimique des β -alaninates alcalins	27
BERNARD (M. A.), BOIS (M ^{lle} N.) et DAIREAUX (M ^{lle} M.). Étude des alaninates métalliques. II. — Étude thermo-chimique des alaninates de nickel	31
CLAUDE (M ^{me} R.) et VIVIEN (D.). Solvatation de sels de zirconium en solution aqueuse. Étude RMN	65
ESCARD (J.), BRION (D.), DONNET (J.-B.) et WINTER (C.). Étude par spectroscopie photoélectronique de la surface de fibres de verre	72
FREMONT-LAMOURENNE (M ^{me} R.) et GUÉRIN (H.). Sur la réactivité des carbones vis-à-vis d'oxydes solides. II. — Cas de la silice	6
HABIBI (N.), DUCOURANT (B.), FOURCADE (R.) et MASCHERPA (G.). Étude des pentafluoroantimonates III simple et doubles de sodium	21
HILLEL (R.), BOUÏX (J.) et FOREL (M. T.). Étude des dérivés sulfohydroxydes des halogénures de bore et des cycles dérivés du borsufol. V. — Détermination de quelques propriétés des trihalogéno-borsufols (BSX) ₃ et de l'acide thioborique (BSSH) ₃	83
JAMET-DELCROIX (M ^{me} S.). Structure de l'éthylènediamine et de ses composés de solvatation avec les halogénures de lithium	45
KARMAZSIN (E.) et MURAT (M.). Réalisation d'un ensemble calorimétrique simple pour l'étude de l'hydratation des sulfates de calcium en régime isotherme (Note de Laboratoire)	17
MACHETEAU (Y.) et BARBERI (P.). Étude par calorimétrie de la réaction $\text{FeF}_3 + \text{Fe}$ et mesure de la capacité calorifique molaire des fluorures ferreux et ferrique dans le domaine de température compris entre 200 et 400 °C.	34
MEULLEMEESTRE (J.) et PÉNIGAULT (É.). Le système $\text{H}_2\text{O} - \text{MoO}_3 - \text{ZnO}$ à 25 °C. I. — Courbes de solubilité de MoO_3 , des molybdates acides et d'un molybdate neutre.	9
MEULLEMEESTRE (J.) et PÉNIGAULT (É.). Le système $\text{H}_2\text{O} - \text{MoO}_3 - \text{ZnO}$ à 25 °C. II. — Courbes de solubilité des molybdates basiques et de ZnO	13
MEYER (C.) et BASTICK (J.). Étude de l'adsorption du sulfure d'hydrogène sur des silices poreuses	59
OLIER (R.) et CLECHET (P.). Étude calorimétrique de la complexation du chloroforme avec quelques dérivés organophosphorés	37
PALAZZI (M.). Étude radiocristallographique de Na_3AsOS_3 , Na_3PO_3 et de $\text{NaBaAsO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBaPO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	42
PARMENTIER (M.), COURTOIS (A.) et GLEITZER (Ch.). Le système $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$	75
RONIS (M.) et d'YVOIRE (F.). Sur les arsénates de métaux trivalents. III. — Préparation et étude des dihydrates stœchiométriques $\text{MASO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}$) et non-stœchiométriques $\text{M}_{1-x}\text{H}_{2x}\text{AsO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	78
WALTER-LÉVY (M ^{me} L.), GROULT (D.) et VISSER (J. W.). Contribution à l'étude des sulfates basiques de cadmium. I. — Formation par voie aqueuse et étude radiocristallographique	67

