

### 65 Réunions

- 65 Séminaires de la S.C.F. : Séance du jeudi 18 avril 1974
- 65 Section de Reims : Séance du jeudi 11 avril 1974
- 66 Section de Marseille-Nice : Séances du vendredi 12 et du jeudi 25 avril 1974, à Marseille
- 66 Section de Caen : Journée du jeudi 25 avril 1974, au Mans

### 70 Communiqués

Assemblée annuelle 1974 : programme général provisoire  
Division de chimie analytique : Journée sur les électrodes spécifiques et membranes liquides. École internationale du Groupe italien « Thermodynamique des complexes ». Euroanalysis II  
Division de chimie organique : Réunion du Groupe de photochimie le samedi 11 mai 1974, à Paris.  
Journées d'Orsay 1974  
Division de chimie physique et de chimie minérale : Journées sur l'état solide des 26 et 27 septembre 1974, à Paris

### 71 Nouveaux Membres

### 72 Plis cachetés

### 72 Nécrologie

### 72 Compte rendu des séances des Sections régionales

### 80 Demandes et offres diverses

## Réunions

### Séminaires de la Société Chimique de France

#### 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<sup>e</sup>.

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.)

#### Section de Reims

#### Séance du jeudi 11 avril 1974

Cette séance, consacrée à la chimie physique et minérale, se tiendra, à partir de 14 h 30, dans l'amphithéâtre E de la Faculté des sciences de Reims

(Moulin de la Housse). Le programme est le suivant :

14 h 30, Conférence de M. D. Miannay (C.E.A., Centre d'études de Bruyères-le-Chatel) :

*La corrosion sous tension : applications aux alliages d'uranium.*

A partir de 16 heures, les communications suivantes seront présentées :

*Recherche de superalliages permettant de réaliser des poinçons d'emboutissage pour moules de verrerie,*  
par J. Camus et C. Collot.

Ces poinçons doivent posséder une haute résistance mécanique à chaud ainsi qu'une bonne résistance aux chocs sur des aciers de qualité courante. Nous projetons ces superalliages sur le produit de base (XC 18, acier inoxydable) selon une technique appropriée, nous étudions l'adhérence de cette couche de protection par différents procédés : micrographie, microdureté, essais mécaniques (en traction et par cisaillement).

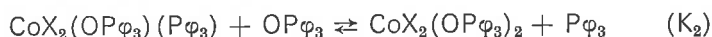
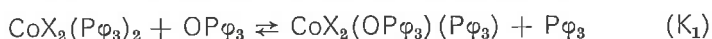
Nous tentons d'identifier la structure du superalliage projeté par rayons X et nous déterminons, à la microsonde de Castaing et par microdureté, la diffusion des différents constituants dans le matériau de base.

Nous vérifions l'influence de l'épaisseur de la couche diffusée sur l'adhérence superalliage-acier.

(Laboratoire « Science des matériaux », U.E.R. Sciences et I.U.T.)

*Échange de coordinats dans des complexes pseudotétraédriques d'halogénures de cobalt (II),*  
par J. Rimbault, J. C. Pierrard et R. Hugel.

Les complexes pseudotétraédriques  $\text{CoX}_2(\text{P}\varphi_3)_2$  (avec  $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) sont très sensibles à l'oxydation directe par l'oxygène : la phosphine se transformant facilement en phosphine oxyde. Peu de travaux ont été entrepris sur le comportement de ces complexes en solution. Nous avons étudié la stabilité de ces composés en présence de phosphine-oxyde dans le benzène et montré par spectrophotométrie la substitution en 2 étapes des phosphines par la phosphine-oxyde :



Il y a formation intermédiaire de complexes mixtes  $\text{CoX}_2(\text{OP}\varphi_3)(\text{P}\varphi_3)$  qui ont pu être isolés à l'état solide. Les constantes  $\text{K}_1$  et  $\text{K}_2$  des équilibres ont pu être déterminées pour les 3 halogènes. La constante  $\text{K}_1$  varie dans l'ordre inhabituel  $\text{Cl} > \text{I} > \text{Br}$ . Une explication tenant compte des facteurs stérique et électronique est proposée.

Le complexe mixte se redistribue en solution suivant l'équilibre :



Sa proportion en solution est respectivement de 81 % pour  $\text{X} = \text{Cl}$ , de 72 % pour  $\text{I}$  et de 65 % pour  $\text{Br}$ .

(Laboratoire de chimie minérale I, Faculté des Sciences, Université de Reims)

*Étude des chélates de l'acide imino-diacétique avec les cations  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ ,*  
par R. Fournaise et C. Petitfaux.

Les 3 constantes d'acidité du complexant  $(\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \text{ soit } \text{AH}_3^+)$  ont été

$$\begin{array}{c} | \\ \text{H}^+ \end{array}$$

déterminées par protométrie en exploitant les couples ( $\bar{n}$ ; [H<sup>+</sup>]).

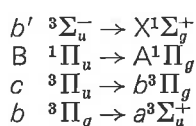
Les constantes successives de formation des différents complexes présents en solution ont été calculées par protométrie et par spectrométrie d'absorption à l'aide des couples ( $\bar{n}$ ; [A<sup>=</sup>]) ou ( $\bar{e}$ ; [A<sup>=</sup>]). Tous les calculs ont été effectués sur I.B.M. 1130 à l'aide de programmes basés sur la méthode des moindres carrés.

(Laboratoire de coordination, Faculté des Sciences, B.P. 347, 51062 Reims Cédex)

*États électroniques du radical P<sub>2</sub>.*  
par J. Brion, J. Malicet et H. Guenebaut.

Longtemps limitées à la connaissance de quatre transitions entre états singulets faisant toutes intervenir l'état fondamental X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, les données que l'on possède sur le radical P<sub>2</sub> se sont enrichies au cours des dernières années par l'observation d'un grand nombre de transitions nouvelles qui ont pu être étudiées de manière détaillée :

Dans le domaine de l'ultraviolet ( $\lambda_1 < 2000 \text{ Å}$ ) Creutzberg (1966) a mis en évidence six états singulets nouveaux (IΠ<sub>u</sub>, K<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>, N<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, Q<sup>1</sup>Π<sub>u</sub> et S<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) transitant également vers l'état fondamental X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>. Dans le domaine spectral 2000-10000 Å les auteurs ont identifié quatre transitions nouvelles faisant intervenir cinq nouveaux états électroniques :



La transition interdite  $b' \quad {}^3\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  (précédemment attribuée au système  $a^3\Sigma_u^+X^1\Sigma_g^+$ ) est étudiée plus particulièrement et permet d'illustrer de façon concrète certains problèmes rencontrés en cours d'analyse. Un tableau regroupant l'ensemble des données acquises sur les différents états observés est brièvement présenté. La comparaison avec la molécule N<sub>2</sub> s'avère particulièrement intéressante : elle confirme nos différentes identifications et laisse prévoir la mise en évidence d'un grand nombre d'autres transitions nouvelles.

(Laboratoire de chimie physique, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., B.P. 347, 51062 Reims Cédex)

## Section de Marseille-Nice

### Séance du vendredi 12 avril 1974

Au cours de cette séance qui aura lieu à 17 heures, au Centre Saint-Jérôme de Marseille, M. Miocque (Université Paris XI; Châtenay-Malabry) présentera la conférence suivante :

#### Utilisations de l'ammoniac liquide en synthèse organique

Les caractéristiques physiques de l'ammoniac liquide (moment dipolaire, constante diélectrique, aptitude à la solvation) expliquent son pouvoir solvant, tandis que la comparaison des systèmes amidure-ammoniac et hydroxyde-eau situe son rôle dans la chimie des molécules à H mobile. Son bas point d'ébullition présente à la fois des avantages et des inconvénients. Les aspects pratiques étant brièvement rappelés les applications suivantes sont présentées :

a) alkylation des composés RH : aspects généraux, réactions secondaires et surtout réactions sélectives comme la C-alkylation des alcools acétyléniques sans blocage de la fonction alcool;

b) condensation des carbanions avec les dérivés carbonylés ou les dérivés de la fonction acide;  
c) réduction par les métaux dissous et plus particulièrement réduction accompagnée dans un stade opératoire unique de condensation : ainsi les diarylcétoïmes sont-elles transformables en diarylméthylamines diversement substituées. Il demeure bien clair que l'ammoniac liquide n'est pas un solvant d'utilisation générale. On évoque, en l'exagérant fréquemment, son inconvénient d'utilisation mais, c'est un solvant « propre » qui s'élimine spontanément, à basse température pour livrer souvent des produits presque purs d'emblée.

### Journée du jeudi 25 avril 1974

Les Membres de la Société Chimique de France sont invités à participer, au Centre Saint-Jérôme de Marseille, à la réunion du G.A.M.S. organisée sur le thème suivant :

*Contrôle analytique de la pollution organique des eaux, de l'air, des végétaux et des aliments.*

## Section de Caen

### Journée du jeudi 25 avril 1974 au Mans

Cette journée de communications se tiendra dans l'amphithéâtre I de la Faculté des sciences du Mans (route de Laval). Le programme est le suivant :

A partir de 10 h 15 :

(1) *Synthèse récurrente et étude en spectrométrie de masse de polycétones-δ.*

par J. Ferard, R. Ropert, M. Keravec et P. F. Casals.

(2) *Synthèse de modèles de séquences de copolymères éthylène-anhydride maléique.*

par J. M. Bouvier et C. M. Bruneau.

(3) *Recherches sur la synthèse totale des C-nor D-homo stéroïdes.*

par M. Ragault et E. Brown.

(4) *Synthèse radicalaire par l'eau oxygénée sous l'action de la chaleur, de l'acétate de polyvinyle hydroxytélechélique.*

par C. P. Pinazzi, J. C. Lenain et J. C. Brosse.

(5) *Uréthanes et polyuréthanes obtenus à partir de modèles de l'alcool polyméthylallylique.*

par J. Uilly, H. Gueniffey et C. P. Pinazzi.

(6) *Utilisation en synthèse des sels d'aryl-2 méthylthio-4 benzothiazine-3,1 ylium.*

par R. Callendret et M. Ebel.

(7) *Synthèse d'hétérocycles sulfurés et azotés par cyclisation en 1-4 sur les motifs  $S = C - X = CH - N$  ( $X = CH$  ou  $N$ .)*

par J. P. Pradère et H. Quiniou.

(8) *Synthèses et réactions rétrodiéniques de composés furanniques.*

par J. L. Ripoll.

A partir de 15 heures :

(9) *Recristallisation hydrothermale des hydrates du fluorure ferrique. Caractérisation de FeF<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O.*

par G. Ferey, M. Leblanc, M. Passaret et R. de Pape.

(10) *Spectres de R.M.N. de systèmes de spins*

« quasi-symétriques »,  
par B. Lemarie et B. Braillon.

(11) *Propriétés catalytiques d'oxydes de tungstène non stœchiométriques,*

par G. Travert et D. Cornet.

(12) *Synthèse de diènes et triènes par réaction de métathèse,*

par C. P. Pinazzi, I. Guilmet et D. Reyx.

(13) *Détermination théorique de la structure du phényl-3 (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanal,*

par Y. N'Guessan et H. Quiniou.

(14) *Intermédiaires issus de l'addition du dichlorocétène sur le dicyclopentadiène,*

par J. B. Wiel et F. Rouessac.

(15) *Une nouvelle synthèse totale du ( $\pm$ ) épïcamps,*

par C. Boust et P. Leriverend.

(16) *Synthèse de polymères porteurs de fonctions chloroformates,*

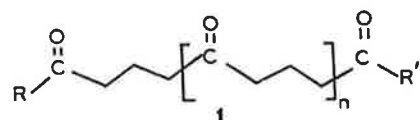
par C. P. Pinazzi, J. C. Rabadeux et A. Pleurdeau.

Résumés des communications

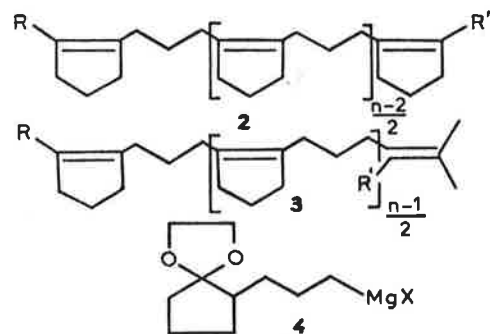
1. *Synthèse récurrente et étude en spectrométrie de masse de polycétones- $\delta$ ,*

par J. Ferard, R. Ropert, M. Keravec et P. F. Casals.

