

### 36 Élections

Résultats des élections du 28 juin 1974

### 36 Réunions

36 Commémoration du Centenaire de la théorie du carbone tétraédrique, le mardi 17 septembre 1974, à Paris

36 Division de chimie analytique : Journée sur les électrodes spécifiques et membranes liquides du vendredi 13 septembre 1974, à Clermont-Ferrand. Stage de chromatographie en phase liquide, du lundi 14 au vendredi 18 octobre 1974, à Paris. Journée de radiochimie analytique du vendredi 18 octobre 1974, à Villeurbanne.

Division de chimie organique :

37 A. Journées des glucides du 16 au 18 septembre 1974, à Villeneuve-d'Ascq.

44 B. Journées de chimie organique, du 18 au 20 septembre 1974, à Orsay.

71 Division de chimie physique et minérale : Journées sur l'état solide, des 26 et 27 septembre 1974, à Paris.

79 Section d'Orléans : Journée sur l'E.S.C.A. du jeudi 3 octobre 1974.

### 80 Communiqués

Division de chimie analytique  
Journées des Sections du Sud de la S.C.F.  
Section de Marseille-Nice : Journée d'étude sur la chimie des aziridines  
Section de Strasbourg

### 81 Demandes et offres diverses

82 Sommaires des fascicules de Juillet-Août 1974 du B.S.C.F.

## Élections

### Élections du 28 juin 1974

Le scrutin du 28 juin 1974 a donné les résultats suivants :

Nombre de votants .....	2 120
Bulletins blancs ou nuls .....	25
Suffrages exprimés .....	2 095
Majorité absolue .....	1 048 ;

#### Élection d'un Président d'honneur

M. Albert Kirmann .....	2 080 voix, élu.
Divers .....	3

#### Élection du Président de la S.C.F. (1975-1976)

M. Alain Horeau .....	2 062 voix, élu.
Divers .....	15

## Réunions

### Commémoration du Centenaire de la théorie du carbone tétraédrique

En septembre 1874, Joseph-Achille Le Bel publiait son célèbre mémoire intitulé :

*Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions* qui allait constituer l'une des bases de la stéréochimie moderne.

Pour commémorer cet événement, et sous le haut patronage de l'Académie des Sciences, la Société Chimique de France organise une Séance solennelle le mardi 17 septembre 1974, à 15 h 30, à la Maison de la Chimie (Amphithéâtre Jean-Gérard), 28, rue Saint-Dominique, à Paris, VII<sup>e</sup>.

#### Programme scientifique

15 h 30 : Allocution d'ouverture du Président de la Société Chimique de France.

15 h 45 : *Quelques aspects de la fécondité du concept de Le Bel et Van't Hoff*, par le Professeur A. Horeau (Collège de France).

17 heures : *Réflexions sur la vie et l'œuvre de J. A. Le Bel*, par le Professeur L. Velluz (Académie des Sciences).

17 h 45 : *La stéréochimie après Le Bel et Van't Hoff; les dernières 25 années (1949-1974)*, par le Professeur E. Eliel (University of North Carolina). Résumé ci-dessous.

*La stéréochimie après Le Bel et Van't Hoff: les dernières 25 années (1949-1974)*,

par Ernest L. Eliel et William Rand Kenan Jr.

L'activité scientifique du conférencier ne s'étend que sur les 25 dernières années du siècle qui nous sépare maintenant de la naissance de la stéréochimie avec Le Bel et Van't Hoff, car son premier travail scientifique indépendant (la synthèse de  $C_6H_5-CHD-CH_3$  optiquement actif) fut exécuté en 1949. La conférence traitera, par suite, des progrès les plus importants de la stéréochimie au cours de cette période, qui sont :

a. la synthèse des composés chiraux RCHDR' (Alexander, Eliel, 1948-1949) et leurs applications à l'étude des mécanismes réactionnels et en biochimie;

b. l'analyse conformationnelle (Barton, 1950);

c. l'application de la résonance magnétique nucléaire à la stéréochimie et à l'analyse conformationnelle (Lemieux et Bernstein, 1958, Karplus, 1959);

d. le développement des synthèses stéréosélectives et asymétriques hautement spécifiques (Brown et Zweifel, 1961);

e. les règles de Woodward-Hoffmann (1965) et les applications des calculs *a priori*, empiriques ou théoriques, à la détermination des structures et des énergies des molécules organiques (Westheimer, 1946);

à l'exception de l'analyse aux rayons X des biopolymères, qui ne pourra être présentée dans les limites de cet exposé.

Sur tous ces sujets, sauf un, le conférencier et son équipe ont apporté des contributions d'actualité qui seront discutées dans la perspective des concepts originaux.

(University of North Carolina).

## Division de chimie analytique

### Journée sur les électrodes spécifiques et membranes liquides

Cette Journée se tiendra le vendredi 13 septembre 1974 à l'Université de Clermont-Ferrand à partir de 9 heures. Le programme comporte

deux conférences et diverses communications précédant une discussion générale sur les problèmes théoriques et pratiques posés par ce type de matériels, en particulier dans le domaine de la chimie analytique. Les résumés des conférences et des communications ont été publiés dans le numéro de juin de *L'actualité chimique* (page 40). Les titres sont rappelés ci-dessous :

#### Conférences

*Ion selective electrodes based on neutral organic ligands*, par M. W. Simon.

*Électrochimie des électrodes à échangeur d'ions liquide. Étude particulière de l'électrode Orion spécifique de l'ion  $Ca^{2+}$* , par M. C. Gavach.

#### Communications

*Dosage potentiométrique des nitrates dans les eaux au moyen d'électrodes sélectives*,

par MM. J. Mertens, P. Van den Winkel, D. L. Massart.

*Transport sélectif de cations alcalins à travers des membranes liquides à l'aide des cryptates*,

par MM. M. Kirch et J. M. Lehn.

*Comportement de l'électrode à membrane de sulfure d'argent en milieu organique et application au titrage potentiométrique des thiols*,

par MM. F. Peter et R. Rosset.

*Application des électrodes de verre sensibles aux cations alcalins à la mesure des enthalpies libres de transfert*,

par MM. Y. Pointud, J. Juillard, J.-P. Morel et L. Avedikian.

*Détermination des nombres de transport ionique au moyen d'électrodes ioniques spécifiques*,

par MM. G. Douhéret et G. Biedermann.

La communication suivante s'ajoute à cette liste :

*Électrodes à membranes hydrophobes pour la détection et la mesure sélectives des composés gazeux*,

par MM. D. Le Hérisssier, C. Tran-Minh et F. Lancelot.

Le couplage approprié de membranes hydrophobes perméables et d'éléments sensibles aux ions permet de réaliser des détecteurs de gaz sélectifs. La réponse de ces électrodes met en jeu d'une part la vitesse de transfert du gaz à doser à travers la membrane, d'autre part la vitesse de formation du produit de la réaction entre le gaz avec l'électrolyte interne. La sélectivité de ces électrodes est fonction de celle de l'élément sensible, de la solubilité du gaz dans l'électrolyte. La réalisation des électrodes sensibles aux  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$  est donnée ainsi que leur courbe de réponse. De telles électrodes se prêtent bien à des mesures en continu et de ce fait sont adaptées au contrôle de la pollution.

(École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Département de chimie, Groupe de chimie physique des solutions, 158 bis, Cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cedex).

### Stage de chromatographie en phase liquide

Un stage de formation à la technique de la chromatographie en phase liquide aura lieu au Laboratoire de chimie analytique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris (10, rue Vauquelin, Paris, 5<sup>e</sup>) du lundi 14 au vendredi 18 octobre 1974.

La principale caractéristique de ce stage sera la possibilité offerte aux participants de mettre en œuvre de façon pratique des séparations par chromatographie en phase liquide sur des appareillages variés et, également, de mettre en œuvre les techniques annexes telles que le remplissage des colonnes chromatographiques.

Le stage comprendra ainsi deux parties complémentaires :

le matin (9 h-12 h 30), conférences et discussions;

l'après-midi (14 h-18 h), travaux pratiques selon le programme ci-après.

#### Conférences

Accueil des stagiaires et présentation du laboratoire.

Généralités sur la chromatographie en phase liquide (CPL) et comparaison avec la chromatographie en phase gazeuse.

Classification des méthodes de la chromatographie en phase liquide (liquide-solide, partage, échange d'ions, exclusion).

Rappel des notions fondamentales : facteur de capacité, efficacité (H.E.P.T.), sélectivité, résolution, nombre de plateaux efficaces par seconde, pression d'entrée.

Les phases stationnaires en C.P.L.

Basse pression et fine granulométrie.

Les techniques utilisées pour le remplissage des colonnes chromatographiques à hautes performances (supports poreux et pelliculaires). L'appareillage en C.P.L. : pompes, injecteurs, détecteurs, gradient d'élution, recyclage.

Influence du diamètre des particules, du débit et des caractéristiques géométriques de la colonne sur l'efficacité d'une séparation chromatographique.

Influence de l'injection sur l'efficacité.

Choix d'une phase mobile.

Transposition chromatographie sur couche mince, C.P.L.  
Programmation de débit et de concentration.  
Analyse quantitative d'un mélange.

#### Travaux pratiques

Les stagiaires pourront manipuler sur divers chromatographes en phase liquide (appareils Varian types 8510 et 4100). Pour l'étude du remplissage des colonnes ils réaliseront des montages au moyen de pompes haute pression Haskell et Orlita.  
Remplissage des colonnes chromatographiques avec des supports poreux et pelliculaires.  
L'injection en C.P.L. : deux types d'injecteurs seront utilisés (Stop Flow et Vanne d'injection à boucle).  
Reproductibilité de l'injection et influence sur l'efficacité des colonnes chromatographiques à haute performance.  
Détermination des principaux paramètres caractérisant une séparation sur une colonne donnée (H.E.P.T., facteur de capacité, sélectivité, résolution, perte de charge).  
Quelques exemples de séparations par chromatographie d'adsorption, de partage et d'échange d'ions.  
Influence de la vitesse de la phase mobile et de la granulométrie du support sur la H.E.P.T.

Pour tout renseignement complémentaire, veuillez vous adresser à M. R. Rosset ou M. M. Caude à l'E.S.P.C.I. Tél. : 535-00-04.

### Journée du vendredi 18 octobre 1974

Le Groupe de radiochimie analytique organise cette journée à l'Institut de Physique Nucléaire, 43, bd. du 11 novembre 1918, à 69261 Villeurbanne (Tél. : (78) 52.07.04). Elle commencera à 9 h 30 (amphithéâtre de physique nucléaire). Les exposés et communications qui seront présentés sont les suivants :

- J. P. Adloff (Laboratoire de chimie nucléaire, Strasbourg) :  
(1) *Application de la spectroscopie Mössbauer à l'analyse chimique.*  
J. Gosset et Ch. Engelmann (C.E.A./Saclay) :  
(2) *Dosage du bore dans le graphite par activation aux deutons.*  
J. L. Debrun et J. N. Barrandon (Service du cyclotron, C.N.R.S., Orléans) :  
(3) *Analyse par activation au moyen de protons de 10 MeV et spectrométrie  $\gamma$  directe.*  
G. Revel (C.E.C.M., Vitry) :  
(4) *Séparation chimique du silicium en vue du dosage de cet élément par activation.*  
B. Beyssier et M. Beurton (Centre de recherches Péchiney/Voreppe) :  
(5) *Dosage de l'antimoine dans l'aluminium avec ou sans séparation chimique.*  
Ch. Engelmann et J. Gosset (C.E.A., Saclay) :  
(6) *Dosage du carbone et de l'azote dans les verres par activation aux photons  $\gamma$ .*  
J. N. Barrandon et J. L. Debrun (Service du cyclotron, C.N.R.S., Orléans) :  
(7) *L'analyse par activation dans l'étude des supports anciens de l'écriture.*

Chaque communication sera suivie de discussions. L'après-midi sera consacrée à des visites de laboratoire sur place.

Pour tout renseignement complémentaire, s'adresser soit à M. Tousset, Institut de Physique Nucléaire, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne. Tél. : (78) 52.07.04 poste 37.19 soit à M. Laverlochère, C.E.N.G. (Bât. L.M.A.), B.P. 85, Centre de Tri, 38041 Grenoble Cedex Tél. : (76) 97.41.11 poste 31.15.

### Division de chimie organique

#### A. Journées des glucides

##### Villeneuve-d'Ascq, 16-18 septembre 1974

Ces Journées sont organisées du lundi 16 au mercredi 18 septembre 1974 à l'Université des Sciences et Techniques de Lille I (à Villeneuve-d'Ascq) par le Groupe de la chimie des glucides (voir *L'actualité chimique*, juin 1974, p. 44). Le Comité d'organisation est constitué de M. J. Montreuil (Président), M. B. Fournet et Mlle G. Spik (Secrétaires).  
Pour tous renseignements complémentaires, s'adresser au Laboratoire de chimie biologique (M. J. Montreuil), B.P. 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq. Tél. (20) 56.92.00 (poste 2455).

#### Programme des Journées

##### Lundi 16 septembre

9 heures, Introduction.  
9 h 15, Conférence par R. J. Sturgeon (Edinburgh) :  
*The affinity chromatographic separation of glycosidic hydrolases.*  
10 h 15, Pause.

10 h 45, (1) R. Roguet (Paris) :  
*Interaction des lectines avec les fibroblastes d'embryon de poulet au cours de la différenciation cellulaire.*  
11 h 15, (2) M. J. Prigent (Paris) :  
*Étude d'une lectine spécifique du groupe sanguin N isolée à partir des graines de Vicia graminea.*  
11 h 45, (3) G. Danzin et R. Cardinaud (Gif-sur-Yvette) :  
*Transfert du groupe désoxyribosyle d'une base purique (ou pyrimidique) à une autre base purique (ou pyrimidique) catalysé par la trans N-désoxyribosylase. Étude du mécanisme.*  
12 h 05, (4) H. Vainer (Paris) :  
*Récepteurs de membrane et fonction plaquettaire : données actuelles sur les récepteurs de la membrane plaquettaire au niveau moléculaire.*  
12 h 25, Remise du Prix Cedus 1974.

14 h 30, Conférence par F. Legoffic (Paris) :  
*Sur quelques problèmes biochimiques posés par les antibiotiques aminosidiques.*  
15 h 15, (5) E. Eckhart, J. Balla et L. Levai (Budapest) :  
*Identification par chromatographie en phase gazeuse des intermédiaires de la chloromycétine obtenus par l'action de l'ammoniaque sur le DL-érythrofényl-4 bromo-5 dioxanne-1,3.*  
15 h 45, (6) F. Leclercq, T. Halmos, J. Herscovici, M. Bessodes et K. Antonakis (Villejuif) :  
*Céto-nucléosides intermédiaires synthétiques de nouveaux antibiotiques. Comparaison de l'activité biologique des dérivés obtenus.*  
16 h 15, (7) J. B. Chazan (Romainville) :  
*Analogues hémisynthétiques des kanamycines.*  
16 h 35, Pause.  
17 heures, Tables rondes :  
1. Emploi du  $^{13}\text{C}$  dans le domaine des glucides (animateur : G. Lukacs).  
(8) Exposé introductif par A. M. Sepulchre, G. Lukacs et S. D. Gero (Gif-sur-Yvette) :  
*Progrès récents en résonance magnétique nucléaire du  $^{13}\text{C}$  dans le domaine des hydrates de carbone.*  
2. Lectines (animateur : R. Bourrillon) :  
(9) Exposé introductif par R. Bourrillon (Paris) :  
*Biochimie des lectines. Application dans l'étude des glycoprotéines des surfaces cellulaires.*

##### Mardi 17 septembre

9 heures, Conférence par J. Defaye (Grenoble) :  
*Désamination nitreuse de systèmes aminoglucidiques cycliques et acycliques : mise au point et progrès récents.*  
9 h 45, Conférence par B. Bayard (Lille) :  
*Application de l'hydrazinolyse à l'étude de la structure des glycannes.*  
10 h 30, Pause.  
11 heures, (10) C. Bosso, J. Defaye, A. Gadelle et J. Ulrich (Grenoble) :  
*Spectrométrie de masse de benzylidène-acétals d'hexopyranosides.*  
11 h 20, (11) M. T. Tollier et J. P. Robin (Massy) :  
*Adaptation du dosage automatique des oses et oligosides par l'orcinoïde sulfurique : conditions d'applications aux extraits végétaux.*

14 heures, (12) E. Saman, M. Claeysens, H. Kersters-Hilderson et C. K. de Bruyne (Gand) :  
*B-Pumilus  $\beta$ -D-xylosidase. Evidence for the presence of a sulfhydryl-group at the active site of the enzyme.*  
14 h 15, (13) J. P. Robin et C. Mercier (Massy) :  
*Méthode d'analyse structurale des  $\alpha$ -1,4 et  $\alpha$ -1,6 glucanes combinant l'hydrolyse acide ménagée, l'action d'enzymes spécifiques et la chromatographie de perméation : application à l'étude de la structure de l'amylopectine.*  
14 h 45, (14) R. J. Sturgeon (Edinburgh) :  
*The specificity of D-galactose oxidase.*  
15 h 05, (15) C. Sepulchre (Créteil) :  
*Étude comparative des copules glucidiques des glycoprotéines de structure de peaux de souris de deux souches isogéniques C3H et C57 black.*  
15 h 20, (16) M. Bruneteau et G. Michel (Villeurbanne) :  
*Étude des lipopolysaccharides de souches sauvage et mutante thermosensibles d'Escherichia coli K 12.*  
15 h 40, (17) A. Adam, F. Ellouz et R. Ciorbaru (Orsay) :  
*Structure minimale nécessaire à l'activité immunoadjuvante de fragments de peptidoglycane bactériens.*  
16 heures, (18) J. Van Heijenoort et A. Taylor (Orsay) :  
*Isolement et structure de fragments de peptidoglycane bactérien obtenus par l'action de l'endolysine du phage  $\lambda$  ou Vi II et comprenant des résidus d'acide anhydro 1,6-N-acétylmuramique.*  
16 h 30, Pause.  
17 heures-18 h 30, Tables rondes :  
1. Méthodologie de la chromatographie d'affinité dans le domaine des glucides (animateur : R. J. Sturgeon).  
2. Mode d'action de nouveaux dérivés glucidiques et nucléosidiques au niveau cellulaire (animateur et exposé introductif : K. Antonakis).