CHARPENTIER-MORIZE (M ^{me} M.). Sur les ions α -cétocarbenium et analogues (Mise au point)	343
BERTHOLON (G.) et PERRIN (R.). Étude physicochimique des phénols. X. — Étude par résonance magnétique nucléaire et spectrophotométrie ultraviolette des alcoylmonophénols dans les milieux très acides, des alcoylmonophénols dans les milieux très acides	113
BOUCHET (P.), ELGUERO (J.), JACQUIER (R.) et PEREILLO (J.-M.). Recherches dans la série des azoles. XCVII. — Synthèse et propriétés des acylaminopyrazolones	291
BURGADA (R.), LAFAILLE (L.) et MATHIS (F.). Étude du mécanisme des réactions d'échange dans les aminophosphines. Alcoolyse de la liaison PIII — N-formation d'intermédiaires et réactions secondaires (Lettre à la Rédaction)	341
BURBOT (J.-L.) et VIALLE (J.). Composés organiques sulfurés. XLVIII. — Condensation du sulfure de carbone puis du dibromo-1,2 éthane avec les dithiole-1,2 thiones-3 possédant un méthylène en α du carbone 5	137
BURBOT (J.-L.). Composés organiques sulfurés. II. — Condensation de l'oxysulfure de carbone et des dithiole-1,2 thiones-3 possédant un méthylène en α du carbone 5 ..	140
CASTELLI (F.) et CANONNE (P.). Action des organomagnésiens sur les composés dicarbonyles-1,3. VI. — Action du bromure de phénylmagnésium et de chlorure de benzylmagnésium sur quelques β -cétocarbonylés linéaires	317
CHASTRETTE (M.), GAUTHIER-COUNTANI (M ^{me} H.) et GAUTHIER (R.). Influence du tétraglyme et du trifluoroéthanol sur la réaction entre le trifluoroéthylate de potassium et l'iode de <i>n</i> -hexyle	229
CLÉRIN (D.) et FLEURY (J.-P.). Hétérocyclisation des S-acylaminoamides. III. — Propriétés des amino-5 oxazoles	211
COLLET (H.), GERMAIN (A.) et COMMEYRAS (A.). Structure des composés d'addition entre l'acide sulfurique et les anhydrides benzoïque <i>p</i> -toluïque et <i>p</i> -anisique	279
DELKOSTE (J.). Étude d'arènesulfonates de benzyle en liaison avec la loi de Hammett: solvolyses et réactions de substitution en milieu aprotique	133
DORMOND (A.) et LE MOIGNE (F.). Action de l'azote moléculaire sur les composés organiques en présence de dérivés du « titanocène »	232
DOUCET-BAUDRY (M ^{me} G.). Comportement spectrophotométrique des chlorosulfates d'aryle et d'alkyle (Note de Laboratoire)	218
DUBOUDIN (J.-G.) et VALADE (J.). Scission d'éthers-oxydes par le chlorure d'acétyle en présence d'acides de Lewis ..	272
DUHAMEL (M ^{me} L.), DUHAMEL (P.) et MANCELLE (M ^{me} N.). Acylation nucléophile des sels d'iminium par le lithio-2 dithiane-1,3 et le lithio méthylsulfanyl méthylthio méthane	331
GAILLARD (R.), GALSOMIAS (M ^{me} J.) et VIELES (P.). Sels de morpholone-2 ammonium et dérivés: diastéréotopie de groupements méthylés portés par l'azote (VI)	294
GAL (J.-Y.), MARTINAT (J.-P.) et YVERNAULT (T.). Étude du comportement de l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) dans l'acide acétique anhydre	237
GEORGOULIS (C.) et VALÉRY (J.-M.). Contribution à l'étude des mécanismes de réactions entre composés oléfiniques, sels métalliques et halogènes. I. — Comparaison entre complexes iodo-argento carboxyliques et le couple acétate mercurique-iode	178
GHOZLAND (F.), MARONI-BARNAUD (M ^{me} Y.) et MARONI (P.). Condensation de l'énolate chloromagnésien de la (+) pulégone sur une série de benzaldéhydes. I. — Configuration des couples de S-cétols diastéréoisomères, déduite des données spectroscopiques	147
GHOZLAND (F.), MARONI-BARNAUD (M ^{me} Y.) et MARONI (P.). Condensation de l'énolate chloromagnésien de la (+) pulégone sur une série de benzaldéhydes. II. — Configuration des S-cétols déterminée à l'aide des caractéristiques spectroscopiques et des rotations moléculaires des dioxannes-1,3 correspondants	155
GOUESNARD (J.-P.) et BLAIN (M.). Réactivité des diènes fonctionnels. IV. — Hydrolyse acido-catalysée des éthoxy-diènes	338
GOURMELON (C.) et GRAFF (Y.). Action d'anhydrides de diacides-1,4 sur des composés méta-disubstitués. VIII. — Synthèses indirectes de 8-spirodilactones substituées synthèse univoque de la (diméthoxy-5,7 benzo[c]oxolone-3)-1-spiro-2'-(phényl-4' tétrahydrofurannone-5') ...	126