Aucune des nombreuses méthodes ordinairement préconisées pour accéder aux dicétones-1,5 n'étant applicables à la synthèse de polycétones-1,5, nous avons mis au point une synthèse générale et récurrente permettant d'obtenir avec de bons rendements les composés de type 1 à nombre quelconque, pair ou impair, de groupes carbonyle.



La synthèse est basée sur l'ozone de polyènes de type 2 (conduisant à 1 avec  $n$  pair) ou de type 3 (conduisant à 1 avec  $n$  impair). Ces polyènes sont obtenus par action récurrente du magnésien 4 sur les cyclopentanones appropriées, suivie d'hydrolyse de l'acétal et de déshydratation de l'alcool tertiaire formé.



L'étude systématique en spectrométrie de masse des dicétones-1,5 n'ayant jamais été effectuée, contrairement aux autres classes de composés dicarbonylés, nous l'avons entreprise sur 20 représentants conjointement avec celle de polycétones de type 1

( $n = 1, 2, 3$  et  $4$ ;  $R = R' = \text{CH}_3$  ou  $\text{C}_3\text{H}_7$ ;

$R' = \text{CH}_3$ ,  $R = \text{C}_3\text{H}_7$ ) et en parallèle avec une étude photochimique. Les diverses fragmentations classiques des cétones (réarrangement de Mac Lafferty, coupure en  $\alpha$  de CO) ainsi qu'une fragmentation spécifique (coupure de la liaison  $\alpha,\beta$  de CO) sont discutées.

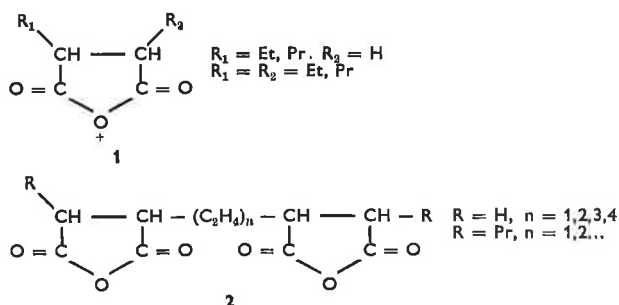
(Laboratoire de physicochimie et photochimie organiques, Faculté des Sciences, Route de Laval, 72017 Le Mans Cédex)

2. *Synthèse de modèles de séquences de copolymères éthylène-anhydride maléique,*

par J. M. Bouvier et C. M. Bruneau.

Afin de pouvoir caractériser ultérieurement par R.M.N. la nature des séquences susceptibles d'être présentes dans un copolymère à basse teneur en anhydride maléique, nous avons été amenés à préparer divers modèles de séquences alternées et statistiques.

Deux groupes de modèles peuvent être distingués en fonction du nombre de motifs anhydride succinique présents dans la séquence :



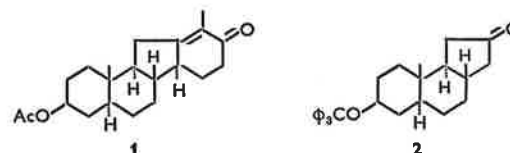
Trois voies différentes faisant appel à la synthèse malonique ou de type malonique ont été explorées. Elles conduisent à la formation de polyesters dont l'hydrolyse puis la déshydratation mènent aux anhydrides recherchés. Des conditions opératoires inhabituelles ont été mises au point. Très intéressantes quant à la facilité de mise en œuvre de la synthèse et aux rendements obtenus lorsqu'on les compare aux données anciennes de la littérature relatives aux composés du type 1. Ces conditions opératoires ont été mises à profit lors de la synthèse des composés nouveaux du type 2.

(Laboratoire de chimie et de physico-chimie organique et macromoléculaire, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., Faculté des Sciences, Route de Laval, 72017 Le Mans Cédex)

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

par M. Ragault et E. Brown.

Nous nous efforçons de réaliser la synthèse totale du composé C-nor D-homo stéroïde 1 décrit, selon une voie originale dans laquelle les cycles A, B, C et D seraient construits l'un après l'autre et dans cet ordre.



La synthèse de l'intermédiaire tricyclique 2 fait l'objet de la présente communication. Les différentes voies d'accès au composé 2 seront examinées.

(Laboratoire de synthèse organique, Centre Universitaire, Route de Laval, Le Mans)

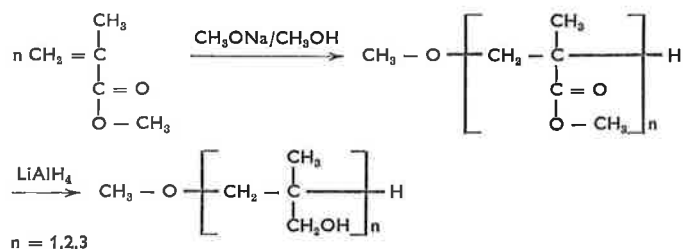
4. Synthèse radicalaire par l'eau oxygénée sous l'action de la chaleur, de l'acétate de polyvinyle hydroxytélechélique,  
par C. P. Pinazzi, J. C. Lenain et J. C. Brosse.

Le peroxyde d'hydrogène se décompose sous l'action de la chaleur en radicaux hydroxyles, pouvant être utilisés comme agents d'amorçage d'un processus de polymérisation. Cette réaction, effectuée en présence de divers monomères, conduit à des polymères de faible masse à extrémités hydroxylées. Les modifications des paramètres réactionnels, et en particulier l'addition d'un alcool, permettent de faire varier les taux de conversion et les masses moléculaires moyennes en nombre des polymères obtenus. Ces variations sont de natures différentes selon que le polymère est soluble ou insoluble dans l'alcool. Le cas où le polymère est soluble dans l'alcool est étudié sur l'exemple de l'acétate de polyvinyle synthétisé en présence de méthanol. Cette réaction permet d'obtenir d'une part, des polymères liquides dont la masse varie de 1 000 à 3 000 environ, avec un taux de conversion pouvant atteindre 80 %, et d'autre part, des oligomères dont la masse moléculaire moyenne en nombre est voisine de 700, avec un faible taux de conversion. L'influence de divers paramètres, durée, température, proportion de méthanol, sur les taux de conversion et les masses moléculaires moyennes en nombre est décrite, ainsi que l'effet du milieu réactionnel sur les microstructures et la tacticité des polymères.

(Laboratoire de chimie organique macromoléculaire, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., Centre Universitaire, Route de Laval, 72000 Le Mans)

5. Uréthanes et polyuréthanes obtenus à partir de modèles de l'alcool polyméthylallylique,  
par J. Uilly, H. Gueniffey et C. Pinazzi.

A partir des oligomères du méthacrylate de méthyle comportant 1, 2, 3 motifs, obtenus par amorçage anionique avec le méthylate de sodium dans le méthanol, nous avons synthétisé les alcools correspondants par réduction avec l'hydruide de lithium et d'aluminium :



Les uréthanes qui en dérivent ont été obtenus soit par action du cyanate de sodium en présence d'acide trifluoroacétique ou de gaz chlorhydrique, soit par action du phosgène et traitement par l'ammoniac. L'action des isocyanates permet des greffages par formation de liaisons uréthane. D'autre part, des copolymères hexaméthylène diisocyanate, méthoxyméthyl-2 diméthyl-2,4 pentane diol-1,5 ont été synthétisés.

(Laboratoire de chimie organique macromoléculaire, Route de Laval, 72000 Le Mans)

6. Utilisation, en synthèse, de sels d'aryl-2 méthylthio-4 benzothiazine-3,1 ylium,  
par R. Callendret et M. Ebel.

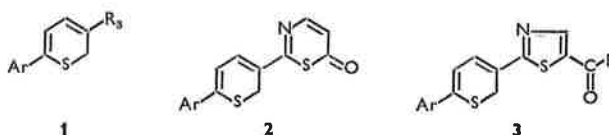
Les fluorosulfates d'aryl-2 méthylthio-4 benzothiazine-3,1 ylium, jusqu'ici connus, se sont révélés des réactifs très intéressants pour la synthèse de

dérivés des benzothiazines. Leur réaction sur divers composés à méthylène actif nous a permis d'obtenir de nouveaux types de structures pouvant comporter des interactions oxygène-soufre. En particulier, la mise en évidence des deux structures Z et E des aroylméthylène-4 4H-benzothiazines-3,1 dont seule la structure Z était connue jusqu'à présent, apporte une contribution intéressante à l'étude de ces interactions.

(Laboratoire des composés thioorganiques, E.R.A. 391, Caen)

7. Synthèse d'hétérocycles sulfurés et azotés par cyclisation en 1-4 sur les motifs  $\text{S} = \text{C} - \text{X} = \text{CH} - \text{N} <$   
( $\text{X} = \text{CH}$  ou  $\text{N}$ ),  
par J. P. Pradère et H. Quiniou.

Nous relaterons la synthèse d'aryl-6 2H-thiopyrannes 1 substitués en position 3 par un groupement cyano ou amido.



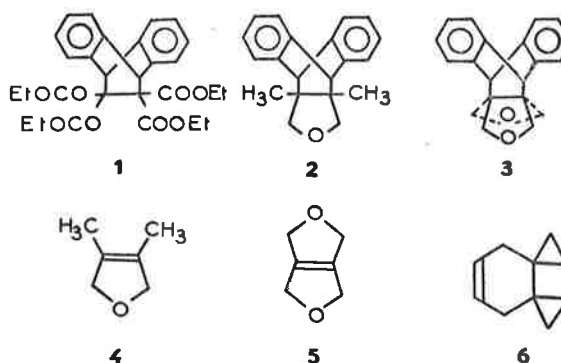
Nous décrivons la suite de réactions effectuées sur 1 conduisant notamment aux (aryl-6 2H-thiopyranyl-3)-2 6H-thiazine-1,3 ones-6 (thiones) 2 et aux acyl-5 (aryl-6 2H-thiopyranyl-3)-2 thiazoles 3. L'analyse spectrale de ces différents composés sera discutée.

(Laboratoire de chimie organique 2 de l'Université de Nantes)

8. Synthèses et réactions rétrodiéniques de composés furanniques,  
par J. L. Ripoll.

La réaction de Diels-Alder entre l'éthylène-tétracarboxylate d'éthyle et l'anthracène conduit au produit d'addition 1 attendu. A partir de celui-ci on synthétise en particulier les composés furanniques 2 et 3 qui donnent de façon univoque et quantitative les dihydrofurannes 4 et 5 par réaction de rétro Diels-Alder à 550° sous  $10^{-2}$  mm Hg.

Le comportement thermique du composé 6, adduit formel du butadiène au bicyclopropylidène, est également décrit.



(E.R.A. 391, Département de chimie, Université, 14032 Caen Cédex)

9. Recristallisation hydrothermale des hydrates du fluorure ferrique. Caractérisation de  $\text{FeF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  
par G. Ferey, M. Leblanc, M. Passaret et R. de Pape.

Le comportement du fluorure ferrique dans des conditions hydrothermales (380 °C, 1 000 bars) a été étudié en présence de divers solvants : l'eau, des solutions de fluorure d'ammonium, de bifluorure d'ammonium et d'acide fluorhydrique. En présence d'eau, la cristallisation de  $\text{FeF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est observée. Son étude

radiocristallographique permet de déterminer son groupe d'espace ( $P6_322D_6^2$ ) et l'étroite parenté du monohydrate avec les bronzes hexagonaux de tungstène.

L'utilisation de solutions 5 M de  $NH_4F$  ou de  $NH_4HF_2$  aboutit à l'apparition de plaquettes de  $NH_4FeF_4$  ( $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ ). La nature des cristallisations observées dépend de la concentration lorsqu'on utilise des solutions d'acide fluorhydrique. En milieu HF 10 %, des cristaux du trihydrate du fluorure ferrique apparaissent. Pour des concentrations de 49 %, seul le fluorure anhydre est mis en évidence.