##### Mercredi 18 septembre

8 h 30, Conférence de P. Sinaÿ (Orléans) :  
*Synthèse d'oligosides d'intérêt biologique.*

9 h 30, (19) P. Boullanger, J. C. Martin et G. Descotes (Villeurbanne) : *Synthèse et applications du tri-O-benzyl-D-glucal*.

9 h 50, (20) E. R. Bar, J. Defaye, H. Driguez et D. Robic (Grenoble) : *Dérivés asymétriques du tréhalose. Synthèse, structure, conformation et affinité tréhalasique de l'α-D-xylopyranosyl-α-D-glucopyranoside et de disaccharides asymétriques apparentés*.

10 h 10, (21) D. Robic et F. Percheron (Paris) : *Synthèse d'une galactomannane hémi-synthétique*.

10 h 30, Pause.

11 heures, Conférence de R. Schauer (Bochum) : *Chemistry and biological functions of sialic acids*.

11 h 45, (22) E. Moczar et J. Leboul (Créteil) : *Fixation de sucres sur les protéines par formation de liaisons glycosylaminiques*.

12 h 05, (23) F. Percheron, S. Clermont et M. J. Foglietti (Paris) : *Préparation d'osylphosphates marqués au <sup>14</sup>C grâce à des enzymes de graines*.

14 h 30, (24) P. Roussel, P. Degand, C. Lamblin, M. Lhermitte et A. Boersma (Lille) : *Étude biochimique des mucines bronchiques humaines*.

15 h 15, (25) P. Louisot et C. Levrat (Oullins) : *Les glycosyl-transférases microsomiques du poumon humain dans la mucoviscidose*.

15 h 30, (26) Y. Goussault (Paris) : *Diverses formes moléculaires de l'acide sialique urinaire*.

16 heures, (27) G. Strecker (Lille) : *Les oligosaccharides urinaires : signification biologique et pathologique*.

16 h 30, Pause.

17 heures-18 h 45, Table ronde : Biosynthèse des glucides libres et conjugués (animateur : P. Louisot).

(28) Exposé introductif par P. Louisot : *Problèmes actuels posés par la biosynthèse des glycosamino-glycanes et des glycoprotéines*.

Exposés de :

(29) M. Smith, M. Axelos et C. Peaud-Lenoël (Marseille) : *GDP mannose-mannane synthétase de microsomes extraits de cellules végétales : propriétés du système enzymatique et structure du produit de la réaction*.

(30) J. Picard, P. Levy et E. Deudon-Vieille (Paris) : *Biosynthèse des glycoaminoglycanes dans la paroi artérielle*.

(31) H. Vainer (Paris) : *Localisation subcellulaire de la transglucosylase plaquettaire (E.C. 2.4.1.11)*.

## Résumés des conférences

*The affinity chromatographic separation of glycosidic hydrolases, par M. R. J. Sturgeon.*

Affinity chromatography has been used for the purification of compounds which exhibit a strong affinity for a specific molecular species. In the purification of glycosidic hydrolases, several different approaches have been made, the earliest of which, used highly insoluble polysaccharides such as starch, chitin and pachyman in the isolation of amylases, N-acetylglucosamidases and β-glucosidases. With the advent of cyclic imidocarbonate derivatives of macroporous agarose gel, the insolubilization of a wide variety of ligands has resulted in the fractionation of a range of carbohydrases. Two approaches have been used in this latter work. Firstly, by use of coupled inhibitor ligands such as 4-aminobenzyl 1-thioglycosides or 4-aminophenyl 1-thioglycosides, strong binding of the specific glycosidases is obtained. The enzymes are desorbed from the supports, either by variation of the pH or salt concentration. The attachment of an extension arm, usually an ω-aminoalkyl derivative, is usually necessary before the coupling of the ligand to the agarose. Secondly, macromolecules, such as glycopeptides and glycoproteins have also been utilized for immobilization via the imidocarbonate derivatives of agarose. In these cases the polypeptide backbone of the polymer serves as an extension arm, thus allowing the immobilized enzyme-substrate complex to be formed.

(Department of Brewing and Biological Sciences, Heriot-Watt University, Chambers Street, Edinburgh, EH1 1HX, Scotland).

*Sur quelques problèmes biochimiques posés par les antibiotiques aminosidiques, par M. F. Le Goffic*

Les antibiotiques aminosidiques sont des substances extrêmement importantes à cause de leur forte activité sur les bactéries gram (±). Les bactéries sont cependant capables de parer à l'agression de ces médicaments extraordinaires en les modifiant essentiellement de trois manières.

Après avoir rappelé la structure de ces produits, on précisera la nature et les propriétés des différentes enzymes qui les inactivent (acétyl-transférase, adényltransférase, phosphotransférase).

On développera alors le cas d'un microorganisme (Klebsiella) isolé récemment en milieu hospitalier et qui possède un profil de résistance nouveau (Gentamicine 32γ; Tobramycine 32γ; Kanamycine 8γ). L'enzyme impliquée dans cette résistance a été isolée par chromatographie d'affinité et ses propriétés ont été précisées. Cette technique de chromatographie bio-spécifique permet ainsi d'isoler le « Ribosome »

récepteur de ces antibiotiques. Ce point sera également développé. A l'aide d'exemples appropriés, on montrera enfin comment les chimistes organiciens sont capables d'exploiter ces résultats biochimiques pour préparer des aminoglycosides semisynthétiques actifs sur ces bactéries résistantes.

(Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de chimie, 24, rue Lhomond, 75231, Paris Cedex 05.)

*Désamination nitreuse de systèmes aminoglycidiques cycliques et acycliques : mise au point et progrès récents, par M. J. Defaye.*

Après un bref rappel des concepts généralement admis quant au mécanisme des réactions de désamination d'amines primaires aliphatiques, on tente de rationaliser le comportement des sucres aminés soumis à l'action d'un agent nitrosant. De façon globale, il apparaît que le réarrangement qui intervient dans la plupart des cas en série cyclique est étroitement sous la dépendance de la conformation de l'état initial. Les oses dont le groupe aminé est équatorial dans la conformation la plus stable donnent lieu, pour l'essentiel, à des produits de réarrangement résultant de la participation de la liaison *trans* et antiparallèle au groupe partant; c'est ainsi que des dérivés résultant d'une contraction de cycle (sucres ramifiés, éthers cycliques, etc...) sont fréquemment formés. Par contre, les oses dont le groupe aminé est axial donnent lieu, soit à des réarrangements du type pinacolique conduisant à des hexuloses, soit à des réactions pseudo-SN<sub>2</sub> faisant intervenir l'action nucléophile du solvant. La désamination nitreuse de systèmes acycliques est moins bien établie; néanmoins il apparaît que la désamination des amino-1 désoxy-1 polyols est en relation avec la conformation de la chaîne. Dans cette optique, l'analyse conformationnelle des amino-1 désoxy-1 pentitols en fonction des paramètres de R.M.N. à 250 MHz sera discutée. Les groupes vicinaux participants jouent un rôle essentiel dans la désamination nitreuse des oses C-2 aminés acycliques comme le montre une série d'exemples utilisant comme méthodologie le couplage GC — MS. On abordera enfin l'application des désaminations nitreuses aux synthèses de composés naturels.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, C.N.R.S., Grenoble).

*Application de l'hydrazinolyse à l'étude de la structure des glycannes, par M. B. Bayard.*

Les procédés de coupure chimique des chaînes glycaniques, comme l'hydrolyse acide ménagée et l'acétylyse, libèrent toujours de trop nombreux fragments car ces coupures ne sont pas spécifiques.

L'hydrazinolyse, qui réalise la N-désacétylation des résidus de N-acétylhexosamines (et des liaisons peptidiques) suivie d'une désamination nitreuse des glycoprotéines représentée, par contre, un procédé spécifique d'exploration de la structure des glycannes. Cette méthode, standardisée, coupe très sélectivement les liaisons glucosaminyles et galactosaminyles avec formation concomitante d'oligosaccharides possédant un résidu de 2,5-anhydro-D-hexose en position réductrice terminale. Cette méthode avait été appliquée initialement à l'étude des séquences des glycosaminoglycans (Matsushima et Fujii, 1957; Yosizawa et Sato, 1961 a, 1961 b) et d'un polysaccharide acide (Hase et Matsushima, 1972).

Cependant, Yosizawa et Sato (1961 a), puis Jones et al. (1965) découvrent successivement les imperfections de la méthode qui se traduisent par une incomplète N-désacétylation ainsi qu'une partielle destruction des polysaccharides réducteurs. Plus récemment, les travaux précisant les conditions d'une N-désacétylation quantitative des N-acétylhexosamines ont été repris dans notre laboratoire et par Dmitriev et al. (1973).

Les conditions optimales de cette méthode conduisant à sa standardisation seront discutées et nous rendrons compte des résultats que nous avons obtenus en appliquant pour la première fois cette technologie à l'exploration de la structure de diverses glycoprotéines. Dmitriev B. A., Knirel Y. et Kochetkov, *Carbohydr. Res.*, 1973, 29, 451. Hase S. et Matsushima Y., *Biochem.*, 1972, 72, 117.

Jones J. K. N., Reid P. et Turvey J. R., *Can. J. Chem.*, 1965, 43, 983. Yosizawa Z. et Sato T., *J. Biochem.*, 1961 a, 51, 233; *Biochim. Biophys. Acta*, 1961 b, 52, 591.

(Institut de Recherches sur le Cancer de Lille et Laboratoire de chimie biologique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, L.A. n° 217 du C.N.R.S.).

*Synthèse d'oligosides d'intérêt biologique,*

*par M. P. Sinaÿ.*

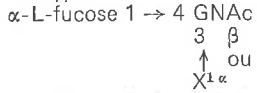
La synthèse chimique totale satisfaisante d'oligosides complexes demeure encore à l'heure actuelle un problème très imparfaitement résolu.

Après un bref rappel des acquisitions récentes les plus remarquables dans ce domaine, l'auteur consacrera la première partie de son exposé à la synthèse des diosides du type X 1  $\xrightarrow{\alpha \text{ ou } \beta}$  4 GNAC. Ces composés, qui interviennent fréquemment dans les séquences glucidiques, posent des problèmes particuliers par suite de la « non-réactivité » de l'hydroxyle en C — 4 de l'unité N-acétyl-D-glucosamine; plusieurs synthèses totales de tels composés seront décrites, en particulier celle du dioside de base du glycanne du peptidoglycane de la paroi bactérienne et celle du di-N-acétyl-chitobiose, effectuées pour la première fois, en partant de dérivés du type 1,6-anhydro. Une synthèse quantitative et stéréospécifique du dioside α-L-fucose 1 → 4 GNAC



a été réalisée à partir du benzyl-2-acétamido-3,6-di-O-benzyl-2-désoxy- $\alpha$ -D-glucopyranoside.

Ce dernier travail est l'amorce d'une synthèse de trisides branchés du type :



par l'emploi de dérivés convenablement protégés de la N-acétyl-D-glucosamine, dont la synthèse sera décrite.

D'une façon plus générale, une méthodologie synthétique sera proposée, avec les problèmes à résoudre qu'elle implique. Des exemples seront cités pour montrer l'influence, souvent difficile à prévoir, de nombreux facteurs dans l'établissement d'une stratégie unitaire.

Dans une seconde partie, des hypothèses nouvelles concernant la non-réactivité de l'hydroxyle en C-4 des hexopyranoses de configuration  $^4C_1$  seront proposées. L'importance de la nature des groupements protecteurs temporaires y sera soulignée.

(Laboratoire de biochimie structurale, U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées, 45045 Orléans Cedex).

#### Chemistry and biological functions of sialic acids,

par M. R. Schauer.

The most common sialic acid is N-acetylneuraminic acid, followed by N-glycolylneuraminic acid and various N-acyl-O-acylneuraminic acids. O-acetyl groups occur in different positions of both N-acetylneuraminic acid and N-glycolylneuraminic acid. O-glycolyl groups linked to N-acetylneuraminic acid have been found in some sialic acid species from submandibular glands while O-methylated N-acylneuraminic acids have been isolated from some lower animals.

The sialic acids are determined quantitatively by different colorimetric methods and by gas-liquid chromatography. They are analyzed qualitatively by thin-layer chromatography, by conversion of their acyl groups into the corresponding acylhydroxamates, by periodic acid oxidation, by the rate of enzymic cleavage using acylneuraminidase, by their release from glycosidic linkages using neuraminidase and by gas-liquid chromatography and mass spectrometry.

N-acetylneuraminic acid is the precursor of the various sialic acids. It is modified by specific hydroxylating or O-acetylating enzymes which have been demonstrated in Golgi membranes from submandibular glands. The enzymes, some properties of which will be described, react with N-acetylneuraminic acid before or after its transfer to glycoproteins.

Sialic acids occupy terminal positions in glycoprotein and ganglioside molecules and effectively influence the physical and biological functions of these molecules, especially in cell membranes. For example, sialic acids facilitate the aggregation of cells and prevent the recognition of cells and macromolecules by degrading elements. Furthermore they have an antiproteolytic effect and play a role in the immunological and growth behaviour of normal and malignant cells.

(Arbeitsgruppe für Zellchemie, Institut für Physiologische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, D-4630 Bochum-Querenburg, Postfach 2148).

## Résumés des communications

### 1. Interaction des lectines avec les fibroblastes d'embryon de poulet au cours de la différenciation cellulaire,

par M. R. Roguet.

Il a été montré que l'action des lectines sur l'agglutination et la croissance cellulaire impliquait la liaison préalable aux cellules par l'intermédiaire de sites récepteurs à la surface des membranes plasmiques. Le marquage radioisotopique des lectines a permis de démontrer la fixation de certaines d'entre elles aux fibroblastes d'embryon de poulet. Au cours de la différenciation cellulaire la quantité de lectines fixées varie avec la nature de ces molécules et l'état de développement embryonnaire.

Pour la Concanavaleine A et la lectine de Robinia pseudoacacia, le nombre de site récepteur diminue de  $1,2 \cdot 10^7$  et  $2,2 \cdot 10^7$  sites par cellule au 8<sup>e</sup> jour à  $2,3$  et  $3,8 \cdot 10^6$  sites par cellule au 16<sup>e</sup> jour de développement. Les constantes d'affinité varient peu pour la première lectine ( $0,5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ ), pour la seconde elle décroît de  $3 \cdot 10^6$  à  $2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ . La lectine de Ricin se fixe également à ces cellules, le nombre de sites ( $8 \cdot 10^6$  sites par cellule) et la constante d'affinité ( $0,7 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ ) sont identiques tout au long du développement embryonnaire.

Il faut souligner la fixation d'une lectine, non mitogène pour les lymphocytes et spécifique des érythrocytes du groupe A1 : Dolichos biflorus dont le nombre de sites est faible ( $0,2 \cdot 10^6$  site par cellule) et constant. L'affinité de la lectine pour les sites récepteurs varie au cours de la différenciation ( $1,07 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}$  à 8 jours;  $4,8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}$  à 16 jours).

La liaison de ces lectines aux surfaces cellulaires entraîne des modifications « age dépendante » de la synthèse de DNA par ces cellules : elle est inhibée dans la période précoce du développement (cellules de 8 jours) et stimulée au cours de la période foetale (cellules de 16 jours). Aucune des lectines testées n'agit sur les cellules de 12 jours quelle que soit la concentration de lectine utilisée.

La réponse cellulaire aux lectines variable suivant l'état de diffé-

renciation pourrait dès lors être due à une modification quantitative, qualitative ou topologique de ces sites glucidiques au cours du développement cellulaire.

(Laboratoire de biochimie, Centre de recherches sur les protéines, Faculté de Médecine Lariboisière Saint-Louis, Paris).

### 2. Étude d'une lectine spécifique du groupe sanguin N isolée à partir des graines de Vicia graminea,

par Mme M. J. Prigent.

Une lectine spécifique du groupe sanguin N présente dans les graines de *Vicia graminea* a été purifiée. Son isolement a été obtenu successivement par une extraction suivie de précipitations fractionnées au sulfate d'ammonium, d'une chromatographie sur DEAE cellulose et d'une filtration sur gel de Séphadex G 200. Les étapes de purification sont suivies par l'augmentation de l'activité biologique spécifique et par électrophorèse en gel de polyacrylamide à différents pH. Le poids moléculaire est évalué par gel filtration. La structure sous-unitaire de cette lectine a été démontrée par électrophorèse en gel de polyacrylamide dans le SDS. Le poids moléculaire de la sous-unité est de 30 000.

La composition en aminoacides et en constituants glucidiques a été déterminée. Une étude préliminaire de l'inhibition hapténique de la lectine révèle que les monosaccharides habituels ne sont pas inhibiteurs tandis que des structures glucidiques plus complexes (oligosaccharides et glycopeptides urinaires, mucine sous-maxillaire) le sont.