HAZARD (R.) et TALLEC (A.). Préparation électrochimique de N-hydroxyindoles. II. — Oxydation, à potentiel contrôlé, de quelques S-(<i>o</i> -hydroxylaminophényl)alcènes	121
JULLIARD (M.). Étude de la photooxydation par le chlorure de nitrosyle de quelques hydrocarbures aliphatiques et arylaliphatiques. III. — Influence de la longueur d'onde activante et de la température du milieu réactionnel	263
KOKKINOS (C.). De l'action des auxochromes sur les sels de flavylum. IV. — Sels de l'hydroxy-6-flavylum (Note de Laboratoire)	185
KOSSANYI (J.), GUIARD (B.) et FURTH (B.). Photochimie en solution. III. — Réactivité des aldéhydes δ , ϵ -insaturés (1)	305
LABLACHE-COMBIER (A.) et PLANGKAERT (B.). Étude photochimique XXI. Photoréaction de la pyrazine et de la quinoxaline avec le cyclohexane en solution en présence d'oxygène	225
LASNE (M ^{me} M.-C.) et THUILLIER (A.). Chloration par le dichlorure d'iodobenzène. IV. — Chloration des allènes ..	249
LE BERRE (A.), ÉTIENNE (A.) et COQUELIN (J.). Acides S-sulfocarboxyliques et dérivés. IV. — Acides et esters S-sulfo S-amino carboxyliques (taurines S-carboxyliques)	221
LEFEBVRE (G.), GERMAIN (P.) et GAY (R.). Sur l'ozonisation des Δ_4 -cétio-3 stéroïdes	173
MAILLOUX (M ^{me} M.), WEINMAN (M ^{me} J.) et WEINMAN (S.). Spectre de vibration des acétoxy et des cétostéroïdes dans la région 600-300 cm^{-1} (Note de Laboratoire)	203
MATHIEU (A.) et MILANO (J.-C.). Étude par résonance magnétique en série fluorénique. VI. — Fluorènes substitués en position 2 ou 2,7	299
MÉTAYER (M ^{me} C.), DUGUAY (G.) et QUINIOU (H.). Recherches sur les composés sulfurés organiques. XVI. — Nouvelle synthèse de (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thiones-3. Préparation et méthylation de méthylthio-2 dithia-4,6a S ^{IV} aza-6 pentalènes substitués à l'azote	163
MONTEBRUNO (M ^{me} M.), FOURNIER (M ^{me} F.), BATTIONI (J.-P.) et CHODKIEWICZ (W.). Stéréochimie de l'addition des organométalliques sur l'antraquinone	283
MORNET (R.) et GOUIN (L.). Aminométhylation de dérivés propargyliques. Méthode générale applicable avec différents types d'amines secondaires	206
MORTREUX (A.), DEGNY (E.), NYRANTH (D.) et BLANCHARD (M.). Étude du centre actif des catalyseurs MoO ₃ — SiO ₂ et MoO ₃ — Al ₂ O ₃ dans la réaction de disproportion	241
NOUAILLE (M ^{me} F.), SEPULCHRE (M ^{me} A.-M.), LUKACS (G.), KORNPROBST (M ^{me} A.) et DOV GERO (S.). Synthèse de divers C-glycosides: détermination de la structure d'un dérivé fluoré par RMN du ¹³ C	143
PALADINI (J.-C.) et CHUCHE (J.). Sur la préparation et la caractérisation de phényl-2 vinyl-3 époxydes <i>cis</i> et <i>trans</i> ..	187
PALADINI (J.-C.) et CHUCHE (J.). Synthèse stéréospécifique d'époxydes vinyliques de configuration Z sur la double liaison	192
PALADINI (J.-C.) et CHUCHE (J.). Électrocyclisation d'ylures de carbonyle formés par ouverture thermique d'époxydes vinyliques	197
PLOUIN (M ^{me} D.), CŒUR (M ^{me} C.) et GLÉNAT (R.). Composés mono et diacétyléniques. III. — Substitution de bromures α -acétyléniques et de leurs isomères bromalléniques par l'acétyl-2 propionate d'éthyle. Formation de cétocarbonyls acétyléniques et alléniques	244
SAINT-RUF (G.) et LOBERT (B.). Analogues méso-hétérocycliques du dihydro-9,10 anthracène. VII. — Sur une technique commode de mononitration de la dibenzo- <i>p</i> -dioxine (Note de Laboratoire)	183
SEGUIN (J.-P.), BEAUPÈRE (D.), BAUER (P.) et UZAN (R.). Influence du relai vinylique sur la transmission d'un effet de substituant	167
TEXIER (F.), GUENZET (J.) et DERDOUR (A.). Effets de solvants: étude cinétique de l'hydrolyse acide de monoesters en solvants mixtes	310
WEIL (R.) et COLLIGNON (N.). Étude des combinaisons du potassium avec quelques hétérocycles aromatiques azotés en solution dans le tétrahydrofuranne. I. — Métaillations	253
WEIL (R.) et COLLIGNON (N.). Étude des combinaisons du potassium avec quelques hétérocycles aromatiques azotés en solution dans le tétrahydrofuranne. II. — Hydrolyse ..	258