(Laboratoire de chimie du solide et de mesures physiques, Faculté des Sciences, Centre Universitaire du Mans)

#### 10. Spectres de R.M.N. de systèmes de spins « quasi-symétriques », par B. Lemarie et B. Braillon.

Les spectres de certains systèmes de spins peuvent simuler presque exactement le spectre d'un système de spins de symétrie plus élevée, ce sont les spectres « trompeusement simples ». Nous proposons une méthode originale d'analyse des spectres de ce type en considérant les écarts entre le système de spins réel, dit « quasi-symétrique », et le système de spins plus symétrique qu'il simule, comme une perturbation. Un raisonnement général montre que, dans tous les cas pratiquement rencontrés jusqu'ici, cette perturbation n'introduit des corrections aux fréquences et aux intensités qu'au second ordre, les corrections du 1<sup>er</sup> ordre étant nulles. La méthode itérative classique (programmes LAOCOON, SUPERMAN, etc...), est alors d'un emploi malcommode pour l'évaluation de ceux des paramètres du spectre (fréquences de LARMOR et constantes de couplage, ou leurs combinaisons linéaires) qui mesurent l'écart entre le système de spins réel et le système de spins plus symétrique qu'il simule. Pour pallier à cette difficulté de nouveaux programmes SUPERMAN ont été mis au point, qui tiennent compte des corrections du 2<sup>e</sup> ordre aux fréquences, quand la correction du 1<sup>er</sup> ordre est nulle. Comme avec les premiers programmes, seules les fréquences expérimentales des raies bien résolues du spectre sont utilisées pour calculer, par itérations successives, tous les paramètres dont le spectre dépend. L'emploi de ces nouveaux programmes est illustré par l'analyse des spectres de la diméthyl-4,4 butyrolactone et de la  $\gamma$ -butyrolactone.

(Laboratoire de spectroscopie moléculaire II, Caen)

#### 11. Propriétés catalytiques d'oxydes de tungstène non stœchiométriques, par G. Travert et D. Cornet.

La réduction de  $WO_3$  par l'hydrogène ou le tungstène métallique produit des sous-oxydes doués de propriétés catalytiques très intéressantes pour l'isomérisation des hydrocarbures. Nous avons pu caractériser deux états différents de réduction suivant la température de traitement sous flux d'hydrogène : a) un sous-oxyde peu réduit, de structure  $W_{20}O_{58}$ , capable d'isomériser les hexènes à 350 °C. La distribution des produits d'isomérisation est caractéristique d'un mécanisme acide ; b) un état de réduction beaucoup plus avancé, correspondant à un mélange de  $WO_2$  et W. Ce catalyseur conserve le même pouvoir isomérisant vis-à-vis des oléfines ; en plus il provoque leur hydrogénation à une vitesse comparable à celle de l'isomérisation. Mais sa propriété la plus intéressante est d'isomériser les alcanes, en présence ou en l'absence d'hydrogène.

(Laboratoire de catalyse, Caen)

#### 12. Synthèse de diènes et triènes par réaction de métathèse, par C. P. Pinazzi, I. Guilmet et D. Reyx.

La métathèse est une réaction catalytique qui autorise la trans-alkylidénation des alcènes selon le schéma :



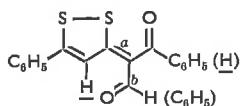
Les catalyseurs utilisés résultent de la combinaison de sels de métaux de transition avec des composés organométalliques, un alcool étant quelquefois associé à ce complexe.

Nous avons envisagé les possibilités d'utilisation de cette réaction pour la réalisation de composés diéniques et triéniques à partir de cyclooctadiène-1,5 et d'alcènes linéaires. Ainsi, la métathèse entre le cyclooctadiène-1,5 et l'octène-4 a permis d'accéder en une seule étape au mélange dodécadiène-4,8/hexadécatriène-4, 8, 12 et eicosatétraène-4, 8, 12, 16, modèles des 1,4-polybutadiènes à deux, trois et quatre unités monomères. Une étude des conditions opératoires autorisant la formation préférentielle du dodécadiène-4,8 a été réalisée. De même la réaction de métathèse entre le cyclooctadiène-1,5 et le méthyl-4 octène-4 a permis d'accéder à des diènes et triènes qui sont des modèles polyisopréniques. Chacun des constituants des mélanges obtenus peuvent être isolés par distillation ou par chromatographie préparative.

Nous avons étendu l'emploi de cette réaction à la synthèse de composés  $\omega, \omega'$ -biphényle, en faisant réagir le cyclooctadiène-1,5 avec le diphenyl-1,6 hexène-3. Au cours de ce travail, les conditions opératoires favorisant la réaction de métathèse au détriment des réactions parasites de polymérisation et d'alkylation du solvant aromatique ont pu être déterminées. De la même manière, des composés divinyls ont pu être synthétisés par métathèse entre le cyclooctadiène-1,5 et l'hexadiène-1,5.

(Laboratoire de chimie organique et macromoléculaire, Centre Universitaire, Route de Laval, 72000 Le Mans)

#### 13. Détermination théorique de la structure du phényl-3 (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanal, par Y. N'Guessan et H. Quiniou.



Le spectre de RMN du composé ci-dessus présente quatre signaux pour les hydrogènes soulignés. Il n'est pas aisé de déterminer si le phénomène provient d'une rotation autour de la double liaison *a*, d'une rotation autour de la simple liaison *b* ou bien s'il s'agit de deux isomères. Des calculs CNDO/2 effectués sur cette molécule font pencher pour la dernière hypothèse.

(Laboratoire de chimie organique 2 de l'Université de Nantes)

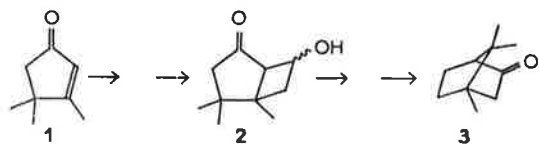
#### 14. Intermédiaires issus de l'addition du dichlorocétène sur le dicyclopentadiène, par J. B. Wiel et F. Rouessac.

On développe une voie de synthèse visant à aboutir à certains produits naturels au moyen d'intermédiaires telle la (carbométhoxy-6 *cis*-hexène-2 yle)-4 *endo*-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]décadiène-3,8 one-5, obtenue en 5 étapes au départ du dicyclopentadiène.

(Laboratoire de synthèse organique, Faculté des Sciences, Centre Universitaire du Mans, 72017 Le Mans)

15. *Une nouvelle synthèse totale du ( $\pm$ ) épïcàmphre, par C. Boust et P. Leriverend.*

La triméthyl-3,4,4 cyclopentène-2 one **1** est le produit de départ d'une synthèse de l'épïcàmphre **3** en douze étapes. Le céto **2**, obtenu par une suite de réactions dont la première et la principale est la photoaddition de **1** avec une oléfine appropriée, constitue la clé de cette synthèse. En effet, ce céto, par rétroaldolisation, conduit à la triméthyl-3,3,4(oxo-2 éthyl)-4 cyclopentanone qui, après quelques modifications fonctionnelles, permet d'obtenir le ( $\pm$ ) épïcàmphre.



(Laboratoire de synthèse organique, Département de chimie de l'Université de Caen)

16. *Synthèse de polymères porteurs de fonctions chloroformiates, par C. Pinazzi, J. C. Rabadeux et A. Pleurdeau.*

L'action du phosgène sur des alcools conduit à des fonctions chloroformiates —  $\text{OCOCI}$  intéressantes par leur réactivité en tant qu'intermédiaires de synthèse. Cette réaction a été appliquée à des polyols dérivés de polyalcadiènes par réaction couplée d'hydroboration-oxydation.

En milieu aprotique et en présence d'un important excès de phosgène, la modification des fonctions hydroxyles du polymère initial est pratiquement totale. Suivant la microstructure du polyalcadiène de départ (1,4; 1,2 ou 3,4) les unités monomères modifiées au second degré possèdent la structure suivante :



Étant donné la sélectivité des réactions envisagées, le polymère résultant peut être soumis à des modifications ultérieures mettant en jeu la réactivité des fonctions chloroformiates vis-à-vis d'autres types de composés fonctionnels tels que les amines et les alcools, et permettant la fixation en chaîne latérale de squelettes convenablement choisis par l'intermédiaire de liaisons uréthanes et carbonates.

(Laboratoire de chimie organique macromoléculaire, Centre Universitaire du Mans, route de Laval, 72 Le Mans)

## 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.

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

16 h 45, Conférence de la Division de chimie minérale par M. Neil Bartlett.

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. J.-P. 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.

### Groupe de thermodynamique expérimentale

Le Groupe italien « Thermodynamique des Complexes (G.T.C.) » qui dépend de l'Association Italienne de Chimie Inorganique, organise une École internationale d'été sur les constantes de stabilité des complexes. Cette École se tiendra du 10 au 15 juin 1974 à Bivigliano, situé à 20 km au nord de Florence. Le Groupe de thermodynamique expérimentale a pris en charge l'organisation de la journée consacrée aux méthodes de détermination calorimétrique de ces constantes. Le programme porte sur les thèmes suivants : *problèmes expérimentaux liés à la détermination des constantes de stabilité, méthodes graphiques, programmes de calcul, études calorimétriques, interactions dans les solutions électrolytiques, stabilité des complexes métalliques en solution, systèmes biologiques.*

Les conférenciers suivants ont, jusqu'ici, donné leur accord : S. Ahrland (Lund), G. Biedermann (Stockholm), P. Clechet (Lyon), G. Schwarzenbach (Zurich), H. Tachoire (Marseille), A. Vacca (Florence), D. R. Williams (Saint-Andrews).



Le nombre des participants est limité. Les renseignements peuvent être pris auprès du Professeur P. Paoletti, Istituto di Chimica Generale, Via I. Nardi, 39, 50132 Firenze (Italie).

## Euroanalysis II

La seconde Conférence européenne de chimie analytique, organisée par la Fédération des Sociétés chimiques européennes, se tiendra du 25 au 30 août 1975, à l'Université Technique de Budapest. Elle traitera de tous les aspects de la chimie analytique. Les résumés des communications, rédigés en anglais (25-30 lignes), doivent être envoyés au Comité de lecture avant le 1<sup>er</sup> octobre 1974.

Le Secrétariat de la S.C.F. peut envoyer, sur demande, la première circulaire concernant cette conférence.

Pour toute correspondance : Euroanalysis II, Hungarian Chemical Society, H - 1368 Budapest, P.O.B. 240.

## Division de chimie organique

### Groupe de photochimie

Le Groupe de photochimie se réunira le samedi 11 mai 1974 de 9 à 18 heures à l'École de Physique et de Chimie de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris (5<sup>e</sup>).

Les chercheurs désireux d'y présenter une communication sont priés d'adresser avant le 20 avril prochain une fiche indiquant le titre et les auteurs, avec un bref résumé, à M. Pierre Courtot, Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire de photochimie organique, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cédex.

### Journées de chimie organique d'Orsay 1974

Les Journées de chimie organique 1974 se tiendront dans les locaux de l'Université de Paris-Sud à Orsay le mercredi 18, le jeudi 19 et le vendredi 20 septembre. 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, séance qui aura lieu le mardi 17 septembre après-midi à la Maison de la Chimie, à Paris.

Six conférences, des exposés de travaux sur les thèmes : *radicaux et chimie organique biologique* et des séances de communications sont prévus pour les journées du 18, 19 et 20 septembre.

Les communications seront groupées par thèmes afin de faciliter les contacts et discussions entre chercheurs d'une même spécialité. Les thèmes suivants sont proposés : *chimie organique théorique, chimie organique physique, mécanisme de réactions, synthèse générale, radicaux organométalliques, stéréochimie, produits naturels, chimie organique biologique, photochimie et chimie macromoléculaire*.

Les auteurs de communications sont priés d'indiquer sur la fiche du résumé à quel thème se rapporte, selon eux, le sujet du travail présenté.

Il est souhaitable que seuls des résultats originaux soient présentés et que lorsqu'un même laboratoire soumet plusieurs communications, un ordre de préséance soit proposé.

La durée des communications sera de l'ordre de 20 minutes, discussion comprise. Les textes (titre et résumé suffisamment explicites de 20 lignes dactylographiées) devront parvenir à M. J. C. Depezay, Secrétariat de la Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, avant le vendredi 21 juin, *délai de rigueur* et figurer sur des formulaires spéciaux disponibles au

Secrétariat de la Société Chimique de France et aux Bureaux des Sections régionales. Un accusé de réception sera envoyé pour chaque demande, dans la seconde quinzaine de Juillet. Vous trouverez dans les prochains numéros de l'Actualité chimique les informations complémentaires et détails de l'organisation, ainsi que la fiche d'inscription à cette manifestation.