(Laboratoire de biochimie, Centre de recherches sur les protéines, Faculté de Médecine Lariboisière Saint-Louis, Paris).

### 3. Transfert du groupe désoxyribosyle d'une base purique (ou pyrimidique) à une autre base purique (ou pyrimidique) catalysé par la trans-N-désoxyribosylase. Étude du mécanisme,

par MM. C. Danzin et R. Cardinaud.

La chromatographie d'affinité appliquée à l'extraction et à la purification de la trans-N-désoxyribosylase de *L-helveticus* (EC. 2.4.2.6.) a permis la séparation de deux enzymes de spécificités différentes. La première catalyse exclusivement le transfert du désoxyribosyle d'une base purique à une autre base purique. La deuxième enzyme catalyse le même transfert que les bases soient puriques ou pyrimidiques. Les études de spécificité montrent qu'un grand nombre de désoxyribonucléosides puriques et pyrimidiques peuvent être obtenus. Ces résultats nous ont incité à mieux caractériser l'enzyme.

On a établi que les deux enzymes transfèrent le désoxyribosyle par un mécanisme « bi-bi-ping-pong ». L'étude cinétique a permis d'obtenir un ensemble de données pour un certain nombre de couples de substrats (donneur-accepteur) et en particulier les constantes de Michaelis, les constantes de dissociation des substrats et produits, les vitesses maximum dans la réaction directe et inverse et les constantes d'équilibre. Le mécanisme proposé établit l'existence d'un complexe stable désoxyribosyle-enzyme dont on a pu évaluer l'énergie libre de liaison. Cette valeur a été comparée aux énergies libres des liaisons N-glycosidiques des désoxyribosides substrats. L'influence de facteurs structuraux tels que la nature des substituants en position 6 des purines a été étudiée en considérant en particulier l'effet de ces substitutions sur les constantes de dissociation et les vitesses maximum. La comparaison porte essentiellement sur des désoxyribonucléosides naturels.

(Service de biophysique, Département de biologie, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette).

### 4. Récepteurs de membrane et fonction plaquettaire : données actuelles sur les récepteurs de la membrane plaquettaire au niveau moléculaire,

par M. H. Vainier.

Les études initiées par Marcus (1965), Nachman (1967), Behnke (1969) et autres, constituent les premiers apports au problème des rapports structure-fonctions concernant la membrane plasmique de la plaquette. Actuellement, à cette base de connaissances se sont ajoutées des nouvelles, dues — à la fois — à l'évolution des concepts sur l'organisation des membranes biologiques ainsi qu'au développement des moyens techniques que nous mettons en œuvre pour leur étude. A la lumière du rôle de la plaquette dans l'hémostase et la thrombose, les fonctions de la membrane plaquettaire (comme aussi, par ailleurs, de la membrane d'autres cellules) qui apparaissent être principales sont celles qui concernent le contact cellulaire et le transport. Les fonctions de nutrition, de maintien de la forme, de locomotion ne sont pas pour autant moins importantes pour la plaquette, puisqu'on accepte que l'état de la membrane n'est pas autonome et statique, mais dépendant de l'état métabolique de la cellule et dynamique.

Le support matériel de ces fonctions est la structure membranaire ; à ce sujet, jusqu'à il y a quelques années, pour la plaquette comme pour d'autres cellules, prévalaient le modèle membranaire paucimoléculaire (Danielli et Davson, 1935) ou celui de la membrane-unité (Robertson, 1959) pour la représentation de la disposition des principaux constituants membranaires, reconnus dans les (phospho- et glyco-)lipides et les (glyco-)protéines.

Avec la participation prépondérante de ces mêmes constituants, le modèle de la membrane — mosaïque — fluide et assymétrique (Lenard et Singer, 1966; Singer et Nicolson, 1972) et le concept du contrôle de la distribution topographique de ces constituants par les associations produites spontanément dans le plan de la mem-

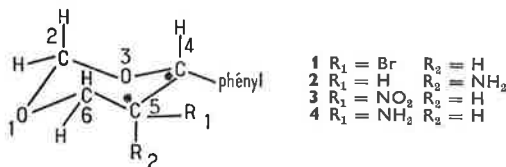
brane ou par les effets *cis*- et *trans*-membrane des inducteurs, offrent des nouvelles possibilités à l'approche de la compréhension des séquences qui se déroulent au cours de l'adhésion et de l'agrégation des plaquettes.

Dans cette optique, le présent rapport comprendra aussi l'exposé des données expérimentales connues de la littérature et personnelles sur les interactions des plaquettes ou, mieux, de ses sites membranaires avec les principaux stimuli qui induisent l'activation des plaquettes (1 ADP, le collagène, la thrombine, la sérotonine, l'adrénaline, les lectines, les polymères acidophiles, les autres cellules de son milieu et de la paroi vasculaire).

(Institut de Recherches sur les Maladies du Sang, Département d'hémostase, Hôpital Saint-Louis, 75010 Paris).

5. Identification par chromatographie en phase gazeuse des intermédiaires de la chloromycétine obtenus par l'action de l'ammoniaque sur le DL-érythro phényl-4 bromo-5 dioxanne-1,3, par MM. E. Eckhart, J. Balla et L. Lévai.

Nous avons étudié les produits obtenus par l'action de l'alcool ammoniacé (1) sur le DL-érythro phényl-4 bromo-5 dioxanne-1,3 (dérivé *trans*, 1).



L'analyse élémentaire du produit de réaction, composé de plusieurs isomères, a confirmé la formule brute C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>.

En ce qui concerne ces isomères, nous n'avons trouvé de données bibliographiques ni sur leur structure, ni sur leur chromatographie en phase gazeuse. Selon F. Coussemant et ses collaborateurs (2-6), après plusieurs distillations fractionnées sous vide, on peut arriver à une très grande pureté du produit de départ 1. Tous les isomères sont donc formés à partir de ce produit.

En choisissant un support et une phase stationnaire optiquement inactifs (support : Chromosorb W; phase stationnaire Carbowax 6000 à 10%), on peut être sûr que les composés présents en leur forme DL ne se sépareront pas, au cours de la chromatographie en phase gazeuse, en formes D et L, donnant lieu à l'apparition de nouveaux pics.

La chaîne du polyéthylène glycol (PEG = Carbowax) cristallin est présente dans la conformation hélicoïdale; quant à la séquence — COCCOC —, celle-ci se trouve dans la conformation TGT, *trans-gauche-trans* (7-10). A la température de 160 °C que nous avons choisie, la chaîne du PEG est désordonnée, car, en plus de la conformation primitive, d'autres conformations se produisent aussi dans la molécule.

Selon nos calculs, parmi les isomères possibles du phényl-4 amino-dioxanne-1,3, c'est « l'absorption » de ceux, dont la partie dioxanne peut s'approcher le plus de la chaîne du PEG, qui sera la plus durable sur la phase Carbowax. Ce sont donc les amines dans lesquelles le groupe amine et le groupe phényl peuvent occuper les positions équatoriales qui donnent « l'absorption » la plus forte (temps de rétention plus long !), car dans ce cas les chaînes du PEG sont accessibles par les deux faces du cycle de la molécule. Par contre, si le groupe amine occupe une position axiale, elles ne sont accessibles que par une seule face de la molécule.

Conformément aux descriptions de l'invention originale (1), une grande partie du mélange d'amines s'est avérée être du DL-*threo*-phényl-4 amino-5 dioxanne-1,3 (dérivé *cis* 2). Cependant la plupart des isomères obtenus en même temps, apparaissant ailleurs que prévu, a été détectée comme des dérivés inattendus.

Le DL-érythro phényl-4 amino-5 dioxanne-1,3 (dérivé *trans* 4) que nous avons préparé avec un rendement presque quantitatif par l'oxydation de 2 en DL-érythro phényl-4 nitro-5 dioxanne-1,3 (dérivé *trans* 3) et la réduction catalytique de ce dernier, est apparu à l'endroit prévu sur les chromatogrammes. Mais l'intensité de ce pic sur le chromatogramme du mélange d'amines est de beaucoup inférieur à l'intensité du pic qui aurait dû se produire par une réaction de type S<sub>N</sub>1, à côté de la réaction principale du type S<sub>N</sub>2 du composé 1, conduisant au produit principal 2.

Au lieu du produit 4, un autre isomère (isomère B) fait son apparition. Le court temps de rétention et toutes les réactions chimiques de cet isomère, dont la quantité est la plus importante parmi les isomères de 2, laissent à conclure que le groupe amine de ce produit est très encombré. Il s'agit probablement de l'isomère DL-phényl-4 amino-4 dioxanne-1,3. La formation de cet isomère (isomère B) s'explique par la naissance au cours de la réaction principale, d'un ion carbonium-5, qui se stabilise sous forme de ce produit, au lieu de se combiner directement avec une molécule d'ammoniaque.

La présence de quelques autres pics de faible intensité, peut être expliquée également par une stabilisation différente de l'ion carbonium-5.

L'appareil utilisé était un chromatographe Pye.Mod.105, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme d'hydrogène. Le gaz vecteur utilisé était l'azote.

(1) C. F. Boehringer et Soehne G.m.b.H., Brevet anglais 741.711 du 7 décembre 1955; C.A., 51, p. 5830 i.

(2) M. Karpaty, M. Davidson, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 1731.

(3) M. Karpaty, M. Hellin, M. Davidson et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 1736.

(4) C. Bocard, M. Davidson, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 163.

(5) C. Bocard, M. Hellin, M. Davidson et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 490.

(6) C. Bocard, M. Davidson, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 877.

(7) J. L. Koenig et A. C. Angood, *J. Polym. Sci.*, Part A-2, 1970, 8, 1787.

(8) H. Tadokoro, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara et S. Murahashi, *Makromol. Chem.*, 1964, 73, 109.

(9) T. Miyazawa, *J. Chem. Phys.*, 1961, 35, 693.

(10) H. Matsuura et T. Miyazawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1968, 41, 1798.

(Institut de Chimie Générale et Analytique, Université Polytechnique, Budapest, Hongrie).

6. Céto-nucléosides intermédiaires synthétiques de nouveaux anti-biotiques. Comparaison de l'activité biologique des dérivés obtenus, par Mmes F. Leclercq, T. Halmos, MM. J. Herscovici, M. Bessodes et K. Antonakis.

De nouveaux antibiotiques ont été obtenus à partir du 2'- et de 4'-céto-hexosyl purines récemment synthétisées. En particulier des réactions d'addition nucléophile et d'estérification ont abouti à des nucléosides à sucre ramifié et à des céto-nucléosides α,β-insaturés qui inhibent fortement la croissance, d'une part des cellules cancéreuses KB et, d'autre part de certaines bactéries. Une étude comparative sur l'activité biologique de ces nouvelles structures est présentée ainsi que les premiers résultats des recherches sur le mécanisme d'action de ces molécules au niveau cellulaire.

(Institut de Recherches Scientifiques sur le Cancer, C.N.R.S., 94800 Villejuif).

7. Analogues hémisynthétiques des kanamycines, par M. J. B. Chazan.

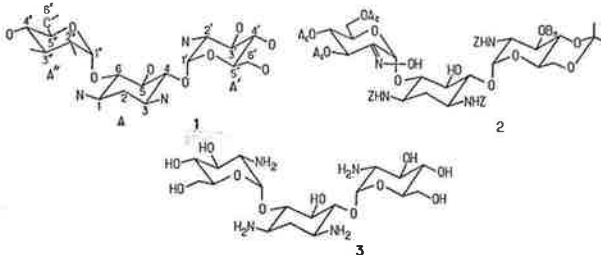
On peut réaliser une synthèse de kanamycines modifiées dans le cycle A'', 1, à partir de fragments disaccharidiques issus des antibiotiques de la série paromomycine-néomycine, de moindre valeur. La synthèse de ce type d'analogues repose sur la possibilité de réaliser de façon stéréospécifique une α-glycosidation.

La paromamine avait été utilisée en 1969 par S. Umezawa, pour une synthèse de la kanamycine C. Nous avons préparé des isomères des kanamycines naturelles en utilisant d'une part la séquence de protections décrite par Umezawa, et d'autre part la glycosidation de Lemieux, qui présentait l'avantage d'une très bonne stéréospécificité (surclassant nettement Koenigs-Knorr dans certains cas) et conduisait directement à des glucosamines potentiellement intéressantes sur le plan pharmacologique.

La mise au point des conditions expérimentales s'est révélée délicate, tant au stade de la glycosidation, qu'à celui de la réduction de l'α-oximino glycoside, 2. Nous avons porté à plus de 50% le rendement de la glycosidation du diol intermédiaire par le dérivé chloronitrosé du triacétyl-D-glucal; au stade suivant on obtient après déprotection un mélange des amines épimères en 2''.

L'application au L-glucal de la même suite de réactions permet de simplifier la recherche de preuves de structure, puisque des deux amines obtenues au stade final, l'une présente les caractères d'un composé méso, 3, possédant les mêmes éléments de symétrie que la désoxy-streptomine. La structure des analogues étudiés est confirmée par la synthèse univoque du produit de dégradation, et par l'analyse physique (spectres de masse et R.M.N.).

Kanamycines



(Centre de recherches Roussel-Uclaf, 102, route de Noisy, 93230 Romainville).

8. Progrès récents en résonance magnétique nucléaire du <sup>13</sup>C dans le domaine des hydrates de carbone,

par Mlle A. M. Sepulchre, MM. G. Lukacs et S. D. Gero.

La R.M.N. du <sup>13</sup>C en abondance naturelle, est devenue très rapidement, grâce à l'exceptionnelle sensibilité de ce noyau à l'environnement, une méthode physico-chimique très puissante en analyse structurale et conformationnelle des produits naturels et apparentés.

Après un bref rappel des généralités, les variations de déplacement chimique du carbone induites par des modifications configurationnelles



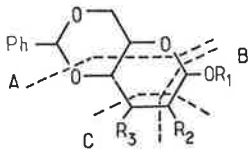
(observées par différents groupes sur les monosaccharides et certains de leurs dérivés) seront illustrées par l'étude d'une série de composés O-benzylidène-4,6 aldohexopyranosides de méthyle.

Dans le domaine des hydrates de carbone, la R.M.N. du  $^{13}\text{C}$  apparaît comme une méthode de choix pour l'étude de nombreux problèmes. Certains d'entre eux : nature et configuration de la liaison glycosidique des polysaccharides, structure des antibiotiques du type aminocyclitolis glycosidiques, détermination de la configuration d'un centre quaternaire et structure d'un dérivé fluoré, seront discutés.

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

10. Spectrométrie de masse de benzylidène-acétals d'hexopyranosides, par MM. C. Bosso, J. Defaye, A. Gabelle et J. Ulrich.

La fragmentation en impact électronique, basse résolution, est rapportée pour 25 benzylidène-acétals d'hexopyranosides, diversement substitués ou modifiés, appartenant à la série *gluco*, *galacto*, *allo* et *gulo*. Des méthodes d'accès aisées à ces dérivés sont décrites. Indépendamment de l'ion moléculaire ( $\text{M}^+$ ) et de l'ion  $\text{M}^+ - 1$  présents dans l'ensemble des cas, on note des fragmentations A ( $m/e$  149 et  $\text{M}^+ - 149$ ; Chizhov et al., *Carbohydr. Res.*, 1968, 6, 138), B et C dont l'intensité est fonction de la substitution ou de la fonctionnalisation du reste de la molécule. Les variations dans la proportion de certains fragments sont rationalisées sur la base de considérations conventionnelles de stabilité d'ions carbonium et permettent, dans la majorité des cas, l'assignation des substitutions sur des systèmes du type trioxa-1.3.6 bicyclo[4.4.0]decane. Les limitations de la méthode seront discutées.



(Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, C.N.R.S. Grenoble, et Division chimie, D.C.A., Centre d'Études Nucléaires de Grenoble).

11. Adaptation du dosage automatique des oses et oligosides par l'orcinoï sulfureux : conditions d'applications aux extraits végétaux, par Mme M.-T. Tollier et M. J.-P. Robin.

La méthode de dosage colorimétrique des glucides totaux par l'orcinoï sulfureux a fait l'objet de nombreux travaux. Toutefois son automatisation a surtout été utilisée comme moyen de détection chromatographique des glucides en sortie de colonne et elle a été très peu utilisée en tant que méthode de dosage direct des sucres.

Dans le présent exposé, les auteurs décrivent le manifold utilisé et le protocole opératoire du dosage des glucides totaux, en particulier oses et oligosides neutres, à l'aide de l'autoanalyseur Technicon. Les avantages et les inconvénients de cette technique, ainsi que les modalités d'applications aux extraits végétaux sont également discutés.

(I.N.R.A., Station de biochimie et physico-chimie des céréales, au C.E.R.D.I.A., 91305 Massy).

12. B-Pumilus  $\beta$ -D-xylosidase. Evidence for the presence of a sulfhydryl group at the active site of the enzyme, by MM. E. Saman, M. Claeysens, H. Kersters-Hilderson and C. K. de Bruyne.

This communication reports on a study of the action of a  $\beta$ -D-xylosidase from *B-Pumilus*. Amino acid analysis and titration with sulfhydryl reagents revealed the importance of one sulfhydryl group per monomer unit, for the catalytic activity of the enzyme.

This single thiol group readily reacts with various sulfhydryl reagents, whereas two further thiol residues are modified only in denaturing conditions. This work presents some kinetic evidence for the importance of the exposed sulfhydryl group since blocking with Ellman reagent results in complete inactivation.