Assemblée annuelle 1974
Nancy-Vandœuvre 29, 30 et 31 mai

Fiche d'inscription

Afin de faciliter l'organisation de ces journées, il vous est instamment demandé de renvoyer ce questionnaire avant le 10 avril 1974.

Les ressources hôtelières de la région étant déjà très limitées à cette époque de l'année, le Comité d'organisation ne pourra assurer le logement des personnes qui répondront après cette date.

NOM (Mme, Mlle, M) et fonction :

Prénom :

Adresse :

Tél. (Professionnel) Tél. (Domicile)

Accompagné de

Arrivera le à (ou vers) heures

par route (*) par train (*) par avion (*)

Désire chambre à 2 lits (*)

chambre à 1 grand lit

chambre à 1 lit

du 28 au 29 (*) du 30 au 31

du 29 au 30 du 31 au 1^{er}

Classe de l'hôtel désirée

Les réservations ne deviendront effectives que lorsque 20 F d'arrhes, par nuit, seront parvenus au Comité d'organisation (**). Toute chambre réservée, même non occupée, sera due.

Le complément des frais d'hôtel sera réglé directement par les intéressés à l'hôtel où ils seront logés.

Mme, Mlle, M. assistera

— à la réception donnée par M. le Recteur, le mercredi 29 mai à 18 h, salle d'Honneur de l'Université, Cours Léopold, Nancy. OUI - NON (*)

— au banquet du jeudi 30 mai, à 20 h 15, à l'Hôtel de Ville de Nancy, Place Stanislas. OUI - NON (*)
(Participation aux frais : 15 F) (**)

— prendra ses repas de midi au restaurant universitaire de Vandœuvre-Montplaisir (Campus de Nancy I)
OUI — NON (*)

Mme, Mlle, M.

— participera au programme des Membres associés. OUI - NON (*)

à le 1974

signature

(*) Rayer les mentions inutiles.

(**) Chèque bancaire ou chèque postal, muni de ses trois volets, libellé au nom de M. Gross, Trésorier de la Section Lorraine de la S.C.F. (Société Générale, Agence de Montet Octroi, compte 5-081 177-8).

A renvoyer pour le 10 avril 1974, à M. Gleitzer, Laboratoire de chimie minérale A, Case officielle n° 140, 54037 Nancy Cédex.