## Division de chimie physique et minérale

### Journées sur l'état solide des 26 et 27 septembre 1974

Deux journées consacrées à l'étude structurale de l'état solide auront lieu le jeudi 26 et le vendredi 27 septembre, à l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris (5<sup>e</sup>).

Les personnes désirant présenter une communication sont priées d'en envoyer le résumé avant le 15 mai à M. P. Besançon, Secrétaire de la Division, Laboratoire de chimie minérale, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, 75006 Paris.

## Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Angleraud René (MM. Michel et Pannetier).  
Auvray Pierre (MM. Michel et Pannetier).  
Barreau (MM. Michel et Pannetier).  
Baudet Jacques (MM. Michel et Pannetier).  
Baudinière (MM. Michel et Pannetier).  
Baudoin Michel (MM. Michel et Pannetier).  
Mme Bejannin Catherine (MM. Rumpf et Blouri).  
MM. Beraud (MM. Michel et Pannetier).  
Bessault (MM. Michel et Pannetier).  
Boisselier Alain, docteur en chimie (MM. Dupont et Destriau).  
Bourzat (MM. Michel et Pannetier).  
Mme Boutamine Nelly, assistant (MM. Robramax et Beljean).  
M. Bouvier-Cavoret René (MM. Lamotte et Porthault).  
Mme Brière Roselyne (MM. Michel et Pannetier).  
MM. Brün André (MM. Michel et Pannetier).  
Capai (MM. Michel et Pannetier).  
Caullet Philippe, chercheur (MM. R. Wey et J. L. Guth).  
Causse Jacques (MM. Michel et Pannetier).  
Mlle Chiron Angèle, ingénieur (MM. Pascard et Guilhem).  
Mme Courtier Mireille (MM. Michel et Pannetier).  
Mlle Croissandeau Marie-Christine, maître ès sciences (MM. Pinazzi et Fernandez).  
MM. Cucumel Bernard-Paul, ingénieur chimiste (M. Lonchambon et Mlle Bretelle).  
Cueille Georges (MM. Michel et Pannetier).  
Cussac Max, maître-assistant (MM. Boucherle et Luu Duc).  
Da Silva Jean-Claude, docteur 3<sup>e</sup> cycle (MM. Maréchal et Collignon).  
Defoin Albert, attaché de recherches C.N.R.S. (MM. Rigaudy et Nguyen Kim Cuong).  
Delahaye Jean (MM. Michel et Pannetier).  
Dion Christian, maître-assistant (MM. Tridot et Perrot).  
Do Phuoc Hien, attaché de recherches C.N.R.S. (MM. Saint-Ruf et Coïc).  
Drumare, ingénieur (MM. Michel et Pannetier).  
El Borai Mohamed, assistant (MM. Fournari et Guillard).  
Mlle Flad Geneviève, ingénieur (MM. Chovin et Sabourin).  
MM. Fort (MM. Michel et Pannetier).  
Fouché Jean (MM. Michel et Pannetier).  
Freslon Guy, étudiant (M. Lepage et Mme Lepage).



Galusser Fernand (MM. Michel et Pannetier).  
 Genin René (MM. Paris et Scharff).  
 Goudard Michel, chimiste (M. Chopin et Mlle Chadenson).  
 Hubert Yves, étudiant 3<sup>e</sup> cycle (MM. Wey et Guth).  
 Kedingier Jean-Paul, docteur en chimie (Mme Brini et M. Pousse).  
 Kerny Philippe (MM. Michel et Pannetier).  
 Kowal (MM. Michel et Pannetier).  
 Mlle Lafrasse Marie-Claude (MM. Michel et Pannetier).  
 MM. Léandri Gilbert, assistant (MM. Bertrand et Monti).  
 Le Borgne Guy (MM. Bosvy et Cariou).  
 Locatelli Jean-Louis (MM. Michel et Pannetier).  
 Maletras Charles (MM. Morel et Paulmier).  
 Mathieu René, attaché de recherches (MM. Laurent et Poilblanc).  
 Mauguén Jean-Michel (MM. Kergoat et Guerchais).  
 Mège Bernard (MM. Rambaud et Cheminat).  
 de Mendoza Javier, maître assistant (MM. Melendez et Granados).  
 Millet Claude (MM. Michel et Pannetier).  
 Molas Christian (MM. Michel et Pannetier).  
 Moreau (MM. Michel et Pannetier).  
 Nyffenegger Louis, ingénieur (MM. Vessière et Garry).  
 Outurquin Francis, docteur 3<sup>e</sup> cycle (MM. Morel et Paulmier).  
 Paltz (MM. Michel et Pannetier).  
 Parsy (MM. Michel et Pannetier).  
 Pegon Yves, maître-assistant (MM. Badinand et Quincy).  
 Pelini Nicolas, étudiant (MM. Antonik et Déchaux).  
 Mme Perlat Marie-Claude (MM. Rigaudy et Nguyen Kim Cuong).  
 M. Riche Claude, docteur ès sciences (Mme Pascard et M. Guilhem).  
 Mme Rieu Georgette (MM. Michel et Pannetier).  
 MM. Roger Pierre, ingénieur (MM. Malem et Rémond).  
 Samat André, docteur 3<sup>e</sup> cycle (MM. Metzger et Guglielmetti).  
 Mlles Scotte Anny-Claude, chimiste (MM. Chaigneau et Badoz).  
 Scrépel Marie, docteur en chimie (MM. Guérin et d'Yvoire).  
 M. Seignole (MM. Michel et Pannetier).  
 Mme Sibille Soline, maître assistant (MM. Buvet et Périchon).  
 MM. Tartar André, assistant (MM. Cuingnet et Marcincal).  
 Taurand (MM. Michel et Pannetier).  
 Texier André, docteur en pharmacie (MM. Rouzaud et Giral).  
 Turin Michel (MM. Michel et Pannetier).  
 Vacheret (MM. Michel et Pannetier).  
 Viaud Pierre (MM. Michel et Pannetier).  
 Mme Wartelle (MM. Michel et Pannetier).

## Plis cachetés

La Société a enregistré les plis cachetés suivants :

Mlle Yanagida, M. Gansser, le 12 avril 1973, sous le n° 1837.  
 MM. Chabrier, Nguyen Thanh Thuong et Nguyen Hoang Phuong, le 29 juin 1973, sous le n° 1838.  
 Mme Sarda, Mlle Grouiller et M. Pacheco, le 2 juillet 1973, sous le n° 1839.  
 MM. Caubère et Lalloz, le 13 juillet 1973, sous le n° 1840.  
 MM. Caubère, Guillaumet et Mourad, le 13 juillet 1973, sous le n° 1841.  
 MM. Gross et Peter, le 11 juillet 1973, sous le n° 1842.  
 M. Gourdenne, le 17 juillet 1973, sous le n° 1843.  
 M. Redel, le 3 août 1973, sous le n° 1844.  
 M. Caubère, le 27 septembre 1973, sous le n° 1845.  
 MM. Lepoutre et de Backer, le 4 octobre 1973, sous le n° 1846.  
 M. Redel, le 17 octobre 1973, sous le n° 1847.

Mlles Olivier, Morier, MM. Pacheco, Yavordios et Koeberle, le 22 octobre 1973, sous le n° 1848.  
 Mlles Olivier, Morier, MM. Pacheco, Yavordios et Koeberle, le 22 octobre 1973, sous le n° 1851.  
 MM. Caubère et Lalloz, le 26 octobre 1973, sous le n° 1852.  
 Mlle Morier, MM. Pacheco, Koeberle, Yavordios, le 5 novembre 1973, sous le n° 1853.  
 M. Borel, le 20 novembre 1973, sous le n° 1854.  
 M. Marchon, le 11 décembre 1973, sous le n° 1855.  
 M. Rüll, le 26 janvier 1974, sous le n° 1856.  
 Mme Bauer, M. Rosset, le 31 janvier 1974, sous le n° 1857.

M. Castro demande l'ouverture du pli cacheté n° 1824, déposé à la Société Chimique de France le 17 janvier 1973. L'intitulé est : *L'hexafluorophosphate d'azido-trisdiméthylamino-phosphonium, un excellent réactif de couplage peptidique.*

MM. Auvray et Lamotte demandent l'ouverture du pli cacheté n° 1774, déposé à la Société Chimique de France le 24 novembre 1971. L'intitulé est : *Chromatographie sur couches minces des acides dithiophosphoriques et de leurs sels de zinc.*

## Nécrologie

MM. Amy Lucien, Membre depuis 1927.  
 Bion Léon, Membre depuis 1961.  
 Chapas Georges, Membre depuis 1923.  
 Gilbert Jacques, Membre depuis 1951.  
 Kasanski Boris, Membre depuis 1958.  
 Souchay Pierre, ancien Vice-Président, ancien Président de la Division de chimie physique et de chimie minérale, Membre du Conseil de la S.C.F., Membre depuis 1939.

## Compte rendu des séances des Sections régionales.

### Section de Dijon

Réunion du samedi 24 novembre 1973

Présidence : E. Cerutti.

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à la Faculté des Sciences de La Bouloie, à Besançon, les communications suivantes ont été présentées :

*Quelques essais préliminaires à l'étude du système :  $UO_3, O, 8 H_2O - KCl - H_2O$ , par MM. D. Dothée et M. Camelot.*

En cherchant à obtenir des chloro-uranates VI de potassium, nous avons été amenés à étudier le système :  $UO_3, O, 8 H_2O - KCl - H_2O$ .  $UO_3, O, 8 H_2O$  est une variété de monohydrate du trioxyde d'uranium : c'est un composé bien cristallisé qui remplace avantageusement les trioxydes d'uranium amorphe ou cristallisés peu commodes à mettre en œuvre. Expérimentalement, des mélanges de monohydrate, de chlorure de potassium et d'eau, sont chauffés à 200 °C, en tube scellé, jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint. Il apparaît nettement quatre domaines de compositions initiales pour chacun desquels on obtient un type de produit particulier caractérisé par son spectre de diffraction aux rayons X. Schématiquement, lorsque le rapport U/K est

inférieur à 1, on rencontre successivement, au fur et à mesure que la teneur en eau augmente, des produits que nous avons appelés A, C et D. Lorsque le rapport U/K est supérieur à 1, on obtient le produit D pour les plus faibles teneurs en uranium, et un nouveau produit appelé B pour des teneurs en uranium plus importantes.

Le produit A semble être un mélange renfermant le dichloro-uranate VI de potassium,  $K_2UO_3Cl_2$ , préparé par Lucas [1].

Nous avons tenté d'isoler à l'état pur les produits B, C et D en vue de la détermination de leur composition chimique. Dans ce but, nous nous sommes limités pour l'instant au lavage de ces produits par l'eau.

Le lavage de C et D conduit à l'élimination d'une proportion importante de chlorures sans qu'il y ait de modification décelable du spectre de diffraction aux rayons X; on obtient en fin d'opération des produits ayant les compositions suivantes :



Par contre, le lavage du produit B conduit à une hydrolyse importante, avec modification complète du spectre R.X. du produit initial; le produit final a la composition suivante :



Le produit de décomposition de B par l'eau semble donc être un hydrate de l'hepta-uranate VI de potassium :  $K_2U_7O_{22} \cdot mH_2O$ . Ce composé est signalé dans la littérature [2, 3]. D'autre part, l'uranate  $K_2U_7O_{22}$  a été préparé et a fait l'objet d'une détermination de structure [4].

En conclusion, le problème de l'isolement des produits A, B, C et D reste posé. Au vu de ces résultats d'analyse, nous sommes amenés à penser que certains de ces produits sont probablement des phases ayant un domaine d'existence étendu.

Il semble, en particulier, que ce soit le cas pour le produit C pour lequel le spectre R.X. reste inchangé alors que la composition varie de façon importante : ainsi, la composition (1) serait une composition particulière liée au mode de lavage. La connaissance de la composition des solutions en équilibre avec les produits doit nous permettre de résoudre cet important problème.

### Bibliographie

- [1] J. Lucas, *Thèse*, Rennes, 1964.
- [2] R. Flatt et W. Hess, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, t, 1460.
- [3] W. Hess, *Thèse*, Paris, 1936.
- [4] Kovba L. M., *Zh Strukt. Khim.*, 1972, 13 (2), 256-259.