Protection by substrate analogues enables us to conclude, this cysteine residue is located near the active site.

(Université d'État de Gand, Ledeganckstraat 35, 9000 Gand, Belgique).

13. Méthode d'analyse structurale des  $\alpha$ -1,4 et  $\alpha$ -1,6 glucanes combinant l'hydrolyse acide ménagée, l'action d'enzymes spécifiques et la chromatographie de perméation : application à l'étude de la structure de l'amylopectine, par M. J.-P. Robin et Mlle C. Mercier.

Les  $\alpha$ -1,4 et  $\alpha$ -1,6 glucanes comme l'amylopectine, le glycogène, le pullulane, les dextrines, peuvent subir une hydrolyse spécifique par les enzymes suivantes, suffisamment purifiées :

a. la  $\beta$ -amylase de patate douce, spécifique de la liaison  $\alpha$ -1,4, libérant le maltose à partir des extrémités non réductrices et laissant un résidu appelé  $\beta$ -dextrine limite;

b. les diverses enzymes déramifiantes d'origine microbienne telles que la pullulanase d'*Enterobacter aerogenes* hydrolysant spécifiquement les liaisons de ramification  $\alpha$ -1,6, en libérant des chaînes linéaires et, suivant la nature de l'enzyme et du substrat utilisés, un résidu non déramifié;

c. l'amyloglucosidase ou glucoamylase ou encore  $\gamma$ -amylase, enzyme

d'origine bactérienne ou fongique, spécifique des liaisons  $\alpha$ -1,4 et  $\alpha$ -1,6 et libérant du glucose.

La méthode enzymatique d'étude de la structure des  $\alpha$ -1,4 et  $\alpha$ -1,6-glucanes consiste à fractionner et à identifier (degré de linéarité des chaînes, D.P.) par chromatographie de perméation sur une colonne de Séphadex G-50, les produits obtenus d'une part par la déramification directe à l'aide de la pullulanase qui transforme l' $\alpha$ -glucane en ses chaînes constitutifs dont la linéarité est vérifiée par une  $\beta$ -amylolyse ultérieure, d'autre part par l'action de cette pullulanase sur la  $\beta$ -dextrine limite résultant d'une  $\beta$ -amylolyse préliminaire qui réduit les chaînes externes à des résidus maltose-maltotriose permettant de les caractériser.

L'analyse des profils d'éluion obtenus après fractionnement du matériel glucidique libéré dans chacune des actions enzymatiques, permet d'avoir une idée de la répartition quantitative et qualitative

(D.P.) entre les chaînes internes et externes de l' $\alpha$ -glucane.

Dans le cas où l' $\alpha$ -glucane présente à l'état natif, une structure organisée comme dans l'amidon par exemple où coexistent des zones « amorphes » et des zones « cristallines », un traitement préalable d'hydrolyse acide ménagée, en phase hétérogène, permet, par la même méthode d'analyse d'obtenir des renseignements supplémentaires sur la structure de l' $\alpha$ -glucane.

C'est cette méthode que nous avons appliquée au cas particulier de l'amidon de maïs cireux ne contenant que de l'amylopectine, et à ses résidus d'hydrolyse acide ménagée; elle nous a permis, entre autres, d'aboutir à un schéma de structure de la macromolécule d'amylopectine.

(I.N.R.A., Station de biochimie et physico-chimie des céréales, au C.E.R.D.I.A., 91305 Massy).

14. The specificity of D-galactose oxidase,

by M. R. J. Sturgeon.

D-galactose oxidase (E.C. 1.1.3.9.) has been reported to catalyze the oxidation of D-galactopyranose by molecular oxygen with the production of the corresponding D-galacto-hexodialdose (1). This reaction has been widely used in the modification of the non-reducing terminal D-galactose units of oligosaccharides, polysaccharides (2), glycoproteins (3) and glycolipids (4). A reduction of these modified polymers using  $\text{NaB}^{[3]\text{H}}_4$  has been used frequently to introduce a label on C-6 of these D-galactose containing polymers, thus enabling further biochemical and chemical studies to be made.

Glycoproteins have been isolated and purified from the cell walls of *Pithomyces chartarum*, and one of which contains D-galactofuranose residues. Evidence has been obtained to show that the majority of these residues occur in non-reducing terminal positions, and that the glycoprotein molecule is oxidised by D-galactose oxidase preparations. That C-6 of the D-galactofuranose residues is involved in this reaction, has been conclusively proved by reduction of the oxidasetreated glycoprotein with  $\text{NaB}^{[3]\text{H}}_4$  followed by isolation of the glycoprotein which has the label in the D-galactose unit. Degradation studies using periodate oxidation techniques and the isolation of  $\text{C}^{[3]\text{H}}_2\text{O}$  as its derivative, have shown that this label is in fact on C-6 of these D-galactofuranose residues.

(1) G. Avigad, D. Amaral, C. Asenio and B. L. Horecker, *J. Biol. Chem.*, 1962, 237, 2736.

(2) J. K. Rogers and N. S. Thompson, *Carbohydrate Res.*, 1968, 7, 66.

(3) C. G. Gahmberg and S. Hakamori, *J. Biol. Chem.*, 1973, 248, 4311.

(4) M. W. Ho, *Biochem. J.*, 1973, 133, 1.

(Heriot-Watt University, Dept. of Brewing and Biol. Sciences).

15. Étude comparative des copules glucidiques de glycoprotéines de structure de peaux de souris de deux souches isogéniques C 3 H et C 57 Black,

par M. C. Sépulchre.

Pour vérifier s'il existait une spécificité d'espèce au niveau des copules glucidiques des glycoprotéines de structure, a été effectuée une étude comparative de la composition de ces dernières, isolées à partir de peaux de souris de deux souches isogéniques C 3 H et C 57 Black. Les glycoprotéines de structure forment un complexe avec le collagène, ce qui rend très difficile leur séparation à l'état natif; même une électro-focalisation préparative effectuée en milieu urée 6 M après alkylation ne permet pas de les isoler. La seule méthode qui jusqu'à présent ait donné des résultats quant à un isolement de ces macromolécules est une solubilisation du collagène par l'acide trichloracétique puis une séparation des glycoprotéines de structure par électro-focalisation préparative. L'utilisation de l'acide trichloracétique dénature cependant partiellement les copules glucidiques, ce qui ne permet plus une étude comparative exacte de ces dernières. Aussi, notre étude a été effectuée à partir de glycopeptides obtenus après digestion exhaustive par la collagénase et la pronase de la fraction de peau soluble dans l'urée 6 M. Les glycopeptides obtenus après digestions répétées et précipitation par l'éthanol absolu ont été séparés par une série de chromatographies d'exclusion. Les glycopeptides à copules glucidiques de type hétérosaccharidiques propres aux glycoprotéines de structure ont ensuite été soumis à une électrophorèse préparative pour obtenir des fractions parfaitement homogènes et l'étude de la composition en hexoses de ces fractions a été effectuée.

(Laboratoire de biochimie du tissu conjonctif, Faculté de Médecine, Université Paris-Val-de-Marne, 6, rue du Général-Sarrail, 94000 Créteil).

16. *Étude des lipopolysaccharides de souches sauvage et mutante thermosensibles d'Escherichia coli K 12*, par Mme M. Bruneteau et M. G. Michel.

Les lipopolysaccharides (LPS) extraits de la paroi cellulaire de la souche sauvage *E. coli* K 12 CR 34, de la souche CR 341, issue de la précédente par deux mutations successives et des souches mutantes thermosensibles CR 34 T 46, T 26, CR 341 T 5 ont été étudiés. Ils contiennent les constituants suivants : glucose, galactose, L-glycéro-D-manno-heptose, KDO, glucosamine et lipide A.

Ces différentes souches ne possèdent pas de chaînes O-spécifiques, elles représentent des formes R contenant seulement la fraction polysaccharidique du noyau. Ce noyau renferme galactose, glucose et heptose, il ne contient pas de glucosamine.

L'immunoélectrophorèse et la diffusion sur agar selon Outcherlony ont montré que ces LPS étaient des antigènes immunologiquement purs.

Les réactions croisées observées dans les études sérologiques d'hémagglutination et d'inhibition de l'hémagglutination indiquent une certaine similitude structurale entre ces différents LPS. Toutefois l'analyse quantitative révèle des différences dans les rapports molaires entre galactose, glucose et heptose. Ces rapports sont pour la souche sauvage CR 34 Gal : Glu : Hep : 1 : 3 : 6, pour le mutant CR 34 T 46 Gal : Glu : Hep : 1 : 2 : 3 et pour le mutant CR 341 Gal : Glu : Hep : 1 : 1 : 3.

Il semble par conséquent que la mutation entraîne des différences de structure dans le noyau des lipopolysaccharides.

(Laboratoire de chimie biologique, Université Claude-Bernard, Lyon I, 43, boulevard du 11-novembre-1918, 69621 Villeurbanne).

17. *Structure minimale nécessaire à l'activité immuno-adjuvante de fragments de peptidoglycane bactériens*, par MM. A. Adam, F. Ellouz et R. Ciorbaru.

Les recherches que nous avons menées au cours des dernières années pour identifier la fraction de la cellule mycobactérienne responsable de l'activité biologique de l'adjuvant de Freund, nous ont permis de démontrer tout d'abord que c'est la paroi qui est le support de cette activité. La digestion de cette paroi par le lysozyme conduit à des substances hydrosolubles qui remplacent avantageusement les mycobactéries entières : elles sont plus actives et sont dénuées de toxicité.

Le fractionnement de ces substances hydrosolubles a permis de montrer que l'activité adjuvante est liée au peptidoglycane ; nous avons pu isoler la sous-unité monomère de ce peptidoglycane, c'est-à-dire un disaccharide térapeptide (GlcNac — MurNglycol — Ala — Glu — DAP — Ala).

Cette sous-unité est adjuvante et les monomères isolés des parois d'autres souches bactériennes comme par exemple *E. coli* possèdent la même propriété.

L'élimination progressive des divers constituants de ce disaccharide peptide nous a permis de déterminer quelle est la structure minimale possédant encore une activité adjuvante. Cette structure a été confirmée par synthèse organique. Cette fraction peut être obtenue marquée par  $^{14}\text{C}$  ou  $^3\text{H}$ , elle sera très précieuse pour l'étude du mécanisme d'action des adjuvants.

(Institut de Biochimie, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay).

18. *Isolement et structure de fragments de peptidoglycane bactérien obtenus par action de l'endolysine du phage  $\lambda$  ou Vi II et comprenant des résidus d'acide anhydro 1,6-N-acétylmuramique*, par M. J. van Heijenoort et Mme A. Taylor.

L'hydrolyse du peptidoglycane pariétal de *Escherichia coli* ou de *Salmonella typhi* par des préparations partiellement purifiées de l'activité bactériolytique présente dans les lysats des phages  $\lambda$  et Vi II conduit à des fragments de faible poids moléculaire dépourvus de tout pouvoir réducteur. La structure des deux principaux fragments obtenus par cette dégradation enzymatique a été déterminée (spectrométrie de masse et comparaison avec un produit de synthèse). Dans chaque cas, l'absence de pouvoir réducteur s'explique par la présence d'un résidu d'acide 1,6-anhydro-N-acétylmuramique à l'extrémité normalement réductrice des fragments de peptidoglycane. Par ailleurs, ces fragments sont également dépourvus de liaisons peptidiques de pontage D-alanyl-(D)-meso-diamino-pimétyl. Ces résultats montrent que les préparations partiellement purifiées de l'endolysine des phages  $\lambda$  et Vi II renferment au moins deux activités hydrolytiques de spécificités différentes : une peptidase responsable de la scission des liaisons peptidiques de pontage et une nouvelle espèce de N-acétylmuramidase qui provoque non seulement la rupture des liaisons  $\beta$  1  $\rightarrow$  4 dans la partie osidique du peptidoglycane mais catalyse aussi une déshydratation avec la formation de résidus d'acide anhydro 1,6-N-acétylmuramique.

(Institut de Biochimie, Université Paris-Sud, 91405 Orsay).

19. *Synthèse et applications du tri-O-benzyl-D-glucal*, par MM. P. Boullanger, J. C. Martin et G. Descotes.

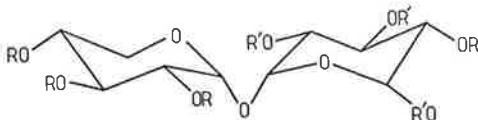
La synthèse du tri-O-benzyl-D-glucal a été réalisée par deux voies, soit à partir de l'acétobromoglucose, soit à partir du tri-O-acétyl-D-glucal. La structure de ce dérivé a été précisée par R.M.N. à 100 MHz et une étude comparative des déplacements chimiques induits par les lanthanides pour le tri-O-acétyl-D-glucal et le tri-O-benzyl-D-glucal a été réalisée.

Diverses réactions servant à la synthèse de C-glycosides à partir du tri-O-benzyl-D-glucal seront décrites.

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

20. *Dérivés asymétriques du tréhalose. Synthèse, structure, conformation et affinité tréhalasique de l' $\alpha$ -D-xylopyranosyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside et de disaccharides asymétriques apparentés*, par MM. E. R. Bar, J. Defaye, H. Driguez et D. Robic.

Une réaction du type Koenigs-Knorr entre le tri-O-benzyl-2,3,4-bromo-1 désoxy-1 D-xylopyranose et le tétra-O-acétyl-2,3,4,6 D-glucopyranose dans le nitrométhane-benzène (1 : 1, v/v) en présence de cyanure mercurique et de bromure mercurique conduit avec un rendement de 40 % au disaccharide asymétrique  $\alpha, \alpha$  1.



1 R = PhCH<sub>2</sub>, R' = CH<sub>3</sub>CO  
2 R = R' = H

Une tentative de couplage inverse entre le tétra-O-benzyl-2,3,4,6-bromo-1 désoxy-1 D-glucopyranose et le tri-O-acétyl-2,3,4 D-xylopyranose n'a pas, par contre, conduit au résultat identique attendu. La portée de ce type de réaction pour la synthèse de disaccharides liés  $\alpha$ -1,  $\alpha$ -1 sera discutée en fonction de ces résultats et d'autres méthodes de synthèse de *cis*-glycosides. L'utilisation des  $^{13}\text{C}$  et  $^3\text{H}$  (R.M.N.) pour l'étude structurale et conformationnelle du disaccharide déprotégé 2 (F 118-123°,  $[\alpha]_{\text{D}} + 149^\circ$ , c 0,7 eau; cf méthode enzymatique de synthèse, E. Belocapitow, L. R. Marechal et E. G. Gros, *Carbohydr. Res.*, 1971, 19, 268) sera décrite. La synthèse du disaccharide asymétrique  $\alpha$ -D-mannopyranosyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside sera abordée. L'affinité tréhalasique de ces disaccharides, analogues du tréhalose, sera discutée en fonction de résultats antérieurs obtenus avec le 6-désoxy- $\alpha, \alpha$ -tréhalose (E. R. Guilloux, J. Defaye, R. H. Bell et D. Horton, *Carbohydr. Res.*, 1971, 20, 421).

(Laboratoire de chimie biologique, Faculté de Pharmacie, Paris, et Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, C.N.R.S., Grenoble).

21. *Synthèse d'une galactomannane hémisynthétique*, par MM. D. Robic et F. Percheron.

La synthèse chimique de polysaccharides s'effectue soit par polymérisation d'un monomère soit par branchement de résidus osidyle sur une chaîne préformée. Suivant ces principes, nous avons synthétisé une galactomannane à partir d'une chaîne de résidus mannosyle liés en  $\beta$  1  $\rightarrow$  4 (mannane de Corozo).

Par une suite de réactions (tritylation, acétylation, hydrogénation catalytique) nous avons pu bloquer les fonctions alcools secondaires et libérer les fonctions alcools primaires des unités mannosyle qui, par condensation avec un orthoester du galactose, donnent un lien osidique  $\beta$  entre les unités galactosyle et mannosyle. (Les galactomannanes naturelles présentent un lien  $\alpha$  entre ces unités).

Pour cette condensation nous avons choisi l'orthoester *t*-butylique du galactose, plus réactif. La condensation s'effectue dans le système solvant-catalyseur : chlorobenzène-perchlorate de lutidinium.

Après désacétylation le produit obtenu est soluble dans l'eau. L'hydrolyse acide totale fournit un rapport galactose-mannose de 3-3,5 pour 10. La perméthylation, suivie de l'hydrolyse, conduit aux dérivés suivants : 2,3,4,6 tétra-O-méthyl galactose, 2,3,4,6 tétra-O-méthyl mannose (faible quantité), 2,3,6 tri-O-méthyl mannose, 2,3 di-O-méthyl mannose, 2,6 di-O-méthyl mannose, et probablement du 3,6 di-O-méthyl mannose en très faible quantité. La présence du 2,6 di-O-méthyl mannose peut s'expliquer par la labilité des groupes acétyle dans ce système solvant, et par la possibilité de migration de ces groupes. Il est à noter qu'une  $\alpha$  galactosidase de luzerne libère une faible quantité de galactose probablement due à la formation de lien  $\alpha$  lors de la condensation.

(Laboratoire de chimie biologique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4, avenue de l'Observatoire, 75006 Paris).

22. *Fixation de sucres sur les protéines par formation de liaisons glycosylaminiques*,

par MM. E. Moczar et J. Le Boul.

En faisant réagir des glycosylamines sur les groupements carboxyliques des protéines activés par des carbodiimides, nous avons réussi à attacher des oses aux protéines par formation de liaisons glycosylaminiques.