(Laboratoire de chimie physique de la Faculté des Sciences et des Techniques de Besançon)

*Cryoscopie dans un solvant organique. Influence de l'eau résiduelle,*

par J.-L. Janier-Dubry et C. Devin.

Malgré la présence de traces d'eau résiduelles dans le nitrobenzène, des mesures cryoscopiques sont possibles avec une bonne précision si la teneur en eau de ce solvant est déterminée.

Les résultats doivent porter sur plusieurs mesures à des concentrations différentes; cela permet de repérer, par extrapolation, la température de cristallisation du solvant parfaitement anhydre, température qui ne peut être déterminée expérimentalement.

Enfin, la loi de Raoult doit être appliquée sous la forme  $\Delta T = K \sum Ni$ ,  $\sum Ni$  représentant la somme des fractions molaires de tous les composés présents dans la solution nitrobenzénique (soluté étudié et eau).

(Laboratoire de chimie générale 1<sup>er</sup> Cycle de la Faculté des Sciences et des Techniques de Besançon)

*Structure de  $As_2O_3 \cdot SO_3$ ,*

par MM. R. Mercier, F. Theobald et J.-L. Bernard.

Nous avons synthétisé deux variétés allotropiques du composé  $As_2O_3 \cdot SO_3$ ; l'une d'entre elles peut être obtenue sous forme de monocristaux à partir de solutions de  $As_2O_3$  dans l'acide sulfurique (85-98 %).

La maille de celle-ci est orthorhombique :  $a = 4,655 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,54 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,795 \text{ \AA}$ .

Le groupe spatial est  $P2_12_12$ .

La structure a été déterminée à partir des intensités de 207 taches collectées à partir de clichés de Weissenberg.

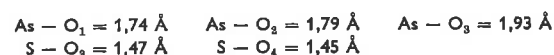
La reliabilité finale, sans faire aucune correction d'absorption, est de 0,13. La structure est constituée de feuillets qui se déduisent les uns des autres par une

translation du vecteur  $\vec{c}$ . Chaque feuillet est composé de chaînes de pyramides  $AsO_3$  qui échangent un sommet;

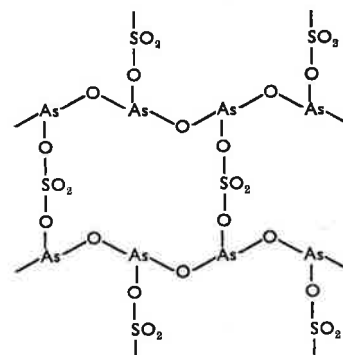
ces chaînes sont reliées entre elles par des groupes  $SO_2$

de telle manière qu'il existe des groupements  $SO_4$  presque tétraédriques, l'atome de soufre occupant un site de symétrie  $C_2$ .

Les distances interatomiques sont les suivantes :



On peut également considérer cette structure comme étant constituée par des chaînes  $(AsO)_n$  reliées par des groupements  $SO_4$  comme le schéma ci-dessous :



L'étude du spectre de diffusion Raman permet de montrer l'analogie existant entre cette structure et celle de la claudétite ( $As_2O_3$  monoclinique) constituée par des feuillets formés par des enchaînements de pyramides  $AsO_3$ .

Par ailleurs,  $As_2O_3 \cdot SO_3$  peut être considéré comme un sulfate covalent caractérisé par deux raies correspondant aux vibrations de valence des groupes

$SO_2$  et situées à  $1130$  et  $1315 \text{ cm}^{-1}$ .

(Laboratoire de chimie physique de la Faculté des Sciences et des Techniques de Besançon)

*Préparation d'halogénures doubles de cadmium et d'ammoniums substitués,*

par M. A. Daoud.

Les halogénures de cadmium peuvent former, avec les halogénures d'ammoniums substitués, de nombreux sels doubles, presque tous inédits. Ils sont en général obtenus cristallisés par des méthodes de préparation voisines de

celles utilisées pour les chlorures doubles correspondants de cuivre (1). Parmi tous ceux qu'il apparaît possible de préparer, seuls jusqu'ici ont été caractérisés les composés suivants :

|                                                                          |      |                                 |      |                                 |
|--------------------------------------------------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|
| $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2]_2\text{CdX}_4$                   | pour | $1 \leq n \leq 15$              | avec | $\text{X} = \text{Cl, Br et I}$ |
| $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2]_2\text{CdX}_4$         | pour | $0 \leq n \leq 4$               | avec | $\text{X} = \text{Cl, Br et I}$ |
| $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2]_2\text{CdX}_4$     | pour | $0 \leq n \leq 2$               | avec | $\text{X} = \text{Cl}$          |
| $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{NH}]_2\text{CdX}_4$                 | pour | $n = 1, 2 \text{ et } 4$        | avec | $\text{X} = \text{Cl, Br et I}$ |
| $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{NH}]_2\text{CdX}_4$                 | pour | $n = 1 \text{ et } 2$           | avec | $\text{X} = \text{Cl et Br}$    |
|                                                                          |      | $n = 1, 2 \text{ et } 3$        | avec | $\text{X} = \text{I}$           |
| $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2]\text{CdX}_4$                    | pour | $n = 2$                         | avec | $\text{Cl, Br et I}$            |
|                                                                          |      | $n = 3$                         | avec | $\text{X} = \text{Cl}$          |
| $[(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{X}]\text{CdX}_4$ | avec | $\text{X} = \text{Cl, Br et I}$ |      |                                 |

(1) H. Remy et G. Laves, *Ber.*, 1933, 66, 401.

(Institut de Recherches Scientifiques et Techniques, Carthage, Tunis)

Les sulfates doubles  $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2$ ,  
 $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na, Ag, K, Rb, Cs, Tl, NH}_4$ ,  
 $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, In, Tl, V, Cr, Fe, Sc, Rh}$ ,  
 par MM. R. Perret \* et P. Couchot \*\*.

La plupart des sulfates doubles  $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2$  ne sont connus que depuis peu; pourtant, ils se préparent aisément par synthèse thermique directe en chauffant des mélanges de leurs constituants solides pulvérisés à des températures convenables.

A la température ambiante, ces composés se présentent sous deux formes :

a) pour  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na, Ag, K, Rb, Cs}$ , ils possèdent une maille rhomboédrique et aucune autre forme n'a été caractérisée; l'angle  $\alpha$  reste compris entre 107 et 111°;

b) pour  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Tl et NH}_4$ , certains ont une maille rhomboédrique de même type; les autres présentent une forme basse température susceptible de se transformer de manière réversible en une forme haute température rhomboédrique ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{In, V, Tl, Fe, Sc}$ ) (1). Ces composés possèdent tous au moins une forme rhomboédrique qui semble caractéristique de tous les membres de cette famille et qui ne semble pas avoir été signalée dans d'autres familles de sels doubles à anions tétraédriques de même formule chimique globale  $\text{M}_3\text{M}'(\text{XY}_4)_3$ .

(1) J. Tudo et al., *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 3922; *C.R. Acad. Sc.*, 1973, 276C, 347.

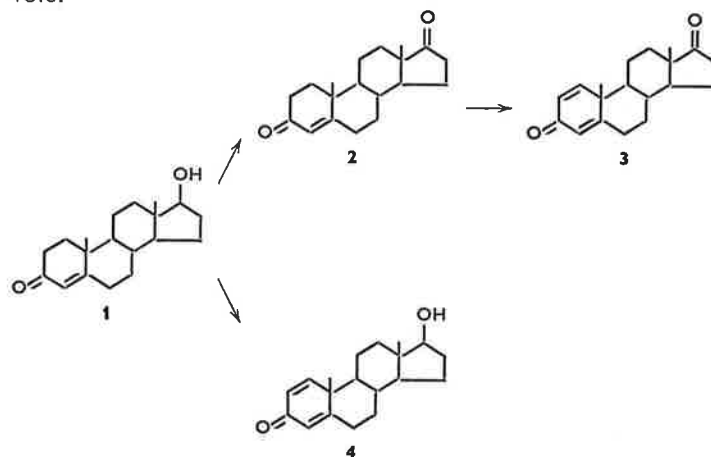
(\* Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences Mirande, 21000 Dijon et \*\* Laboratoire de chimie physique, Faculté des Sciences, 32, rue Mégevand, 25000 Besançon)

Les premières étapes de la dégradation microbiologique de la testostérone,  
 par MM. Y. Michel-Briand et L. Bardou.

*Pseudomonas testosteroni* peut croître sur un milieu avec la testostérone 1 (hydroxy-17  $\beta$ -androstène-4, one-3) comme seule source de carbone.

Une culture en phase de croissance exponentielle de cette bactérie, mise en présence de testostérone 1 (0,35 mM) transforme précocément (dans les 3 heures) ce stérol en androstène-4 dione-3,17 2 et hydroxy-17  $\beta$ -androstadiène-1,4, one-3 4 (composés identifiés par chromatographie sur couche mince de Kieselgel HF 254 + 366 et dosés par chromatographie en phase gazeuse, appareil Packard 7000, colonne de 6 pieds QF1 2 % avec *gas chrom Q* 80-100 mesh). Cette activité est due à la présence d'enzymes constitutives. Lorsque la croissance de la culture a atteint la phase stationnaire, l'androstadiène-1,4, dione-3,17 3 apparaît et le dérivé 4 est produit en plus grande quantité, alors que les composés 1 et 2 disparaissent. C'est

au cours de cette période que les enzymes induites sont synthétisées à un taux 100 à 150 fois plus important. L'une d'elles, la 3-(17- $\beta$ )-hydroxystéroïde : NAD oxydoréductase intervient directement dans le métabolisme de la testostérone, alors qu'une autre, la 3 $\alpha$ -hydroxystéroïde : NAD oxydoréductase n'a aucun rôle.

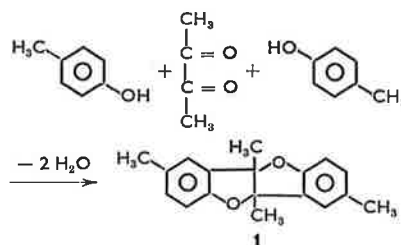


Nos résultats obtenus dans des conditions expérimentales particulières (au cours d'un phénomène de répression catabolique) (Y. Michel-Briand et J. Roux, *Ann. Inst. Pasteur*, 1969, 116, 448) permettent de mettre en évidence que — bioconversion de la testostérone par des enzymes constitutives préexistant dans la bactérie — induction d'enzymes accélérant cette bioconversion, ne sont pas deux phénomènes nécessairement liés.

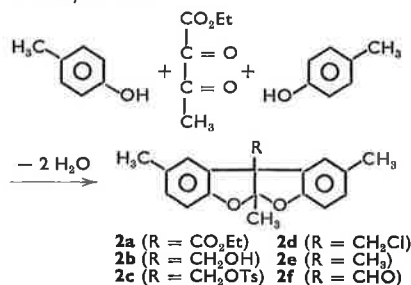
(Laboratoire de bactériologie-virologie, U.R.B.E.M., Faculté de Médecine et de Pharmacie, 25030 Besançon Cédex)  
 (Laboratoire de biochimie, Faculté de Médecine, 29779 Brest Cédex)

Recherches sur les benzofurobenzofurannes,  
 par MM. M. Ramah et B. Laude.

Selon Sisido et coll. (1), la condensation du diacétyle avec deux molécules de paracrésol conduit au tétraméthyl-3,4b,8,9b dihydro-4b,9b benzofuro[3,2-b]benzofuranne 1

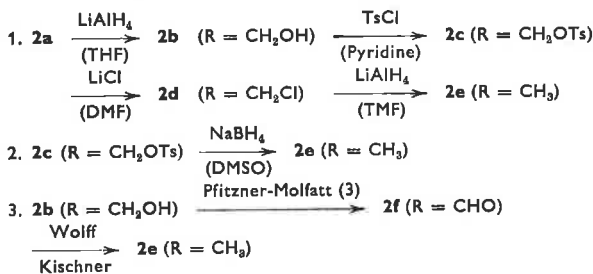


Dans un travail antérieur l'un d'entre nous (2) a montré que la condensation du paracrésol avec le butanedioneoate d'éthyle permet d'obtenir le triméthyl-2,5a,9 dihydro-5a,10b benzofuro[2,3-b]benzofuranne carboxylate-10b d'éthyle 2a



Plusieurs méthodes schématisées ci-après ont été mises en œuvre pour transformer le reste carboxylate d'éthyle

de **2a** en reste méthyle afin d'obtenir **2e** ( $R = CH_3$ ) et de le comparer avec le produit obtenu par Sisido et coll.



La structure de **2e** qui est celle du tétraméthyl-2,5*a*,9,10*b* dihydro-5*a*,10*b* benzofuro[2,3-*b*]benzofuranne est confirmée par l'étude spectrale RMN. Or le composé préparé par Sisido lui est identique, ce qui permet de rejeter la structure **1** proposée par ces auteurs et de lui attribuer la structure **2e** (R = CH<sub>3</sub>).

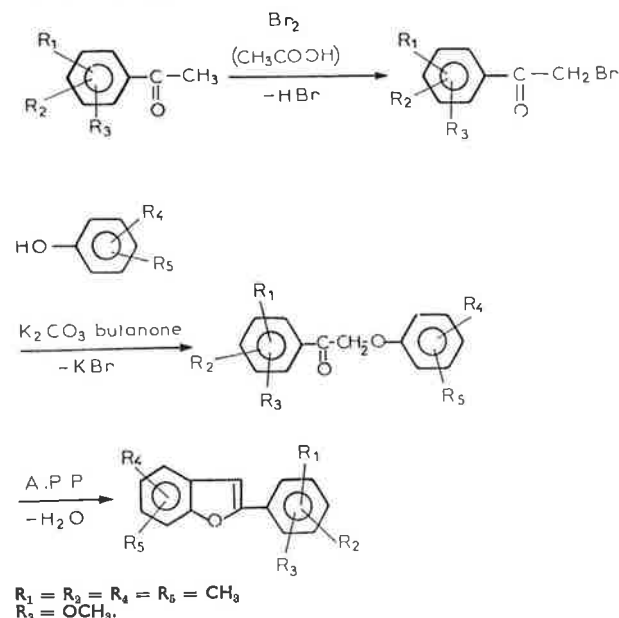
- (1) Sisido K., Nosaki H. et Iwako T., *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2037.
- (2) Cerutti E. et Laude B., *C.R. Acad. Sci.*, 1963, **256**, 1122 et Laude B., *C.R. Acad. Sci.*, 1965, **260**, 3683.
- (3) Pfitzner K. E. et Moffatt J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 5661.

(Laboratoire de chimie organique 1<sup>er</sup> cycle, La Bouloie,  
route de Gray, Faculté des Sciences, 25030 Besançon Cédex)

*Préparation et étude R.M.N. de quelques  
aryloxyacétophénonés et de leurs produits de cyclisation  
par l'acide polyphosphorique,  
par Mlle J. Loupiac, MM. M. Roche et E. Cerutti.*

Dans le benzo(*b*)furanne, les protons H-2 et H-3 résonnent à des champs différents ( $\delta$  H-2 = 7,52 p.p.m.,  $\delta$  H-3 = 6,66 p.p.m.). Une constatation analogue peut être faite avec ses dérivés substitués en position 2 ou 3 par un groupement phényle : dans ce cas  $\delta$  H-2 = 7,63 p.p.m.,  $\delta$  H-3 = 6,88 p.p.m. Pour essayer de repérer plus facilement le signal correspondant au proton H-3, nous avons préparé un certain nombre de dérivés fortement substitués par des groupements méthyle et méthoxy, du phényl-2 benzo(*b*)furanne.

La cyclodéshydratation d'aryloxyacétophénonés par l'acide polyphosphorique selon la méthode de Davies et Middleton conduit généralement par suite d'une transposition à des dérivés aryl-2. Le schéma réactionnel est le suivant :



Le proton H-3 apparaît en moyenne à  $6,75 \pm 0,2$  p.p.m. Dans certains cas, la présence de dérivés du type aryl-3 dans le mélange réactionnel est probable. Nous pensons, grâce à la R.M.N., pouvoir être en mesure de déterminer les pourcentages respectifs des deux isomères aryl-2 et aryl-3.

(Institut de Chimie de l'Université de Besançon)

*Action d'esters  $\alpha$ - et  $\omega$ -bromés de l'acide acétylacétique sur la thiourée et certains de ses dérivés cyclisés, par MM. J. F. Robert, A. Xicluna et J. J. Panouse.*

Le travail relate la préparation de divers composés à cycle condensé (thiazole + imidazole) substitués par une chaîne latérale à fonction ester. Les matières premières utilisées sont les  $\alpha$ - et  $\omega$ -bromacétylacétate d'éthyle. La préparation de l'ester  $\alpha$ -halogéné relève logiquement d'une substitution électrophile par le brome au niveau du méthylène activé par la présence des deux carbonyles de l'acétylacétate d'éthyle. En milieu acide, il se produit une transposition d'où formation de l' $\omega$ -bromacétylacétate d'éthyle.

L'ester  $\omega$ -bromé d'une part et l'ester  $\alpha$ -bromé d'autre part, opposés à la thiourée, conduisent à des dérivés de l'amino-2 thiazole qui, condensés avec le bromure de phénacyle, donnent respectivement le (phényl-6 imidazo[2,1-*b*]thiazolyl)-3 acétate d'éthyle et l'éthoxycarbonyl-2 méthyl-3 phényl-6 imidazo[2,1-*b*]thiazole. Avec l'amino-2 thiazole on obtient l'(imidazo[2,1-*b*]thiazolyl)-6 acétate d'éthyle et l'éthoxycarbonyl-5 méthyl-6 imidazo[2,1-*b*]thiazole. Après condensation de l' $\omega$ -bromacétylacétate d'éthyle avec la mercapto-2 imidazoline, on isole le bromhydrate de (dihydro-5,6 imidazo[2,1-*b*]thiazolyl)-3 acétate d'éthyle (A), alors que l'ester  $\alpha$ -bromé devrait conduire, selon Sharpe et Blackshire (*J. Chem. Soc.*, 1971, 21, 3602-3605), au bromhydrate d'éthoxycarbonyl-2 méthyl-3 dihydro-5,6 imidazo[2,1-*b*]thiazole. Or l'analyse I.R. et N.M.R. du bromhydrate isolé (B) n'est pas en accord avec la structure proposée par ces auteurs. De plus (A) et (B) conduisent, après action de l'ammoniac, à une base commune (C) dont la structure est discutée. Un mécanisme faisant appel à une transposition allylique après rupture du cycle thiazole est proposé pour expliquer le passage facile de (A) à (B).

(Laboratoire de chimie pharmaceutique, U.E.R. Bio-Médicale,  
Faculté de Médecine et de Pharmacie de Besançon)

*Influence de l'humidité sur la migration des  
dinitro-2,4 phénylhydrazones par chromatographie en  
couche mince,  
par Mlle A. Quenot, J. D. Masson, T. T. Truong et  
J. J. Panouse.*

Les auteurs ont étudié la migration des dinitro-2,4 phénylhydrazones dérivées d'aldéhydes et de cétones aliphatiques par chromatographie en couche mince sur kieselgel G dans une chambre Vario KS en fonction de différents paramètres essentiellement l'humidité relative et la longueur de la chaîne. Le solvant de développement utilisé étant le benzène.

Ils ont montré que les augmentations des  $R_f$  en fonction du nombre d'atomes de carbone d'une part et de l'humidité de la couche mince d'autre part, obéissent à des relations plus complexes que laissent prévoir les théories classiques.

Ils ont conclu que, dans cette chromatographie, plus la teneur en eau de la couche de gel est élevée, plus le phénomène de partage benzène-eau (ou benzène-eau liée à la silice selon le cas) devient prépondérant.

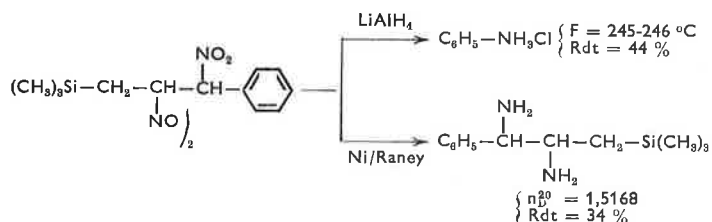
par rapport au phénomène d'adsorption des dinitro-2,4 phénylhydrazones sur la silice, et que la séparation s'avère la meilleure dans la zone où l'humidité relative est faible c'est-à-dire dans la région où l'adsorption joue un rôle prédominant.

(Laboratoire de chimie pharmaceutique, U.E.R. Bio-Médicale, Faculté de Médecine et de Pharmacie de Besançon)

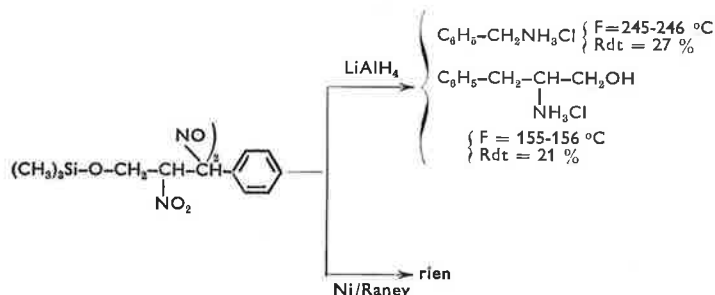
*Réduction des pseudonitrosites de quelques silanes à chaîne éthylénique,*  
par MM. H. Jolibois, A. Doucet et R. Perrot.

La réduction des pseudonitrosites en amines peut être un moyen de déterminer la structure de ces composés d'addition, le groupement  $\text{NH}_2$  correspondant au groupement  $\text{NO}_2$  initial. Elle constitue aussi une des voies d'accès aux monoamines et aux diamines. Nous exposons ici les résultats de réductions effectuées, soit catalytiquement par le nickel de Raney, soit par l'alanaate de lithium, de trois pseudonitrosites dérivés de silanes à chaîne éthylénique.

a) *Pseudonitrosite du cinnamyltriméthylsilane*

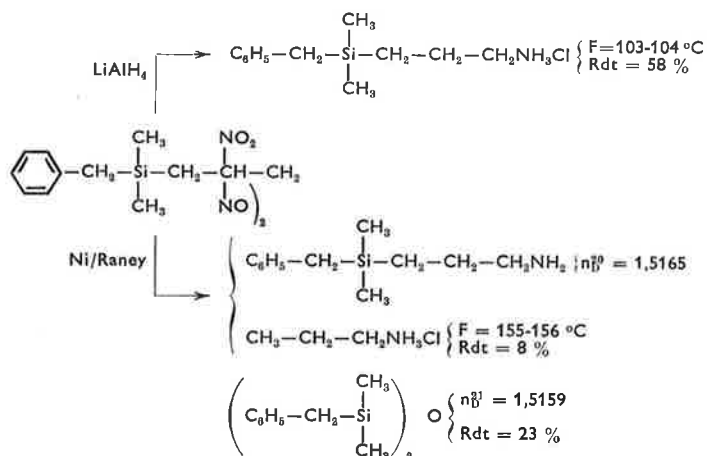


b) *Pseudonitrosite du cinnamyltriméthylsilane*



Nous avons attribué au pseudonitrosite la structure indiquée en s'appuyant sur l'obtention de l'amino-2 phényl-3 propanol isolé sous forme de chlorhydrate. Dans ce produit de coupure le groupement  $\text{NH}_2$  correspond au groupement  $\text{NO}_2$ .

c) *Pseudonitrosite de l'allylbenzyltriméthylsilane*



Le tétraméthyltribenzyltrisiloxane, composé cité dans la littérature, mais jamais isolé, a été préparé en

hydrolysant par  $\text{HCl}$  2N le benzyldiméthylchlorosilane ( $\text{Rdt} = 65\%$ ;  $n_D^{20} = 1,5153$ ).

L'obtention du benzyldiméthylsilyl-1 amino-3 propane prouve la structure du pseudonitrosite indiqué. En résumé, la réduction nous a permis, dans deux cas, d'accéder à la structure du pseudonitrosite initial. Les résultats expérimentaux ont montré la fragilité des pseudonitrosites, la scission des liaisons  $\text{Si—C}$  et  $\text{Si—O}$  et l'obtention dans deux cas de la benzylamine. Les spectres I.R. de tous nos produits ont été faits.

(Laboratoire de chimie générale, Faculté des Sciences et des Techniques, 32, rue Mégevand, 25030 Besançon Cédex)

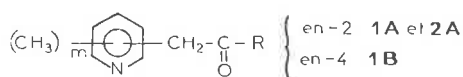
*Acylation sélective de dérivés pluriméthylés de la pyridine et de divers hétérocycles,*  
par M. P.-L. Compagnon et Mme O. Compagnon.