Pour la première série de nos travaux, nous avons choisi le lysozyme comme modèle expérimental. Nous avons préparé du lysozyme substitué par du galactose, du glucose, du mannose ou du lactose, par couplage des glycosylamines correspondantes. La N-acétylglucosamine a également été introduite dans le lysozyme en faisant réagir l' amino-1 acétamido-2 tri-O-acétyl-3,4,6, didésoxy-1,2  $\beta$ -D-glucopyranose avec la protéine activée. Le clivage des groupements O-acétyl a été réalisé par NaOH 0,2-0,4 M à la température ambiante. Pour déterminer les sites préférentiels de fixation des sucres sur la protéine nous avons étudié les peptides trypsiques provenant du lysozyme substitué par la N-acétylglucosamine et par le lactose.



Dans le cas du lactose, la leucyl-lactosylamine provenant de la leucine-C-terminale a été identifiée par comparaison avec le produit synthétique.

Le rendement du couplage semble être dépendant de la vitesse de décomposition des glycosylamines. Cette vitesse atteint son maximum à pH 4,75 qui est en même temps le pH optimum pour la réaction de couplage.

(Laboratoire de biochimie du tissu conjonctif, Faculté de Médecine, Université Paris-Val-de-Marne, 6, rue du Général-Sarrail, 94000 Créteil.)

### 23. Préparation d'osylphosphates marqués au $^{14}\text{C}$ grâce à des enzymes de graines,

par MM. F. Percheron, S. Clermont et M. J. Foglietti.

Les graines possédant, comme polysaccharide de réserve, une galactomannane, présentent, au moment de leur germination, un métabolisme du galactose et du mannose très actif. C'est le cas des graines germées de Fénuégrec, qui renferment deux enzymes permettant de préparer aisément du galactose-1-phosphate et du mannose-1-phosphate radioactifs.

1) Une galactokinase, présente dans la fraction soluble d'un extrait de plantules et cotylédons, réalise le transfert d'un reste orthophosphate de l'ATP, en présence de magnésium, sur le galactose [ $^{14}\text{C}$ ] à pH 7,5. Le rendement en Gal-1-P atteint 70 % en 1,5 h mais la réaction s'arrête car l'osylphosphate formé inhibe la kinase. Le  $\beta$ -mercaptoéthanol est indispensable au maintien de l'activité enzymatique.

2) Une nucléotide pyrophosphatase, présente dans la fraction particulaire de l'extrait des plantules et cotylédons, hydrolyse divers nucléoside-pyrophosphate-oses, en libérant l'osylphosphate et le nucléotide correspondant. L'activité la plus intense est observée sur le GDP-mannose; ceci a permis, à partir du GDP-Man [ $^{14}\text{C}$ ], de préparer le Man-1-P [ $^{14}\text{C}$ ] de façon quantitative, puisque la totalité du substrat est hydrolysée en 2 h.

La chromatographie sur papier des milieux réactionnels permet de séparer aisément les osylphosphates. Après localisation par autoradiographie, l'élué par l'eau conduit à l'osylphosphate marqué pur, puisque les substrats sont employés sans entraîneur.

Le Gal-1-P et le Man-1-P obtenus ont été identifiés par leur hydrolyse par la phosphatase acide de pomme de terre, libérant l'ose radioactif;

leur hydrolyse acide aisée, dans des conditions douces, confirme qu'il s'agit d'esters phosphoriques en position 1 de l'ose;

dans le cas du Gal-1-P, sa transformation en UDP-Gal, grâce à l'UDP-Gal-1-P uridyl transférase, a permis d'assigner à la liaison osidique la configuration  $\alpha$ .

L'action de la nucléotide pyrophosphatase sur d'autres nucléoside-diphosphate-oses permettrait d'obtenir, dans des conditions analogues, d'autres osylphosphates (Glc-1-P, Gal-1-P).

(Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Université René-Descartes, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, E.R.A. n° 99 du C.N.R.S.).

### 26. Diverses formes moléculaires de l'acide sialique urinaire,

par M. Y. Goussault.

A partir de la fraction urinaire soluble dans l'éthanol à 50 %, les acides sialiques libres et liés sont purifiés par chromatographies diverses : filtration sur gel, échange d'ions, etc...

L'acide sialique lié est libéré par la neuraminidase. Les 2 classes d'acides sialiques, libre et libérée par la neuraminidase, sont purifiées et caractérisées par quelques méthodes physico-chimiques : dosages spécifiques, chromatographie sur papier, spectre infra-rouge.

L'origine de ces acides sialiques chez l'homme est discutée.

(Laboratoire de biochimie, Centre de recherches sur les protéines, Faculté de Médecine Lariboisière Saint-Louis, Paris).

### 30. Biosynthèse des glycosaminoglycanes dans la paroi artérielle

par MM. J. Picard, P. Levy et E. Deudon-Vieille.

Les études *in vivo* et *in vitro* soulignent le métabolisme actif des glycosaminoglycanes dans la paroi artérielle. Par fractionnement subcellulaire les systèmes enzymatiques assurant la glycosylation des protéoglycanes sont mis en évidence. Dans les membranes rugueuses et lisses ont pu être localisés des  $\beta$ -glucuronyltransférase et N-acétylhexosaminyltransférase très actives assurant l'élongation des différents glycosaminoglycanes. En présence des nucléotides sucres appropriés les rendements d'incorporation de l'hexosamine et de l'acide uronique dans les glycosaminoglycanes endogènes peuvent atteindre respectivement 13,4 et 7,6 %.

Les conditions optima d'activité de l'hexosaminyltransférase et de la glucuronyltransférase ont été précisées. Ces enzymes membranaires fonctionnent à un pH optimum de 6,8 et à une température optimum de 30 °C. L'incorporation croît linéairement pendant les 30 premières minutes. Les deux enzymes sont activées par les ions magnésium

et manganèse à la concentration optimale de  $5 \cdot 10^{-3}$  M et font preuve d'une affinité élevée pour les substrats.

L'incorporation des précurseurs glucidiques a été étudiée dans les différentes chaînes des glycosaminoglycanes isolés après protéolyse des protéoglycanes. L'incorporation de l'hexosamine concerne les différents glycosaminoglycanes de l'artère et l'incorporation du glucuronate est observée dans les glucurono et idurono glycosaminoglycanes. Ces incorporations impliquent la présence dans nos fractions membranaires d'épimérasas actives nécessaires à la biosynthèse des glycosaminoglycanes.

Des expériences de chasse isotopique confirment la localisation microsomale des enzymes assurant l'élongation des glycosaminoglycanes dans la paroi artérielle. Par contre les expériences de chasse réalisées avec le PAPS (35 S) suggèrent la diversité des localisations des sulfotransférases, à la fois dans les membranes microsomales mais aussi dans le surnageant cellulaire. L'extractibilité différentielle des protéoglycanes réalisés après ces expériences d'incubation, par des solutions de force ionique croissante, met en évidence l'hétérogénéité métabolique de ces macromolécules.

Ces expériences permettent d'établir une corrélation entre la localisation cellulaire des protéoglycanes et leur comportement métabolique. (Laboratoire de biochimie médicale, Université de Paris VI, U.E.R. Médical Saint-Antoine, 27, rue de Chaligny, 75571 Paris Cedex 12).

### 31. Localisation intracellulaire de la transglucosylase plaquettaire (E.C. 2.4.1.11.),

par M. H. Vainer.

Des études précédentes nous ont montré qu'en absence et en présence de glucose-6-phosphate (G 6 P), les deux variantes de la transglucosylase « I », indépendante et « D », dépendante de G 6 P, interviennent dans l'anabolisme du glycogène des plaquettes animales (1) et humaines (2). Dans ce rapport sont exposés les résultats obtenus au cours de l'étude de la localisation intracellulaire de l'enzyme des plaquettes humaines.

L'homogénat plaquettaire (10 % g/v) est préparé à partir de suspensions de plaquettes lavées ( $10^9$  plaquettes  $\text{ml}^{-1}$ ) et est soumis au fractionnement par centrifugation différentielle en milieu isotonique de saccharose et à la sédimentation isopycnique dans un gradient linéaire de densité de saccharose ( $d = 1.04-1.24$ ). L'activité enzymatique est mesurée par la détermination de la vitesse d'incorporation du  $^{14}\text{C}$ -glucose de l'uridine diphosphate glucose dans la chaîne linéaire du glycogène « primer ».

Le fractionnement par centrifugation différentielle a montré que les deux variantes de l'enzyme sont associées aux structures granulaires intracytoplasmiques. La fraction finale qui sédimente à 105 000xg 60 m à 5 °C possède une activité spécifique de 2,5x (variante « I ») et de 9,5x (variante « D ») supérieure à l'A.sp. de l'homogénat d'origine; la récupération varie entre 68-89 % pour l'enzyme et entre 86-105 % pour les protéines par rapport à l'homogénat. La fraction possède également la teneur la plus élevée de glycogène et, dans l'ordre des activités, les suivants enzymes marqueurs : cytochrome oxydase, phosphorylases, bêta glucuronidase, bêta glycérophosphatase acide, ribonucléase acide et N-acétylglucosaminidase; la lactico-déshydrogénase est absente.

Au cours de la sédimentation isopycnique (90 m à 105 000xg à 5 °C) la fraction isolée à  $d = 1.18-1.20$  possède les activités les plus élevées des deux variations de la transglucosylase en même temps que la plupart des activités enzymatiques satellites sont nettement diminuées; la courbe de distribution du glycogène suit celle de l'enzyme. Les images ultrastructurelles des fractions lavées (examinées après fixation à la glutaraldéhyde-OsO<sub>4</sub> et coloration à l'acétate d'uranyle-citrate de plomb) montrent que la fraction de  $d = 1.18-1.20$  contient des granules, denses et claires, des mitochondries rares et du glycogène; la fraction de  $d = 1.08-1.12$ , qui possède une faible activité transglucosylase, a un aspect plus homogène que la fraction lourde (et que les fractions intermédiaires) et présente en majorité des membranes plasmiques, des rares vésicules et, probablement aussi, des membranes intracellulaires.

Il apparaît ainsi que la transglucosylase des plaquettes, comme aussi celle des autres cellules d'origine animale, est un enzyme à localisation intragranulaire (granules denses et mitochondries) et, peut-être aussi membranaire, ou est transporté au niveau des structures membranaires via « le système de connexion à la surface ». Sa localisation et son étroite association avec le glycogène (glycosomes) sont discutées en rapport avec les activités de synthèse et la physiologie de la plaquette et des populations plaquettaires, à l'état normal et pathologique.

(1) Vainer H. et Wattiaux R., *Nature*, 1968, 217, 951.

(2) Vainer H. et Caen J., *C.R. Acad. Sci.*, 1969, 268, 2158.

(Institut de Recherches sur les Maladies du Sang, Département hémostase, Hôpital Saint-Louis, 75010 Paris).

## B. Journées d'Orsay, 18-20 septembre 1974

- 44 Renseignements divers
- 45 Plan de la Faculté des Sciences d'Orsay
- 46 Programme général des Journées
- 46 Horaire par amphithéâtre
- 49 Tableau synoptique des conférences et communications
- 50 Table des simultanités
- 52 Résumés des conférences
- 52 Résumés des communications

### Renseignements divers

Les Journées de chimie organique 1974 se tiendront, comme les années précédentes, à la Faculté des Sciences d'Orsay, dans les amphithéâtres de mathématiques (bâtiment 428) et G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub>, G<sub>4</sub> (bâtiment 450), du mercredi 18 au vendredi 20 septembre. Le secrétariat des Journées se tiendra jusqu'au mardi 17 septembre inclus dans les bureaux de la Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, Paris, 5<sup>e</sup> (033.20.78). Pendant la durée des Journées le secrétariat fonctionnera à la Faculté des Sciences d'Orsay, bâtiment 450, tél. : 907.78.21.

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

Le plan de la Faculté des Sciences d'Orsay se trouve à la page 45.

#### Logement

Le logement est prévu uniquement dans la résidence de Bures-Sud, bâtiment 232.

Le prix du logement sera réglé directement au service de comptabilité de la résidence (13,50 F par nuit par chambre individuelle) ou par chèque au nom de la Société Chimique de France (C.C. Paris, 280-28).

#### Repas

Le petit déjeuner pourra être pris dans la cafeteria de la résidence et sera réglé directement.

Les déjeuners et dîners seront servis par le restaurant de Bures, bâtiment 230 (vente des tickets dans le bâtiment 450; 5 F boisson non comprise). Les cités ne servent pas de repas du soir.

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

#### Transports

L'ensemble est desservi par la ligne de Sceaux; pour la Faculté des Sciences d'Orsay : gares du Guichet (la plus proche du lieu de la réunion) ou d'Orsay; pour la résidence de Bures : gare de Bures. A Paris, le service s'effectue par la gare de Port-Royal, celle du Luxembourg étant fermée. En effet à partir du 30 juin, et pour une durée de 3 mois environ, le service de la ligne de Sceaux sera interrompu entre les stations « Luxembourg » et « Port-Royal ». Cet arrêt du trafic est rendu nécessaire par les travaux de prolongement de cette ligne jusqu'au Châtelet, dont la mise en service doit avoir lieu en 1978.

Pour assurer le transport des voyageurs sur la section fermée à l'exploitation, la ligne d'autobus 81 est prolongée de son terminus actuel de la gare du Luxembourg à la station « Port-Royal ». En outre, la ligne 38 est renforcée par un service spécial de navettes entre les deux stations. Ce service spécial est assuré de 5 h 21 à 0 h 56, au départ de « Port-Royal », et de 5 h 25 à 1 h au départ de « Luxembourg ». La correspondance est assurée avec tous les trains (intervalle de 1 à 8 minutes). Entre les deux stations, les voyageurs doivent oblitérer, à leur montée en voiture, le titre de transport valable pour la ligne de Sceaux avec, éventuellement, celui valable pour le parcours au-delà de « Luxembourg ».

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

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

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

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

#### Projections

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

#### Exposition

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

#### Comité d'organisation des Journées

M. J. Rigaudy, Président de la Division.

MM. J. C. Depeyaz, F. Leyendecker, M. Maumy, Secrétaires.

# Compléments à l'édition française des règles de nomenclature pour la chimie organique (Sections A, B et C)

Un fascicule de 48 pages détachables imprimées recto uniquement,  
édité par la Société Chimique de France

Membres de la S. C. F. : 15 F.

Non membres de la S. C. F. : 20 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280-28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France.

Il ne sera pas délivré de facture.





## Programme général des Journées

### Mercredi 18 septembre

9 h 15, Conférence de M. G. Nominé (Directeur des recherches chimiques de Roussel-Uclaf) : *Synthèse organique et progrès thérapeutique.*  
10 h 40, Séances de communications.  
14 h 30, Séances de communications.  
16 h 45, Conférence de M. G. Quinkert (Université de Francfort-sur-le-Main) : *Comments on practical use of and principal problems in photochemistry.*

### Jeudi 19 septembre

9 h 15, Conférence de M. J. K. Kochi (Indiana University, Bloomington) : *Mechanistic studies of the coupling of alkyl groups via organocopper, silver and gold intermediates.*  
10 h 40, Séances de communications.  
14 h 10, Séances de communications.  
16 h 45, Conférence de M. B. Belleau (McGill University, Canada) : *Synthèse totale et relations activité-structure dans le domaine des analgésiques non morphiniques.*

### Vendredi 20 septembre

9 h 15, Conférence de M. G. Cauquis (C.E.N. de Grenoble) : *L'électrochimie des composés organiques: un bilan et quelques résultats récents.*  
10 h 40, Séances de communications.  
14 h 10, Séances de communications.  
16 h 45, Conférence de M. G. Stork (Columbia University, New York) : *Énolates lithiés en synthèse régiospécifique.*

Un tableau synoptique des conférences et communications se trouve page 49.