L'acidité des hydrogènes du méthyle des 3 picolines diminue selon  $\text{C—H (4)} > \text{C—H (2)} \gg \text{C—H (3)}$ . Nous confirmons les hypothèses de E. M. Kaiser et coll. (1973) selon lesquelles

1) les pyridines pluriméthylées en -2,4 ou -2,4,6 seraient métallées sélectivement au  $\text{CH}_3$  en -2 le moins acide, dans un solvant moins basique que leur azote pyridinique, par un transfert cyclique à 6 centres dont l'un est l'azote nucléaire,

2) dans un solvant plus basique, l'hydrogène plus acide du méthyle en -4 est normalement substitué.

Le phényllithium dans l'éther diéthylique métale le méthyle en -2 et conduit sélectivement aux cétones 1A avec le benzonitrile et 2A avec des nitriles  $\omega$ -acétyléniques vrais 3. Les amidures alcalins dans  $\text{NH}_3$  liquide métallent le méthyle en -4, livrant sélectivement les cétones 1B avec le benzonitrile, mais les nitriles 3 ne se condensent pas. Leur métallation aux dépens des anions picoliniques est favorisée par  $\text{NH}_3$  liquide, mais bien que discrète dans  $\text{Et}_2\text{O}$ , doubler la concentration en heptyne-6 nitrile diminue de moitié le rendement en cétone 2A. Ces résultats ont été appliqués à la triéthyl-2,4,6 pyridine et à divers hétérocycles azotés pluriméthylés.

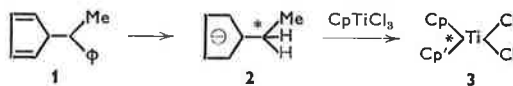


$m = 1$  ou  $2$ , substitutions en -2, -4, -6;  
 $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  1A et 1B;  $\text{R} = (\text{CH}_2)_n\text{---C}\equiv\text{CH}$ ,  $n = 2, 3, 4$  et 9 2 A.

(Laboratoire de chimie organique, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, 21 Dijon)

*Synthèse asymétrique en série du titanocène. Préparation de diastéréoisomères optiquement actifs présentant une chiralité  $\text{C}^*$  et une chiralité  $\text{Ti}^*$ ,*  
par MM. J. C. Leblanc et C. Moise.

On accède à des structures 3, optiquement actives, en opposant à  $h^5\text{---CpTiCl}_3$  l'anion 2 obtenu par réduction asymétrique du fulvène 1 selon Cervinka :



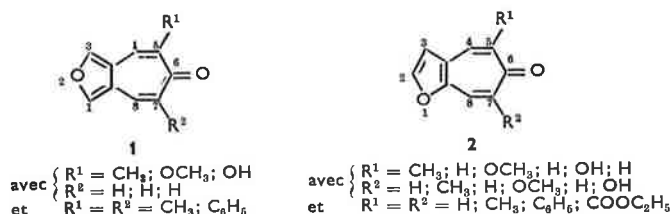
Le complexe  $\text{LiAlH}_4$ , (—) quinine conduit à 3 :  $[\alpha_D] = +95^\circ$ .

Le complexe  $\text{LiAlH}_4$ , (+) cinchonine conduit à 3 :  $[\alpha_D] = -25^\circ$ .

La substitution de l'un des atomes de chlore de 3 conduit à des couples de diastéréoisomères optiquement actifs dont l'un des éléments chiraux est centré sur l'atome de titane.

(Laboratoire de polarographie organique associé au C.N.R.S. (L.A. 33) Faculté des Sciences M.I.P.C., Dijon)

En milieu alcalin, les furannedicarbaldéhydes-3,4 et -2,3 se condensent sur des composés cétoniques du type  $R^1CH_2-CO-CH_2R^2$  pour conduire aux « furo (c ou b) tropones » 1 et 2 :



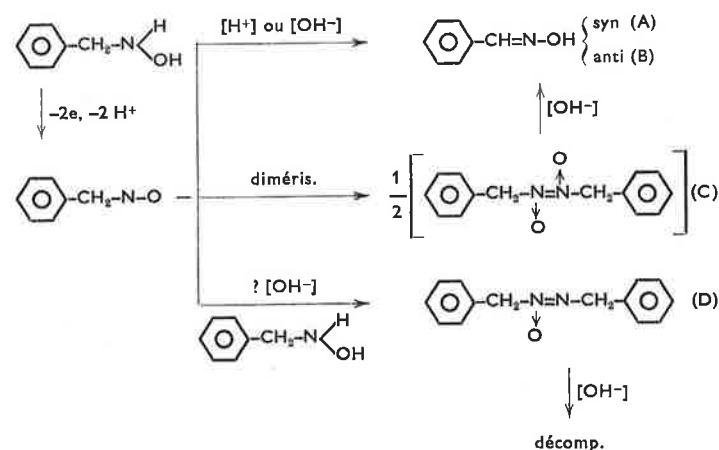
La structure « furotroponique » des composés 1 et 2 s'établit aisément par analyse des spectres RMN mais pour les produits de type 2 lorsque  $R^1$  est différent de  $R^2$  l'étude spectroscopique ne peut permettre à elle seule de fixer de façon certaine la position en 5 ou 7 du substituant  $R^1$  par exemple. Des composés de structure 2 avec  $R^1 \neq R^2$  et portant en 4 un atome de deutérium ont été synthétisés et l'analyse comparée des spectres RMN de produits deutériés permet d'attribuer une structure définie à chacun des composés obtenus.

(Laboratoire de polarographie organique associé au C.N.R.S., U.E.R. M.I.P.C., Université de Dijon)

*Oxydation polarographique et autoxydation de la N-benzylhydroxylamine, par Mlles C. Degrand et C. Millet.*

L'oxydation polarographique en solutions aqueuses tamponnées de la N-benzylhydroxylamine et la nature des produits d'oxydation obtenus sont comparés aux résultats publiés dans le cas des hydroxylamines aromatiques.

Le schéma d'oxydation proposé est le suivant :



Dans les conditions expérimentales où l'étude a été effectuée ( $C = 1,25 \text{ mM/l}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ; pH inférieurs à 12), on n'isole jamais (D), en raison de l'isomérisation très rapide de l' $\alpha$ -nitrosotoluène en (A) et (B) ou de la décomposition, en milieu basique, de (D) éventuellement formé. Aux pH neutres, on isole des pourcentages importants de (C). En milieu basique, ce composé se transforme en (A) et (B). L'ensemble de ces résultats résulte de l'étude polarographique de (A), (B), (C), (D).

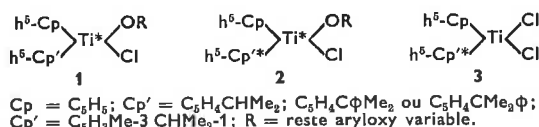
L'autoxydation, en solutions aqueuses basiques, de la N-benzylhydroxylamine, réalisée par barbotage de l'oxygène de l'air, conduit à la formation d'une mole d'oximes (A) et (B) et d'une mole d'eau oxygénée par

mole d'hydroxylamine. La nature du radical intermédiairement formé est discutée.

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

*Activité optique dans la série des complexes pseudo-tétraédriques dérivés du titanocène, par MM. A. Dormond et J. Tiroufflet.*

Les structures 1 et 2 ont été préparées récemment sous formes racémiques et les structures 2 ont pu être séparées sous deux formes diastéréoisomères (J. Tiroufflet et coll., *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 257; *J. of Organometal. Chem.*, 1973, 54, C 13). Diverses méthodes de dédoublement par



« combinaison-régénération » ont été tentées sans succès. Par contre il est possible d'atteindre dans certains cas des composés optiquement actifs par destruction asymétrique partielle selon :

1 ou 2 (rac.)  $\xrightarrow[\text{(solution benzénique)}]{\text{acide mandélique actif}}$  Produits + 1 ou 2 (opt. actif).

Les pouvoirs rotatoires trouvés sont relativement peu élevés au départ des composés 1 (3 destructions asymétriques observées pour 7 composés étudiés). Ils sont nettement plus élevés pour les composés 2 qui présentent deux éléments chiraux autour de l'atome de titane (4 destructions asymétriques pour 4 composés étudiés). Dans ce dernier cas la destruction asymétrique s'accompagne d'une épimérisation partielle. On peut alors isoler après chromatographie (CCM) les deux fractions épimères optiquement actives. A ce stade l'action de HCl libère la structure 3 dont l'activité optique tire son unique origine de la chiralité plane.

(Laboratoire de polarographie organique associé au C.N.R.S. (L.A. 33), Faculté des Sciences M.I.P.C., Dijon)

## Section de Poitiers-Limoges-Tours

Réunion du samedi 6 octobre 1973

Présidence : M. Piekarski, Vice-président.

Au cours de cette réunion, qui s'est tenue à Limoges, les communications suivantes ont été présentées :

*Structure cristalline de la variété haute température du pyrovanadate de cuivre :  $Cu_2V_2O_7\beta$ , par Mme D. Mercurio-Lavaud et M. B. Frit.*

$Cu_2V_2O_7\beta$  cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres  $a = 7,685(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,007(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,09(2) \text{ \AA}$  et  $\beta = 110^\circ 27'(5)$ . Le groupe spatial est  $C2/c$ . La structure fine a été déterminée par déconvolution de la fonction de Patterson et étude des synthèses de Fourier obtenues en appliquant la méthode de l'atome lourd. Le facteur de confiance est  $R = 0,041$ .

Cette structure de type thorveitite est caractérisée par des groupements  $(V_2O_7)^{4-}$  nettement individualisés. La coordinence du cuivre est cinq. Une comparaison avec la structure de la variété  $\alpha$  basse température permet d'expliquer le processus cristallographique de la transition  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ .

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

L'étude des oxyfluorures de zirconium a été reprise notamment au point de vue structural. Des monocristaux de ces composés ont été obtenus par chauffage de mélanges de fluorure de zirconium et de zircone en tubes scellés. Trois domaines semblent pouvoir être distingués. L'un est très proche de la zircone. Un second est caractérisé par une série de microphases orthorhombiques dont  $Zr_7O_9F_{10}$  — déjà signalé par B. Holmberg — et  $Zr_{10}O_{13}F_{14}$ . Le troisième comprend des composés plus riches en fluor, notamment la phase cubique  $ZrO_{0,66}F_{2,66}$  dont l'étude structurale effectuée par diffraction X demande à être complétée.

(Laboratoire de chimie minérale B, Université de Limoges,  
U.E.R. des Sciences, 123, rue Albert-Thomas)

#### Réalisation de pièces réfractaires en oxynitride de silicium.

par P. Lortholary, M. Billy, P. Goursat, J. Mary et J. Mexmain.

Les nitrures pulvérulents sont en général difficiles à densifier en raison de leur volatilité à hautes températures. Pour obtenir des frittés, on opère soit par « sintering reaction » ou par frittage sous pression, méthodes bien moins avantageuses que la méthode par frittage classique.

L'oxynitride de silicium  $Si_3N_2O$  n'échappe pas à ces contingences et il est montré, dans un premier temps, qu'il faut avoir recours à des ajouts de densification, tels les oxydes métalliques réfractaires  $BeO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  ou  $Y_2O_3$ . Pour chacun d'eux, on étudie l'influence des différents paramètres de frittage que sont la granulométrie, la température et l'atmosphère gazeuse. Les conditions optimales de densification sont obtenues à l'aide d'une méthode de frittage classique qui sera définie. On peut ainsi réaliser des frittés en oxynitride de silicium de porosité inférieure à 1,5 % par traitement thermique de quelques minutes au voisinage de 1 600 °C.

(Laboratoire de chimie minérale et cinétique hétérogène,  
U.E.R. des Sciences, Université de Limoges)

#### Existence et caractérisation d'un oxynitride de germanium $Ge_3N_2O$ .

par J. Cl. Labbe et M. Billy.