### Horaire par amphithéâtre

#### Mercredi 18 septembre

##### Amphithéâtre de mathématiques

9 h 15, Conférence de M. G. Nominé (Directeur des recherches chimiques de Roussel-Uclaf) : *Synthèse organique et progrès thérapeutique.*

##### Amphithéâtre G<sub>1</sub>

##### Mécanismes de réactions

10 h 40, (1) M. M. Santelli : *Transposition bis-homoallylique.*  
11 h 20, (2) MM. Y. Jasor et M. Gaudry, Mlle A. Marquet : *Sur une méthode commode de mesure des effets isotopiques dans les réactions mettant en jeu l'énolisation des cétones.*  
11 h 40, (3) MM. A. Cornélis et P. Laszlo : *Cycloadditions entre le dicyclopropyl-6,6-fulvène et le tétracyanoéthylène.*

##### Photochimie

14 h 30, (4) MM. J. C. Gramain, R. Remuson et Y. Troin : *Une nouvelle réaction d'oxydation photochimique d'amides et de lactames.*  
14 h 50, (5) Mmes F. Khuong-Huu, D. Herlem, MM. J. Santamaria et Y. Hubert-Brierre : *Oxydation photosensibilisée d'amines tertiaires et d'alkaloïdes. Mise en évidence de la formation intermédiaire d'ions immoniums. Préparation photochimique d' $\alpha$ -amino-nitriles.*  
15 h 10, (6) MM. P. Chaquin, B. Furth et J. Kossanyi : *Réactivité des états singulet et triplet excités des acétyl-2,3,4H pyrannes.*  
15 h 30, (7) MM. B. Furth et J. Kossanyi : *Photochimie des composés carbonylés. Participation des états excités singulet et triplet dans la formation préférentielle de cyclobutanols.*  
15 h 50, (8) MM. A. Castellan, H. Bouas-Laurent, G. Dumartin et R. Lapouyade : *Étude du mécanisme de la photodimérisation de l'acénaphthylène et du cyano-1 acénaphthylène.*  
16 h 10, (9) MM. G. Vermeersch, N. Febvay, S. Caplain et A. Lablache-Combié : *Étude par C.I.D.N.P. de réactions photochimiques de l'acridine avec divers solvants hydrogénéés.*

##### Amphithéâtre G<sub>2</sub>

##### Organométalliques

10 h 40, (10) Mme P. Battioni et M. P. Cadiot : *Addition de réactifs de Grignard au diphénylbutadiyne catalysée par des complexes du nickel.*

11 heures, (11) Mme J. Collin, M. C. Charrier, Mme M. Savignac, Mlle P. Lambert et M. P. Cadiot : *Action de quelques réactifs nucléophiles sur des complexes  $\sigma$ -propargyliques du molybdène.*  
11 h 20, (12) MM. J. C. Chottard, E. Mulliez, J. P. Girault et D. Mansuy : *Complexes plans-carrés du platine (II) porteurs de macroligands bidentés en positions trans.*  
11 h 40, (13) MM. D. Mansuy, J. C. Chottard et J. F. Bartoli : *Coupage de liaisons Si—C par des complexes du platine (II).*  
12 heures, (14) MM. G. Simonneaux, A. Meyer et G. Jaouen : *Activité optique liée à une chiralité centrée sur un atome de chrome (Cr<sup>0</sup>).*  
14 h 30, (15) MM. G. Boireau et J. L. Namy : *Sur l'ouverture et la réduction d'un époxyde par un magnésien non solvatoé : le di-*s*-butylmagnésium.*  
14 h 50, (16) MM. R. Couffignal et M. Gaudemar : *Préparation et réactivité des organozinciques issus des  $\gamma$ -bromo sénécoïates d'éthyle et d'isopropyle.*  
15 h 10, (17) Mlle M. T. Bertrand, M. G. Courtois et Mme L. Miginiac : *Réaction d'addition d'organozinciques fonctionnels sur les composés acétyléniques.*  
15 h 30, (18) MM. J. Normant, A. Alexakis, G. Cahiez et J. Villieras : *Régiosélectivité observée lors de l'addition d'organo-cuivreux R—Cu sur des composés acétyléniques vrais portant par ailleurs un groupe fonctionnel.*  
15 h 50, (19) M. J. Berlan, Mlle M. L. Capmau et M. W. Chodkiewicz : *Réaction des oxydes de diphényl (halogéno-1 propadiényl-1,1) phosphines avec le diméthylcuprate de lithium.*

##### Amphithéâtre G<sub>3</sub>

##### Chimie organique biologique

10 h 40, (20) Mlle M. Dvolaitzky, Mme C. Taupin et M. F. Poldy : *Un modèle simple de bicouche membranaire: un cristal liquide smectique B.*  
11 heures, (21) MM. J. F. Pilichowski et J. Lhomme : *Sultones bicycliques: synthèse et réactivité.*  
11 h 20, (22) MM. A. Kergomard, Le Quang Xang et F. Renard : *Inhibition par le substrat dans la mutarotation du tétraméthylglucose.*  
11 h 40, (23) M. Huynh-Dinh T., Mmes A. Kolb, G. Gouyette et M. J. Igolen : *Synthèse de C-nucléosides. Pyrazolo-pyrimidines substituées en position 2 par un ribose.*  
12 heures, (24) M. J. Cadet : *Préparation par synthèse directe et étude conformationnelle des anomères  $\alpha$  et  $\beta$  du (désoxy-2-D-érythro-pentofurannosyl)-1 méthyl-6 uracile.*

##### Stéréochimie

14 h 30, (25) M. A. Pontier, Mlle J. Soulié et M. P. Cadiot : *Borates et boronates cycliques: mise en évidence d'un équilibre conformationnel.*  
14 h 50, (26) M. R. Lett et Mlle A. Marquet : *Étude stéréochimique de sulfoxydes  $\alpha$ -lithiés par R.M.N.*  
15 h 10, (27) Mme M. F. Grenier-Loustalot, MM. F. Metras et J. Petrisans : *Effet conformationnel stéréoélectronique d'un halogène en position 3.*  
15 h 30, (28) MM. L. Pizzala, J. P. Zahra et G. Pouzard : *Temps de relaxations longitudinaux des protons: un nouvel outil pour la chimie organique structurale.*  
15 h 50, (29) MM. J. P. Aycard, R. Lafrance et H. Bodot : *Interactions gauches et hétérogénéités conformationnelles des *t*-butyl-3 X-4 Y-1 cyclohexènes (étude R.M.N. de molécules deutériées; X = COOCH<sub>3</sub> et CN; Y = H, OCOCH<sub>3</sub>).*  
16 h 10, (30) Mlle S. Rebuffat, MM. D. Davoust, M. Giraud et D. Molho :  
a) *Application des déplacements paramagnétiques induits par Pr(fod)<sub>3</sub> des esters méthylliques des acides méthyl-4 phényl-5 pentadiène-2 cis, 4 trans oïques et -2 trans, 4 trans oïques.*  
b) *Induction de déplacements paramagnétiques dans le spectre R.M.N. de composés acides par le chlorure de praséodyme, en milieu polaire: application à la détermination de structure de deux acides-esters isomères Z et E.*

##### Amphithéâtre G<sub>4</sub>

##### Synthèse

10 h 40, (31) MM. A. Picot et X. Lusinchi : *Oxydation des amines tertiaires hétérocycliques par le brome en milieu alcalin.*  
11 heures, (32) MM. C. Monneret, P. Choay et Q. Khuong-Huu : *Nouvelle voie d'accès aux 4 H dihydro-5,6 oxazine-1,3.*  
11 h 20, (33) MM. P. Geneste, P. Herrmann, J. M. Kamenka et A. Pons : *Nouvelle voie d'accès aux dérivés des phényl-1 cyclohexyl amines substituées.*  
11 h 40, (34) MM. F. Texier, J. Bourgeois et F. Tonnard : *Substitution nucléophile en série méthacrylique. Activité dipolophile des énamines et éthers obtenus, vis-à-vis des azides; essai d'interprétation théorique.*

12 heures, (35) MM. L. Toupet et R. Carrié :  
*Réactions de méthylènes cyclopropènes avec les ylures d'azométhine et les ylures de nitrile. Synthèse de quelques hétérocycles.*

#### Synthèse. Hétérocycles

14 h 30, (36) MM. P. Picard, D. Leclercq, J. P. Bats et J. Moulines :  
*Cyclisation de mono- et ditosylates de dioles-1,5 en milieu HMPT; application à la préparation de tétrahydropyranes.*

14 h 50, (37) Mme C. Ruppert, MM. A. Thiriet, N. Lionnard et J. Lematre :

*Réaction entre  $\beta$ -cétonitriles et dérivés de l'hydrazine, synthèse générale et mécanisme des réactions.*

15 h 10, (38) MM. B. S. Kirkiacharian, G. H. Elia et H. Chidiac :  
*Hydroborations : nouvelles synthèses de chromanones, de chromones et d'isoflavones naturelles.*

15 h 30, (39) M. B. S. Kirkiacharian, Mlle D. Billet, Mmes M. Durgeat, S. Heitz et M. M. S. Adjanba :

*Nouvelle synthèse de la ( $\pm$ ) triméthylbraziline.*

15 h 50, (40) MM. M. Maguet, P. Appriou, Y. Poirier, F. Garnier et R. Guglielmetti :

*Nouveaux spiropyraniques obtenus en série hétérocyclique non condensée. dérivés des noyaux  $\Delta$ -2 thiazoline et dithiole-1,3.*

16 h 10, (41) MM. P. Appriou, J. Guillerez, F. Garnier et R. Guglielmetti :

*Spiropyranes benzoxathioliques photochromes. Nouvelle voie d'accès à ces structures.*

#### Amphithéâtre de mathématiques

16 h 45, Conférence de M. G. Quinkert (Université de Francfort-sur-le-Main) :

*Comments on practical use of and principal problems in photochemistry.*

#### **Jeudi 19 septembre**

#### Amphithéâtre de mathématiques

9 h 15, Conférence de M. J. Kochi (Indiana University, Bloomington) :  
*Mechanistic studies of the coupling of alkyl groups via organocopper, silver and gold intermediates.*

#### Amphithéâtre G<sub>1</sub>

#### Chimie organique biologique (Symposium)

10 h 40, (42) M. G. Branlant :

*Étude de NAD(P)<sup>+</sup> déshydrogénases par des analogues du coenzyme.*

11 h 20, (43) M. A. Crastes de Paulet :

*Étude topologique du site actif des hydroxystéroïde NAD(P) déshydrogénases.*

12 heures, (44) MM. A. Nicolas, J. Bascoul et A. Crastes de Paulet :  
*Conversion enzymatique d'époxy-2,3 squalène en cycloarténol par un extrait acellulaire d'*Alnus glutinosa*.*

14 h 10, (45) M. P. Sinaÿ :

*La synthèse chimique des oligosides.*

15 h 10, (46) M. F. Le Goffic :

*La chromatographie d'affinité : progrès récents et applications dans la séparation des enzymes et des ribosomes.*

15 h 50, (47) Mme C. Viger, M. J. C. Tabet et Mlle A. Marquet :  
*Mécanisme de l'isomérisation enzymatique de céto-3,5-stéroïdes en céto-3  $\Delta_4$ . Comportement comparé d'enzymes bactérien et de mammifère.*

16 h 10, (48) M. M. Gaudry et Mlle A. Marquet :

*Étude de l'acétylcoenzyme A carboxylase à l'aide de quelques analogues de la biotine.*

#### Amphithéâtre G<sub>2</sub>

#### Radicaux (Symposium)

10 h 40, (49) M. D. Lefort :

*Réactions de substitution homolytique.*

11 h 20, (50) MM. G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger :

*Les réactions d'hétéroarylation homolytique en série aromatique et hétérocyclique.*

12 heures, (51) MM. J. Y. Godet et M. Pereyre :

*Ouverture des cétones  $\alpha$ -cyclopropaniques par le radical tributylstannyle : une ou deux étapes.*

14 h 10, (52) M. J. M. Surzur :

*Quelques aspects de la réactivité intramoléculaire des radicaux hétéroatomiques.*

14 h 50, (53) M. R. Lalande :

*Résultats récents dans les additions radicalaires de composés mono et polyfonctionnels.*

15 h 50, (54) Mme A. M. Giroud et M. A. Rassat :

*Mono et biradicaux nitroxydes dérivés de l'isoindoline.*

16 h 10, (55) M. M. Gruselle :

*Polarisation nucléaire induite chimiquement observée lors de la décomposition thermique du péricide dodécanoïque dans l'hexachloroacétone.*

#### Amphithéâtre G<sub>3</sub>

#### Mécanismes de réactions

10 h 40, (56) MM. J. J. Riehl, P. Casara et A. Fougerousse :

*Synthèse et réactivité d'époxyesters et d'époxydes  $\alpha$ -chloro  $\alpha'$ -acétate.*

11 heures, (57) MM. G. Pourcelot et P. Cadiot :

*Sigmatropie 2-3 au niveau d'ylures de sulfonium de types propargylique et allénique. Étude des intermédiaires réactionnels.*

11 h 20, (58) MM. H. Zantour, A. Pousse et Mme M. Brini :

*Contribution à l'étude de la réactivité de l'isocyanate de chlorosulfonyl.*

11 h 40, (59) MM. Desbois et J. P. Fleury :

*Mécanismes de réaction des N,N-dialcoylhydroxylamines et de leurs dérivés tosylés ou acylés.*

12 heures, (60) MM. J. S. Lomas et J. E. Dubois :

*Décomposition thermique et déshydratation du tritertiobutylcarbinol réactions radicalaire et carbocationique d'un alcool très encombré.*

#### Chimie organique physique et théorique

14 h 10, (61) M. C. Beguin et Mlle E. Mallaret :

*Problèmes conformationnels, structure électronique et études spectroscopiques de fluorures de benzyle substitués.*

14 h 30, (62) MM. M. Camail, A. Proutière, P. Verlaque et H. Bodot :  
*Conformations et barrières de rotation interne de composés benzylés (anisotropies optiques moléculaires, moments dipolaires et constantes de Kerr).*

14 h 50, (63) M. R. Lauricella, Mlle J. Kechayan et M. H. Bodot :  
*Variation thermique du pouvoir rotatoire : application à l'analyse conformationnelle quantitative.*

15 h 10, (64) MM. J. J. Delpuech, G. Serratrice, A. Strich et A. Veillard :  
*Étude « ab initio » LCAO — MO — SCF de chemins de réactions de transferts protoniques sur l'ion ammonium en solution aqueuse.*

15 h 30, (65) MM. P. Carlier, P. Masclat et G. Mouvier :

*Spectres de photoélectrons des alcynes.*

15 h 50, (66) MM. M. Arbelot, J. Metzger, M. Chanon, C. Guimon et Mme G. Pfister-Guillouzo :

*Interprétation de la réactivité nucléophile du groupement thiocarbone à partir des données de la spectrométrie photoélectronique.*

16 h 10, (67) Mmes D. Gonbeau et G. Pfister-Guillouzo :

*Réactivité nucléophile du groupement thiocarbone.*

#### Amphithéâtre G<sub>4</sub>

#### Synthèse

10 h 40, (68) MM. G. Linstrumelle et R. Lorne :

*Synthèse stéréospécifique d'oléfines à partir d'halogénures vinyliques.*

11 heures, (69) MM. J. P. Morizur, G. Muzart et J. Kossanyi :

*Applications de la réaction du type I de Norrish à la synthèse de composés naturels.*

11 h 20, (70) Mlle M. T. Langin et M. J. Huet :

*Ouverture cis-stéréospécifique d'époxydes cycliques, en milieu acide : cas des  $\alpha,\beta$ -époxysemicarbazones cyclohexaniques.*

11 h 40, (71) MM. D. Lelandais et M. Chkir :

*Sur l'application de la réaction de Kolbe à des acides  $\beta$ -cétoniques.*

14 h 30, (72) MM. R. Tadayoni, J. Lacrampe, R. Furstoss et B. Waegell :  
*Solvolyse, en milieu acide, de N-chloramines possédant des fonctions éther d'énol ou éthylénecétal.*

14 h 50, (73) MM. J. Lacrampe, R. Furstoss, R. Tadayoni et B. Waegell :  
*Étude de la cyclisation de N-chloramines insaturées en présence des acides de Lewis : voie d'accès à des dérivés aza-bicycliques pontés fonctionnalisés.*

15 h 10, (74) MM. R. Furstoss, J. Lacrampe, R. Tadayoni et B. Waegell :  
*Cyclisation de chloramines éthyléniques en présence d'oxyde d'argent. Obtention de systèmes azapolycycliques.*

15 h 30, (75) MM. P. Moreau, G. Dalverny et A. Commeyras :  
*Synthèse de chlorures de perfluoroalkylsulfonyle par l'intermédiaire de réactifs de Grignard perfluorés.*

15 h 50, (76) MM. J. P. Gesson, J. C. Jacquesy et Mme R. Jacquesy :  
*Synthèse de cétones polycycliques par piège d'ions carbénium.*

16 h 10, (77) M. M. Cazaux, Mlle Dubois et M. J. Y. Lallemand :  
*Monoacylation et diacylation de cyclohexènes.*

#### Amphithéâtre de mathématiques

16 h 45, Conférence de M. B. Belleau (Mc Gill University, Canada) :  
*Synthèse totale et relations activité-structure dans le domaine des analgésiques non morphiniques.*

#### **Vendredi 20 septembre**

#### Amphithéâtre de mathématiques

9 h 15, Conférence de M. G. Cauquis (C.E.N. de Grenoble) :  
*L'électrochimie des composés organiques : un bilan et quelques résultats récents.*

## Amphithéâtre G<sub>1</sub>

### Synthèse

- 10 h 40, (78) M. Makosza :  
*Two-phase method for generation of carbanions and halocarbenes.*
- 11 h 20, (79) MM. J. F. Biellmann et J. J. Vicens :  
*Carbanions dérivant du benzyl méthyl sulfoxyde : stéréosélectivité et paires d'ions.*
- 11 h 40, (80) MM. Y. Frangin et M. Gaudemar :  
*Addition des organozinciques allyliques à des doubles ou triples liaisons carbone-carbone de types divers.*
- 12 heures, (81) MM. F. Auclair, A. Kergomard et H. Veschambre :  
*Cyclisation du dipropényl-2,2' diphényle et du dipropényl-1,8 naphthalène.*
- 14 h 30, (82) MM. P. Coutrot, Y. Leroux et P. Savignac :  
*Carbanions  $\alpha$ -phosphoramides : réactivité régiospécifique de systèmes allyliques.*
- 14 h 50, (83) MM. M. Larchevêque, P. Hullot et Mlle Th. Cuvigny :  
*Alcoylation des amides N,N-disubstitués ; nouvelle synthèse régio-sélective de cétones.*
- 15 h 10, (84) MM. G. Stork et J. d'Angelo :  
*Capture d'énolates régiospécifiques par le formaldéhyde ; application en synthèse totale en série stéroïde.*
- 15 h 30, (85) M. G. Stork et Mlle A. M. Touzin :  
*Communication supprimée.*
- 15 h 50, (86) Mlle J. Ficini et M. J. P. Genêt :  
*Synthèse des (+)cis-cinérone et (+)cis-jasmolone.*
- 16 h 10, (87) M. J. C. Blazejewski, Mme D. Cantacuzène et M. C. Wakselman :  
*Condensation de composés perfluorés sur les amines insaturées.*

## Amphithéâtre G<sub>2</sub>

### Mécanismes de réactions

- 10 h 40, (88) Mme M. Bejaud, MM. L. Mion, J. Taillades et A. Commeyras :  
*Étude comparative de la réactivité des  $\alpha$ -aminonitriles secondaires et tertiaires en solution aqueuse entre pH 10 et 14.*
- 11 heures, (89) MM. D. Bernard et R. Burgada :  
*Mise en évidence de composés comportant un atome de phosphore hexacoordiné, dans les réactions de substitution des spiroposphoranes.*
- 11 h 20, (90) M. J. Berlan, Mlle M. L. Capmau et M. W. Chodkiewicz :  
*Réarrangement d'oxydes de diphényl (halogéno-1 propadiényl-1,2) phosphines.*
- 11 h 40, (91) MM. J. Normant, R. Sauvêtre et J. Villieras :  
*Substitutions nucléophiles d'oléfines fluorés.*
- 12 heures, (92) M. C. Lapinte et Mme P. Viout :  
*Influence de la nature de l'anion sur la catalyse micellaire des réactions nucléophiles anioniques.*

### Chimie macromoléculaire

- 14 h 30, (93) Mlle D. Reyx, MM. P. Guillaume, P. Noireaux, J. Vassort, Mlle I. Guilmet et M. A. Burson :  
*Résumé des travaux de recherche effectués pendant la période du 1.10.70 au 31.12.73.*
- 15 h 10, (94) MM. J. Brossas et R. Rupprecht :  
*Synthèse de dialcools par oligomérisation anionique de monomères diéniques et vinyliques.*
- 15 h 30, (95) MM. J. Brossas, J. M. Catala, G. Clouet et Mme Z. Gallot :  
*Polymères téléchéliques hydroperoxydés.*
- 15 h 50, (96) MM. M. Sepulchre et N. Spassky :  
*Étude de la stéréorégularité de polysulfures de propylène optiquement actifs.*
- 16 h 10, (97) MM. C. Pinazzi, Ham Sok Kong et A. Pleurdeau :  
*Polycadiène à extrémité fonctionnelle réactive.*

## Amphithéâtre G<sub>3</sub>

### Organométalliques

- 10 h 40, (98) MM. I. Al Adel, J. Levisalles et H. Rudler :  
*Nouveaux aspects de la réaction des sels de diazonium sur les composés insaturés.*
- 11 heures, (99) MM. P. Rivière, J. Satgé, Mmes M. Rivière-Baudet et A. Boy :  
*Intermédiaires divalents du groupe IV b : condensation de gerylènes sur diverses liaisons.*
- 11 h 20, (100) MM. R. Corriu, F. Larcher et G. Royo :  
*Synthèse de ferrocenyl silanes asymétriques.*
- 11 h 40, (101) MM. R. Corriu, B. Henner et J. Moreau :  
*Détermination de la stéréochimie d'ouverture d'un silacycloalkane.*

12 heures, (102) Mme M. Daney, MM. R. Lapouyade et H. Bouas-Laurent :

*Alkylation de carbanions benzyliques : stéréochimie de l'alkylation de divers alkyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracènes.*

### Chimie organique physique

- 14 h 10, (103) MM. J. J. Delpuech, M. R. Khaddar, A. Peguy et P. Rubini :  
*Observation directe, par R.M.N., des espèces solvatées de l'<sup>27</sup>Al : les solvates octaédriques et tétraédriques du cation Al<sup>3+</sup>.*
- 14 h 30, (104) MM. G. Jugie, J. A. S. Smith, Mme M. L. Martin et M. G. J. Martin :  
*Application de la résonance quadrupolaire nucléaire du chlore à l'étude d'intermédiaires réactionnels. Structure des sels de chloro-immonium.*
- 14 h 50, (105) MM. C. Duret, P. Gonord, S. K. Kan et G. Massiot :  
*La spectrographie R.M.N. différentielle, moyen d'obtenir des spectres INDOR en transformée de Fourier.*
- 15 h 10, (106) MM. H. Dahn, C. Delseth et J. P. Kintzinger :  
*Résonance magnétique nucléaire du noyau <sup>17</sup>O. Déplacements chimiques d'aldéhydes et de cétones.*
- 15 h 30, (107) Mmes M. Beugelmans-Verrier et L. Nicolas, MM. A. Gaudemer et J. Parello :  
*Interaction entre un groupement carboxylique et un groupement aromatique, en série norbonène, étudié par R.M.N. du carbone 13 et par mesure du pK<sub>a</sub>.*
- 15 h 50, (108) Mme M. F. Ruasse et M. J. E. Dubois :  
*Rôle respectif du solvant et des substituants dans la stabilisation de la charge à l'état de transition de la bromation des oléfines aromatiques.*
- 16 h 10, (109) M. R. Fellous, Mme L. Lizzani-Cuvelier, MM. J. P. Rabine et R. Luft :  
*Tentative de classification des polarités des phases stationnaires (G.L.C.) grâce à des relations linéaires extrathermodynamiques.*

## Amphithéâtre G<sub>4</sub>

### Produits naturels

- 10 h 40, (110) MM. J. P. Auclair et J. C. Gramain :  
*Synthèse de (13 $\alpha$ )stéroïdes.*
- 11 heures, (111) MM. J. Leboul, J. Cléopax, E. Jegou, D. Mercier, F. Panne et S. D. Gero :  
*Récents développements dans le domaine des antibiotiques aminoglycosidiques.*
- 11 h 20, (112) MM. P. Angibeaud, C. Bosso, J. Defaye et D. Horton :  
*Application du couplage chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse à l'étude des désaminations nitreuses en série acyclique.*
- 11 h 40, (113) Mlle F. Peypoux, MM. G. Michel, B. C. Das et E. Lederer :  
*Application de la spectrométrie de masse à l'étude de l'iturine, antibiotique de Bacillus subtilis.*
- 12 heures, (114) MM. S. Omura, S. D. Géro, Mlle A. M. Sépulchre, MM. F. Piriou et G. Lukacs :  
*Résonance magnétique nucléaire du <sup>13</sup>C des antibiotiques macrocycliques à 16 atomes. Application à la détermination de la structure des spiramycines et de la tylosine.*

### Stéréochimie

- 14 h 30, (115) MM. B. Delpech et Q. Khuong-Huu :  
*Amination allylique d'oléfines stéroïdiques par l'intermédiaire de complexes mercuriques.*
- 14 h 50, (116) MM. A. Schoofs, M. Perlat et J. P. Guetté :  
*Configurations absolues et dichroïsme circulaire de benzhydrols monosubstitués en para.*
- 15 h 10, (117) M. J. Capillon, Mme M. Guetté et M. J. P. Guetté :  
*Influence des interactions donneur-accepteur au cours d'une synthèse asymétrique.*
- 15 h 30, (118) MM. G. Balavoine, A. Moradpour, J. F. Nicoud et H. B. Kagan :  
*Préparation de composés de forte pureté optique à l'aide de la lumière polarisée circulairement.*
- 15 h 50, (119) MM. J. M. Lehn et J. Simon :  
*Ligands macropolycycliques chiraux.*
- 16 h 10, (120) MM. J. M. Lehn et G. Wipff :  
*Propriétés stéréoelectroniques et réactivité de l'intermédiaire tétraédrique dans l'hydrolyse d'amides : étude non empirique d'amino-dihydroxyméthanés, et relation avec la catalyse enzymatique.*

## Amphithéâtre de mathématiques

- 16 h 45, Conférence de M. G. Stork (Columbia University, New York) :  
*Énolates lithiés en synthèse régiospécifique.*



	Mercredi 18				Jeudi 19				Vendredi 20			
	Amphithéâtre de mathématiques Conf. G. Nominé				Amphithéâtre de mathématiques Conf. J. K. Kochi				Amphithéâtre de mathématiques Conf. G. Cauquis			
	G1	G2	G3	G4	G1	G2	G3	G4	G1	G2	G3	G4
9 h 15												
10 h 40		10	20	31	42	49	56	68	78	88	98	110
11 h 00	1	11	21	32			57	69		89	99	111
11 h 20	2	12	22	33	43	50	58	70	79	90	100	112
11 h 40	3	13	23	34			59	71	80	91	101	113
12 h 00	—	14	24	35	44	51	60	—	81	92	102	114
14 h 10	—	—	—	—	45	52	61	—	—	—	103	—
14 h 30	4	15	25	36			62	72	82		104	115
14 h 50	5	16	26	37	46	53	63	73	83	93	105	116
15 h 10	6	17	27	38			64	74	84	94	106	117
15 h 30	7	18	28	39			65	75	85	95	107	118
15 h 50	8	19	29	40	47	54	66	76	86	96	108	119
16 h 10	9	—	30	41	48	55	67	77	87	97	109	120
16 h 45												

## Table des simultanités

Mercredi 18 septembre

10 h 40

- G1 (1) M. M. Santelli :  
*Transposition bis-homoallénylique.*  
G2 (10) Mme P. Battioni et M. P. Cadiot :  
*Addition de réactifs de Grignard au diphénylbutadiène par des complexes du nickel.*  
G3 (20) Mlle M. Dvolaitzky, Mme C. Taupin et M. F. Poldy :  
*Un modèle simple de bicouche membranaire : un cristal liquide smectique B.*  
G4 (31) MM. A. Picot et X. Lusinchi :  
*Oxydation des amines tertiaires hétérocycliques par le brome en milieu alcalin.*

11 heures

- G2 (11) Mme J. Collin, M. C. Charrier, Mme M. Savignac, Mlle P. Lambert et M. P. Cadiot :  
*Action de quelques réactifs nucléophiles sur des complexes  $\sigma$ -propar-gyliques du molybdène.*  
G3 (21) MM. J. F. Pilichowski et J. Lhomme :  
*Sulfones bicycliques : synthèse et réactivité.*  
G4 (32) MM. C. Monneret, P. Choay et Q. Khuong-Huu :  
*Nouvelle voie d'accès aux 4 H dihydro-5,6 oxazine-1,3.*

11 h 20

- G1 (2) MM. Y. Jasor et M. Gaudry, Mlle A. Marquet :  
*Sur une méthode commode de mesure des effets isotopiques dans les réactions mettant en jeu l'énolisation des cétones.*  
G2 (12) MM. J. C. Chottard, E. Mulliez, J. P. Girault et D. Mansuy :  
*Complexes plans-carrés du platine (II) porteurs de macroligands bidentés en positions trans.*  
G3 (22) MM. A. Kergomard, Le Quang Xang et F. Renard :  
*Inhibition par le substrat dans la mutarotation du tétraméthylglucose.*  
G4 (33) MM. P. Geneste, P. Herrmann, J. M. Kamenka et A. Pons :  
*Nouvelle voie d'accès aux dérivés des phényl-1 cyclohexyl amines substituées.*

11 h 40

- G1 (3) MM. A. Cornélis et P. Laszlo :  
*Cycloadditions entre le dicyclopropyl-6,6-fulvène et le tétracyano-éthylène.*  
G2 (13) MM. D. Mansuy, J. C. Chottard et J. F. Bartoli :  
*Coupage de liaisons Si—C par des complexes du platine (II).*  
G3 (23) M. Huynh-Dinh T., Mmes A. Kolb, C. Gouyette et M. J. Igolen :  
*Synthèse de C-nucléosides. Pyrazolo-pyrimidines substituées en position 2 par un ribose.*  
G4 (34) MM. F. Texier, J. Bourgeois et F. Tonnard :  
*Substitution nucléophile en série méthacrylique. Activité dipolaro-phile des énamines et éthers obtenus, vis-à-vis des azides ; essai d'interprétation théorique.*

12 heures

- G2 (14) MM. G. Simonneaux, A. Meyer et G. Jaouen :  
*Activité optique liée à une chiralité centrée sur un atome de chrome ( $Cr^0$ ).*  
G3 (24) M. J. Cadet :  
*Préparation par synthèse directe et étude conformationnelle des anomères  $\alpha$  et  $\beta$  du (désoxy-2-D-érythro-pentofurannosyl)-1 méthyl-6 uracile.*  
G4 (35) MM. L. Toupet et R. Carrié :  
*Réactions de méthylènes cyclopropènes avec les ylures d'azométhine et les ylures de nitrile. Synthèse de quelques hétérocycles.*

14 h 30

- G1 (4) MM. J. C. Gramain, R. Remuson et Y. Troin :  
*Une nouvelle réaction d'oxydation photochimique d'amides et de lactames.*  
G2 (15) MM. G. Boireau et J. L. Namy :  
*Sur l'ouverture et la réduction d'un époxyde par un magnésien non solvato : le di-s-butylmagnésium.*  
G3 (25) M. A. Pontier, Mlle J. Soulié et M. P. Cadiot :  
*Borates et boronates cycliques : mise en évidence d'un équilibre conformationnel.*  
G4 (36) MM. P. Picard, D. Leclercq, J. P. Bats et J. Moulines :  
*Cyclisation de mono- et ditosylates de diols-1,5 en milieu H.M.P.T. ; application à la préparation de tétrahydropyranes.*

14 h 50

- G1 (5) Mmes F. Khuong-Huu, D. Herlem, MM. J. Santamaria et Y. Hubert-Brierre :  
*Oxydation photosensibilisée d'amines tertiaires et d'alcaloïdes. Mise en évidence de la formation intermédiaire d'ions immoniums. Préparation photochimique d' $\alpha$ -amino-nitriles.*  
G2 (16) MM. R. Couffignal et M. Gaudemar :  
*Préparation et réactivité des organozinciques issus des  $\gamma$ -bromo sénéciolates d'éthyle et d'isopropyle.*

- G3 (26) M. R. Lett et Mlle A. Marquet :  
*Étude stéréochimique de sulfoxydes  $\alpha$ -lithiés par R.M.N.*  
G4 (37) Mme C. Ruppert, MM. A. Thiriet, N. Lionnard et J. Lematre :  
*Réaction entre  $\beta$ -cétonitriles et dérivés de l'hydrazine, synthèse générale et mécanisme des réactions.*

15 h 10

- G1 (6) MM. P. Chaquin, B. Furth et J. Kossanyi :  
*Réactivité des états singulet et triplet excités des acétyl-2 dihydro-2,3 4H pyranes.*  
G2 (17) Mlle M. T. Bertrand, M. G. Courtois et Mme L. Miginiac :  
*Réaction d'addition d'organozinciques fonctionnels sur les composés acétyléniques.*  
G3 (27) Mme M. F. Grenier-Loustalot, MM. F. Metras et J. Petrisans :  
*Effet conformationnel stéréoelectronique d'un halogène en position 3.*  
G4 (38) MM. H. S. Kirkiacharian, G. H. Elia et H. Chidiac :  
*Hydroborations : nouvelles synthèses de chromanones, de chromones et d'isoflavones naturelles.*

15 h 30

- G1 (7) MM. B. Furth et J. Kossanyi :  
*Photochimie des composés carbonyles. Participation des états excités singulet et triplet dans la formation préférentielle de cyclobutanols.*  
G2 (18) MM. J. Normant, A. Alexakis, G. Cahiez et J. Villieras :  
*Régiosélectivité observée lors de l'addition d'organo-cuivreux R — Cu sur des composés acétyléniques vrais portant par ailleurs un groupe fonctionnel.*  
G3 (28) MM. L. Pizzala, J. P. Zahra et G. Pouzard :  
*Temps de relaxations longitudinaux des protons : un nouvel outil pour la chimie organique structurale.*  
G4 (39) M. B. S. Kirkiacharian, Mlle D. Billet, Mmes M. Durgeat, S. Heitz et M. M. S. Adjanba :  
*Nouvelle synthèse de la ( $\pm$ ) triméthylbraziline.*

15 h 50

- G1 (8) MM. A. Castellan, H. Bouas-Laurent, G. Dumartin et R. Lapouyade :  
*Étude du mécanisme de la photodimérisation de l'acénaphthylène et du cyano-1 acénaphthylène.*  
G2 (19) M. J. Berlan, Mlle M. L. Capmau et M. W. Chodkiewicz :  
*Réaction des oxydes de diphenyl (halogéno-1 propadiényl-1,1) phosphines avec le diméthyl cuprate de lithium.*  
G3 (29) MM. J. P. Aycard, R. Lafrance et H. Bodot :  
*Interactions gauches et hétérogénéités conformationnelles des t-butyl-3 X — 4 Y — 1 cyclohexènes (étude R.M.N. de molécules deutériées ; X = COOCH<sub>3</sub> et CN ; Y = H, OCOCH<sub>3</sub>).*  
G4 (40) MM. M. Maguet, P. Appriou, Y. Poirier, F. Garnier et R. Guglielmetti :  
*Nouveaux spiropyraniques obtenus en série hétérocyclique non condensée, dérivés des noyaux  $\Delta$ -2 thiazoline et dithiole-1,3.*

16 h 10

- G1 (9) MM. G. Vermeersch, N. Febvay, S. Caplain et A. Lablache-Combié :  
*Étude par C.I.D.N.P. de réactions photochimiques de l'acridine avec divers solvants hydrogénés.*  
G3 (30) Mlle S. Rebuffat, MM. D. Davoust, M. Giraud et D. Molho :  
a) *Application des déplacements paramagnétiques induits par Pr(fod)<sub>3</sub> des esters méthylliques des acides méthyl-4 phényl-5 pentadiène-2 cis, 4 trans oïques et -2 trans, 4 trans oïques.*  
b) *Induction de déplacements paramagnétiques dans le spectre R.M.N. de composés acides par le chlorure de praséodyme, en milieu polaire : application à la détermination de structure de deux acides-esters isomères Z et E.*  
G4 (41) MM. P. Appriou, J. Guillerez, F. Garnier et R. Guglielmetti :  
*Spiropyranes benzoxathioliques photochromes. Nouvelle voie d'accès à ces structures.*