Parmi les différentes possibilités de préparation d'un oxynitride de germanium : réaction d'état solide  $GeO_2/Ge_3N_4$ , nitruration par l'azote de l'oxyde  $GeO_2$  ou de mélanges  $Ge + GeO_2$ , la seule qui conduise à une phase oxynitride est la réaction du système  $GeO_2/NH_3$ . Le mécanisme de la formation du nitrure  $Ge_3N_4$  à partir de cette réaction a été étudié par voie cinétique. Lorsque le nitrure devient instable au-dessus de 850 °C, il se forme initialement une phase nouvelle dont la composition, définie par analyse chimique ou thermogravimétrique, répond à celle de l'oxynitride  $Ge_2N_2O$ . Cet oxynitride, isotype de l'oxynitride de silicium  $Si_2N_2O$ , a une maille orthorhombique de paramètres :

$$a = 9,314 \pm 0,005 \text{ \AA}; b = 5,756 \pm 0,005 \text{ \AA}; \\ c = 5,100 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

comportant 4 unités  $Ge_2N_2O$  par maille. Sa structure est en cours d'étude.

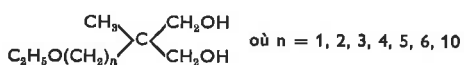
(Laboratoire de chimie minérale et cinétique hétérogène,  
U.E.R. des Sciences, Université de Limoges)

par M. Jaubert, M. Mazet et T. Yvernault.

Dans un travail antérieur en cours de publication, nous avons montré que les propanediols-1,3 dialkylés en 2 se pyrolysent par distillation sèche sur divers catalyseurs en donnant suivant la nature du catalyseur soit

- 1) uniquement des coupures (potasse, ...),
- 2) des coupures et des transpositions (ponce traitée par l'acide sulfurique, ...),
- 3) des coupures, des transpositions et de l'oxétanne (ponce non traitée, ...).

Nous exposons ici les résultats obtenus en étendant cette technique à des diols-1,3 du type



avec comme catalyseur soit la potasse, soit la ponce traitée par l'acide sulfurique, soit la ponce non traitée.

Quel que soit le catalyseur, on n'a jamais observé de transposition.

La potasse donne uniquement un alcool par coupure comme dans le cas des dérivés dialkylés.

Avec la ponce non traitée la coupure prépondérante a lieu entre le carbone néopentylique et la chaîne éthoxyalkyle pour  $n = 1, 2, 3, 4$  ou  $5$ , cette chaîne donnant un alcène pour  $n = 1, 2$  ou  $3$ , et un THF ou un THP pour  $n = 4$  ou  $5$ ; cette coupure ne se produisait pas dans le cas des dérivés dialkylés. Pour  $n = 6$  ou  $10$  la coupure prépondérante concerne un  $\text{CH}_2\text{OH}$  comme pour les dérivés dialkylés. Dans tous les cas il se forme de l'oxétanne mais en proportion un peu plus faible qu'avec ces derniers dérivés.

Avec la ponce traitée par l'acide sulfurique il ne se forme pas d'oxétanne.

En outre, avec la ponce traitée ou non, il se forme des produits de cyclisation dérivés du THF ou du THP pour  $n = 2$  ou  $3$ .

(Laboratoire de chimie générale et analytique, U.E.R. des  
Sciences, rue Albert-Thomas, 87100 Limoges)

#### Comparaison de l'activité d'un catalyseur $Pt-Al_2O_3$ pour les réactions d'hydrogénation du benzène, d'hydrogénolyse du cyclopentane, et d'échange du benzène avec le deutérium.

par M. J. Barbier, Mme G. Leclercq et M. R. Maurel.

Une alumine de transition d'aire 180  $\text{m}^2/\text{g}$  (alumine CBL<sub>1</sub>) et une alumine  $\alpha$  d'aire 23  $\text{m}^2/\text{g}$  (alumine SCS<sub>9</sub>) ont été platinées par imprégnation à l'acide chloroplatinique. Le métal a ensuite été réduit par l'hydrogène à des températures variant de 300 à 450 °C.

Les catalyseurs ainsi préparés ont été testés par les réactions suivantes : échange entre le benzène et le deutérium (I), hydrogénation du benzène (II) et hydrogénolyse du cyclopentane (III).

Par mesure de chimisorption d'hydrogène, il a été prouvé que la vitesse de la réaction (II) est proportionnelle à l'aire métallique.

Sur platine-alumine CBL<sub>1</sub> le traitement thermique des catalyseurs diminue toutes les activités. Cependant les rapports d'activité ne sont pas constants; la vitesse de (I) décroît plus lentement que celle de (II) alors que le contraire est vrai pour (III). Les réactions (I) et (II) pourraient donc se produire sur des sites catalytiques différents.

Par ailleurs sur platine alumine SCS<sub>9</sub> les 3 activités sont proportionnelles les unes aux autres. Les sites

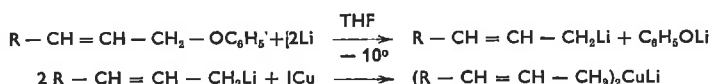


différents resteraient donc dans un rapport constant sur ce catalyseur.

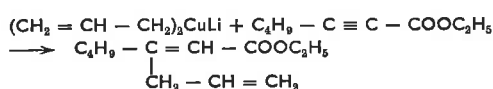
(Laboratoire de chimie 4, Université de Poitiers)

*Préparation et réactions d'addition conjuguée d'organocuprates dérivant de lithiens  $\alpha$ -éthyléniques, par MM. G. Daviaud et Ph. Miginiac.*

Nous avons pu préparer des organocuprates lithiens allyliques en utilisant les réactions suivantes :



Nous avons déjà montré que ces réactifs agissaient sur les cyclopropanes-1,1 dicarboxylates d'éthyle avec ouverture du cycle cyclopropanique G. Daviaud et Ph. Miginiac, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 997. Nous avons également mis en évidence une réaction d'addition conjuguée au niveau d'esters  $\alpha$ -éthyléniques,  $\alpha,\gamma$ -diéthyléniques,  $\alpha$ -acétyléniques et d'amides N,N-disubstitués  $\alpha,\gamma$ -diéthyléniques :



(Laboratoire de chimie des organométalliques, Groupe de recherches de chimie organique, Université de Poitiers, 86022 Poitiers)

*Déshydratation d'alcools secondaires sur des catalyseurs basiques, par P. Canesson et M. Blanchard.*

Sur thorine, la déshydratation sélective de l'hexanol-2 en hexène-1 et du méthyl-2 cyclohexanol cis en méthyl-3 cyclohexène fait intervenir les centres basiques du catalyseur.

La déshydratation de ces alcools sur les oxydes alcalino-terreux est une réaction secondaire de la déshydrogénation. Les sélectivités observées entre les différentes oléfines peuvent également s'expliquer par un mécanisme type E 1 CB. En série cyclique, la formation des méthyl-1 et méthyl-3 cyclohexènes se justifie en faisant intervenir la force des centres basiques superficiels, ceux-ci permettant ou ne permettant pas la formation des intermédiaires carbanioniques plus ou moins substitués.

(Laboratoire de chimie XI, groupe de recherches sur la catalyse, équipe de recherches associée au C.N.R.S. (E.R.A. 371). U.E.R. Sciences Fondamentales et Appliquées, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers)

*Étude de quelques solutions électrolytiques par la propagation d'ondes ultrasonores, par G. Chede \*, I. Guillaume \*, C. Brochet \*\* et G. Valensi \*.*

Dans le cadre d'une étude structurale des liquides en général et de quelques solutions aqueuses et méthanoliques d'électrolytes en particulier, nous avons choisi la méthode basée sur la variation de la célérité ultrasonore en fonction de : la concentration en soluté, la nature du solvant et la température. L'on sait en effet qu'une analogie phénoménologique peut être faite entre les fluctuations microscopiques au sein d'un liquide et la propagation d'ondes ultrasonores (compressions et dépressions alternatives) à travers celui-ci. Cette analogie ne se justifiant que par la structure discontinue de la matière, nous nous sommes proposés d'atteindre les volumes libres selon la conception de H. Eyring et leur température d'annulation  $T_g$  (température de vitrification) selon M. H. Cohen et D. Turnbull. Les résultats obtenus pour les

solutions aqueuses d'halogénures et les solutions de NaOH et KOH dans l'eau puis dans le méthanol apportent quelques renseignements sur l'effet des différents facteurs.

(\* Laboratoire de thermodynamique chimique et électrochimie, U.E.R. Sciences, 40, avenue du Recteur-Pineau, Poitiers et \*\* École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, rue Guillaume-le-Troubadour, Poitiers)

*Étude cinétique de la réaction entre le tétrachlorure de zirconium et la vapeur d'eau, par B. Beden.*

Un thermogravimètre de type Mac Bain, étanche et fonctionnant sous pression régulée en vapeur d'eau, spécialement construit au laboratoire en vue de manipuler des produits hygroscopiques, nous a permis de suivre la cinétique de la réaction entre le tétrachlorure de zirconium et la vapeur d'eau.

A température et degré d'hydratation donnés, et dans des domaines strictement définis, les courbes représentatives de la vitesse en fonction de la pression en vapeur d'eau présentent des extremums dont on a suivi l'évolution en fonction des conditions imposées. Un rapprochement est fait, à titre d'hypothèse, avec l'effet Smith-Topley tel qu'il a été décrit dans la littérature pour un certain nombre de réactions qui, à notre connaissance, n'ont concerné jusqu'à présent que des déshydratations.

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

*Adsorption du protoxyde d'azote par différents tamis moléculaires, par P. Cartraud, C. Clavaud et A. Cointot.*

Les réseaux d'isothermes d'adsorption de  $\text{N}_2\text{O}$  par les zéolithes NaX — NaY — Ca, NaA — NaZ — Hz ont été tracés par thermogravimétrie. Les domaines de température et de pression étudiés sont les suivants : — 100 °C à + 80 °C, 1 à 600 torrs.

La détermination des quantités maximales adsorbées à chaque température permet de tracer, pour chaque couple adsorbat-adsorbant, les courbes de variation de la masse volumique de la phase adsorbée en fonction de la température. Une corrélation entre le nombre de cations accessibles, le nombre de molécules adsorbées à la saturation et la variation de la quantité adsorbée en fonction du potentiel d'adsorption, a été recherchée. Elle fait apparaître l'existence de deux domaines d'adsorption en fonction du taux de remplissage.

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

## Section de Reims

### Réunion du jeudi 5 avril 1973

*Présidence* : M. Chuche.

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à l'Université de Reims (Moulin de la Housse), M. J. C. Depeyaz a prononcé la conférence suivante :

*Progrès récents dans la chimie de la cyclopropanone et de ses dérivés.*

L'un des plus simples composés organiques, la cyclopropanone, n'a pu être synthétisée et caractérisée sans ambiguïté qu'en 1966. Les difficultés rencontrées sont liées à la très grande réactivité de cette molécule. Différentes cyclopropanones sont maintenant connues.

L'examen de leurs méthodes de préparation, de leur structure et de leur comportement chimique permet de formuler des généralisations sur les relations structure-réactivité pour ces composés. Cependant, l'utilisation en synthèse de la cyclopropanone est délicate; il est utile et intéressant d'envisager la synthèse de dérivés de la cyclopropanone qui pourraient la générer in situ.

Aussi, la cyanhydrine de la cyclopropanone a été préparée par une voie directe en utilisant la réaction d'acylation nucléophile développée au laboratoire du Professeur G. Stork. La réactivité de ce dérivé de la cyclopropanone est étudiée et en particulier l'extension de cycle conduisant à la cyclobutanone.

(Université de Paris VI, place Jussieu, 75005 Paris)

## Demandes et offres diverses

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).  
Écr. Soc. Chim. n° 196 ou  
téléph. 954-28-11.

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.

A vendre :  
Torche à plasma Radyne,  
modèle S.C. 15 (année 1967), état  
neuf (n'ayant jamais servi).  
Utilisation pour excitation d'un plasma  
gazeux comme source  
spectrographique avec les

accessoires suivants :  
— cellule d'injection directe pour  
liquide;  
— cellule d'injection de poudres;  
— optique de statif.  
Prix 15 000 F. Écrire Soc. Chim.  
n° 198.

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).

J. H. 27 ans, doct. 3<sup>e</sup> cycle en chim.  
des hétérocycles, cherche emploi  
dans labo. recherche ou dans  
industrie. Écrire à F. Lepage,  
21, rue Lançon, 57000 Metz.

A vendre :  
Bull. Soc. Chim. 1927-1969 relié;  
Chimie et Industrie depuis la  
fondation relié; Journal de physique  
depuis 1911 relié; Écrire au  
Prof. Letellier, 53, rue James-Cane,  
37000 Tours.