Jeudi 19 septembre

10 h 40

- G1 (42) M. G. Branlant :  
*Étude de NAD(P)<sup>+</sup> déshydrogénases par des analogues du coenzyme.*  
G2 (49) M. D. Lefort :  
*Réactions de substitution homolytique.*  
G3 (56) MM. J. J. Riehl, P. Casara et A. Fougerousse :  
*Synthèse et réactivité d'époxyesters et d'époxydes  $\alpha$ -chloro  $\alpha'$ -acétate.*  
G4 (68) MM. G. Linstrumelle et R. Lorne :  
*Synthèse stéréospécifique d'oléfines à partir d'halogénures vinyliques.*

11 heures

- G3 (57) MM. G. Pourcelot et P. Cadiot :  
*Sigmatropie 2-3 au niveau d'ylures de sulfonium de types propar-gyliques et alléniques. Étude des intermédiaires réactionnels.*  
G4 (69) MM. J. P. Morizur, G. Muzart et J. Kossanyi :  
*Applications de la réaction du type I de Norrish à la synthèse de composés naturels.*

#### 11 h 20

- G1 (43) M. A. Crastes de Paulet :  
*Étude topologique du site actif des hydroxystéroïde NAD(P) déshydrogénases.*
- G2 (50) MM. G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger :  
*Les réactions d'hétéroarylation homolytique en série aromatique et hétérocyclique.*
- G3 (58) MM. H. Zantour, A. Pousse et Mme M. Brini :  
*Contribution à l'étude de la réactivité de l'isocyanate de chloro-sulfonyle.*
- G4 (70) Mlle M. T. Langin et M. J. Huet :  
*Ouverture cis-stéréospécifique d'époxydes cycliques, en milieu acide : cas des  $\alpha,\beta$ -époxysemicarbazones cyclohexaniques.*

#### 11 h 40

- G3 (59) MM. Desbois et J. P. Fleury :  
*Mécanismes de réaction des N,N-dialcoylhydroxylamines et de leurs dérivés tosylés ou acylés.*
- G4 (71) MM. D. Lelandaïs et M. Chkir :  
*Sur l'application de la réaction de Kolbe à des acides  $\beta$ -cétoniques*

#### 12 heures

- G1 (44) MM. A. Nicolas, J. Bascoul et A. Crastes de Paulet :  
*Conversion enzymatique d'époxy-2,3 squalène en cycloarténol par un extrait acellulaire d'*Alnus glutinosa*.*
- G2 (51) MM. J. Y. Godet et M. Pereyre :  
*Ouverture des cétones  $\alpha$ -cyclopropaniques par le radical tributylstannyle : une ou deux étapes.*
- G3 (60) MM. J. S. Lomas et J. E. Dubois :  
*Décomposition thermique et déshydratation du tritertiobutylcarbinol : réactions radicalaire et carbocationique d'un alcool très encombré.*

#### 14 h 10

- G1 (45) M. P. Sinaÿ :  
*La synthèse chimique des oligosides.*
- G2 (52) M. J. M. Surzur :  
*Quelques aspects de la réactivité intramoléculaire des radicaux hétéroatomiques.*
- G3 (61) M. C. Beguin et Mlle E. Mallaret :  
*Problèmes conformationnels, structure électronique et études spectroscopiques de fluorures de benzyle substitués.*

#### 14 h 30

- G3 (62) MM. M. Camail, A. Proutière, P. Verlaque et H. Bodot :  
*Conformations et barrières de rotation interne de composés benzylques (anisotropies optiques moléculaires, moments dipolaires et constantes de Kerr).*
- G4 (72) MM. R. Tadayoni, J. Lacrampe, R. Furstoss et B. Waegell :  
*Solvolyse, en milieu acide, de N-chloramines possédant des fonctions éther d'énol ou éthylénecétal.*

#### 14 h 50

- G2 (53) M. R. Lalande :  
*Résultats récents dans les additions radicalaires de composés mono et polyfonctionnels.*
- G3 (63) M. R. Lauricella, Mlle J. Kechayan et M. H. Bodot :  
*Variation thermique du pouvoir rotatoire : application à l'analyse conformationnelle quantitative.*
- G4 (73) MM. J. Lacrampe, R. Furstoss, R. Tadayoni et B. Waegell :  
*Étude de la cyclisation de N-chloramines insaturées en présence des acides de Lewis : voie d'accès à des dérivés aza-bicycliques pontés fonctionnalisés.*

#### 15 h 10

- G1 (46) M. F. Le Goffic :  
*La chromatographie d'affinité : progrès récents et applications dans la séparation des enzymes et des ribosomes.*
- G3 (64) MM. J. J. Delpuech, G. Serratrice, A. Strich et A. Veillard :  
*Étude « ab initio » LCAO — MO — SCF de chemins de réactions de transferts protoniques sur l'ion ammonium en solution aqueuse.*
- G4 (74) MM. R. Furstoss, J. Lacrampe, R. Tadayoni et B. Waegell :  
*Cyclisation de chloramines éthyléniques en présence d'oxyde d'argent. Obtention de systèmes azapolycycliques.*

#### 15 h 30

- G3 (65) MM. P. Carlier, P. Masolet et G. Mouvier :  
*Spectres de photoélectrons des alcynes.*
- G4 (75) MM. P. Moreau, G. Dalverny et A. Commeyras :  
*Synthèse de chlorures de perfluoroalkylsulfonyle par l'intermédiaire de réactifs de Grignard perfluorés.*

#### 15 h 50

- G1 (47) Mme C. Viger, M. J. C. Tabet et Mlle A. Marquet :  
*Mécanisme de l'isomérisation enzymatique de céto-3  $\Delta_5$  stéroïdes en céto-3  $\Delta_4$ . Comportement comparé d'enzymes bactérien et de mammifère.*
- G2 (54) Mme A. M. Giroud et M. A. Rassat :  
*Mono et biradicaux nitroxydes dérivés de l'isoindoline.*

- G3 (66) MM. M. Arbelot, J. Metzger, M. Chanon, C. Guimon et Mme G. Pfister-Guillouzo :  
*Interprétation de la réactivité nucléophile du groupement thiocarbonyle à partir des données de la spectrométrie photoélectronique.*
- G4 (76) MM. J. P. Gesson, J. C. Jacquesy et Mme R. Jacquesy :  
*Synthèse de cétones polycycliques par piège d'ions carbénium.*

#### 16 h 10

- G1 (48) M. M. Gaudry et Mlle A. Marquet :  
*Étude de l'acétylcoenzyme A carboxylase à l'aide de quelques analogues de la biotine.*
- G2 (55) M. M. Gruselle :  
*Polarisation nucléaire induite chimiquement observée lors de la décomposition thermique du péricide dodécanoïque dans l'hexachloroacétone.*
- G3 (67) Mmes D. Gonbeau et G. Pfister-Guillouzo :  
*Réactivité nucléophile du groupement thiocarbonyle.*
- G4 (77) M. M. Cazaux, Mlle Dubois et M. J. Y. Lallemand :  
*Monoacylation et diacylation de cyclohexènes.*

#### Vendredi 20 septembre

#### 10 h 40

- G1 (78) M. Makosza :  
*Two-phase method for generation of carbanions and halocarbenes.*
- G2 (88) Mme M. Bejoud, MM. L. Mion, J. Taillades et A. Commeyras :  
*Étude comparative de la réactivité des  $\alpha$ -aminonitriles secondaires et tertiaires en solution aqueuse entre pH 10 et 14.*
- G3 (98) MM. I. Al Adel, J. Levisalles et H. Rudler :  
*Nouveaux aspects de la réaction des sels de diazonium sur les composés insaturés.*
- G4 (110) MM. J. P. Auclair et J. C. Gramain :  
*Synthèse de (13 $\alpha$ ) stéroïdes.*

#### 11 heures

- G2 (89) MM. D. Bernard et R. Burgada :  
*Mise en évidence de composés comportant un atome de phosphore hexacoordiné, dans les réactions de substitution des spirophosphoranes.*
- G3 (99) MM. P. Rivière, J. Satgé, Mmes M. Rivière-Baudet et A. Boy :  
*Intermédiaires divalents du groupe IVb : condensation de germylènes sur diverses liaisons.*
- G4 (111) MM. J. Laboul, J. Cléophax, E. Jegou, D. Mercier, F. Panne et S. D. Gero :  
*Récents développements dans le domaine des antibiotiques aminoglycosidiques.*

#### 11 h 20

- G1 (79) MM. J. F. Biellmann et J. J. Vicens :  
*Carbanions dérivant du benzyl méthyl sulfoxyde : stéréosélectivité et paires d'ions.*
- G2 (90) M. J. Berlan, Mlle M. L. Capmau et M. W. Chodkiewicz :  
*Réarrangement d'oxydes de diphenyl (halogéno-1 propadiényl-1,2) phosphines.*
- G3 (100) MM. R. Corriu, F. Larcher et G. Royo :  
*Synthèse de ferrocenyl silanes asymétriques.*
- G4 (112) MM. P. Angibeaud, C. Bosso, J. Defaye et D. Horton :  
*Application du couplage chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse à l'étude des désaminations nitreuses en série acyclique.*

#### 11 h 40

- G1 (80) MM. Y. Frangin et M. Gaudemar :  
*Addition des organozinciques allyliques à des doubles ou triples liaisons carbone-carbone de types divers.*
- G2 (91) MM. J. Normant, R. Sauvêtre et J. Villieras :  
*Substitutions nucléophiles d'oléfines fluorés.*
- G3 (101) MM. R. Corriu, B. Henner et J. Moreau :  
*Détermination de la stéréochimie d'ouverture d'un silacycloalkane.*
- G4 (113) Mlle F. Peypoux, MM. G. Michel, B. C. Das et E. Lederer :  
*Application de la spectrométrie de masse à l'étude de l'iturine, antibiotique de *Bacillus subtilis*.*

#### 12 heures

- G1 (81) MM. F. Auclair, A. Kergomard et H. Veschambre :  
*Cyclisation du dipropényl-2,2' diphenyle et du dipropényl-1,8 naphthalène.*
- G2 (92) M. C. Lapinte et Mme P. Viout :  
*Influence de la nature de l'anion sur la catalyse micellaire des réactions nucléophiles anioniques.*
- G3 (102) Mme M. Daney, MM. R. Lapouyade et H. Bouas-Laurent :  
*Alkylation de carbanions benzylques : stéréochimie de l'alkylation de divers alkyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracènes.*
- G4 (114) MM. S. Omura, S. D. Géro, M<sup>lle</sup> A. M. Sépulchre, MM. F. Piriou et G. Lukacs :  
*Résonance magnétique nucléaire du  $^{13}\text{C}$  des antibiotiques macrocycliques à 16 atomes. Application à la détermination de la structure des spiramycines et de la tylosine.*

#### 14 h 10

- G3 (103) MM. J. J. Delpuech, M. R. Khaddar, A. Peguy et P. Rubini :  
*Observation directe, par R.M.N., des espèces solvatées de l' $^{27}\text{Al}$  : les solvants octaédriques et tétraédriques du cation  $\text{Al}^{3+}$ .*



14 h 30

G1 (82) MM. P. Coutrot, Y. Leroux et P. Savignac :  
*Carbanions  $\alpha$ -phosphoramides : réactivité régiospécifique de systèmes allyliques.*

G2 (93) Mlle D. Reyx, MM. P. Guillaume, P. Noireaux, J. Vassort, Mlle I. Guilmet et M. A. Burson :

*Résumé des travaux de recherche effectués pendant la période du 1.10.70 au 31.12.73.*

G3 (104) MM. G. Jugie, J. A. S. Smith, Mme M. L. Martin et M. G. J. Martin :

*Application de la résonance quadripolaire nucléaire du chlore à l'étude d'intermédiaires réactionnels. Structure des sels de chloro-imonium.*

G4 (115) MM. B. Delpech et O. Khuong-Huu :

*Amination allylique d'oléfines stéroïdiques par l'intermédiaire de complexes mercuriques.*

14 h 50

G1 (83) MM. M. Larchevêque, P. Hullot et Mlle Th. Cuvigny :  
*Alcoylation des amides N,N-disubstitués ; nouvelle synthèse régio-sélective de cétones.*

G3 (105) MM. C. Duret, P. Gonord, S. K. Kan et G. Massiot :  
*La spectrographie R.M.N. différentielle, moyen d'obtenir des spectres I.N.D.O.R. en transformée de Fourier.*

G4 (116) MM. A. Schoofs, M. Perlat et J. P. Guetté :  
*Configurations absolues et dichroïsme circulaire de benzhydrols monosubstitués en para.*

15 h 10

G1 (84) MM. G. Stork et J. d'Angelo :  
*Capture d'énolates régiospécifiques par le formaldéhyde ; application en synthèse totale en série stéroïde.*

G2 (94) MM. J. Brossas et R. Rupprecht :  
*Synthèse de dialcools par oligomérisation anionique de monomères diéniques et vinyliques.*

G3 (106) MM. H. Dahn, C. Delseth et J. P. Kintzinger :  
*Résonance magnétique nucléaire du noyau  $^{17}O$ . Déplacements chimiques d'aldéhydes et de cétones.*

G4 (117) M. J. Capillon, Mme M. Guetté et M. J. P. Guetté :  
*Influence des interactions donneur-accepteur au cours d'une synthèse asymétrique.*

15 h 30

G1 (85) M. G. Stork et Mlle A. M. Touzin :  
*Communication supprimée.*

G2 (95) MM. J. Brossas, J. M. Catala, G. Clouet et Mme Z. Gallot :  
*Polymères télchéliques hydroperoxydés.*

G3 (107) Mmes M. Beugelmans-Verrier et L. Nicolas, MM. A. Gaudemer et J. Parello :  
*Interaction entre un groupement carboxylique et un groupement aromatique, en série norbonène, étudié par R.M.N. du carbone 13 et par mesure du  $pK_a$ .*

G4 (118) MM. G. Balavoine, A. Moradpour, J. F. Nicoud et H. B. Kagan :  
*Préparation de composés de forte pureté optique à l'aide de la lumière polarisée circulairement.*

15 h 50

G1 (86) Mlle J. Ficini et M. J. P. Genêt :  
*Synthèse des (+)cis-cinérone et (+)cis-jasmolone.*

G2 (96) MM. M. Sepulchre et N. Spassky :  
*Étude de la stéréorégularité de polysulfures de propylène optiquement actifs.*

G3 (108) Mme M. F. Ruasse et M. J. E. Dubois :  
*Rôle respectif du solvant et des substituants dans la stabilisation de la charge à l'état de transition de la bromation des oléfines aromatiques.*

G4 (119) MM. J. M. Lehn et J. Simon :  
*Ligands macropolycycliques chiraux.*

16 h 10

G1 (87) M. J. C. Blazejewski, Mme D. Cantacuzène et M. C. Wakselman :  
*Condensation de composés perfluorés sur les amines insaturées.*

G2 (97) MM. C. Pinazzi, Ham Sok Kong et A. Pleurdeau :  
*Polyalcadiène à extrémité fonctionnelle réactive.*

G3 (109) M. R. Fellous, Mme L. Lizzani-Cuvelier, MM. J. P. Rabine et R. Luft :  
*Tentative de classification des polarités des phases stationnaires (G.L.C.) grâce à des relations linéaires extrathermodynamiques.*

G4 (120) MM. J. M. Lehn et G. Wipff :  
*Propriétés stéréoelectroniques et réactivité de l'intermédiaire tétraédrique dans l'hydrolyse d'amides : étude non empirique d'amino-dihydroxyméthanés, et relation avec la catalyse enzymatique.*

## Résumés des conférences

*Synthèse organique et progrès thérapeutique,*  
par M. G. Nominé (Directeur des recherches chimiques de Roussel-Uclaf).

L'évolution de l'effort de recherche pharmaceutique et de ses résultats aux U.S.A. au cours de la dernière décennie souligne la difficulté

croissante rencontrée pour la promotion de nouveaux médicaments. La synthèse organique en s'intéressant à des substances naturelles d'accès difficile mais de grande potentialité biologique contribue à la solution du problème ainsi posé.

Des exemples tirés des travaux de notre Centre de Recherches montreront comment nous essayons de suivre cette stratégie dans différents domaines : 19-nor-stéroïdes, prostaglandines, esters chrysanthéniques, céphalosporines et aminosides.

*Comments on practical use of and principal problems in photochemistry,*

par M. G. Quinkert (Université de Francfort-sur-le-Main).  
The presentation covers a discussion of examples where the same reaction products are formed photochemically as well as thermochemically;

different (in constitution or configuration) reaction products are formed photochemically or thermochemically; different reaction products are formed via different (in spatial symmetry and/or in spin state) reactive excited states.

*Synthèse totale et relations activité-structure dans le domaine des analgésiques non morphiniques,*

par M. B. Belleau (Mc Gill University, Canada).  
Au cours des vingt dernières années, des efforts et des sommes considérables furent consacrés à la recherche d'analgésiques puissants dépourvus de propriétés morphiniques. Malgré les résultats relativement décevants, la découverte de l'activité analgésique de certains antagonistes de la morphine constitue un apport positif à nos connaissances sur les relations activité-structure. Plus spécifiquement, la découverte de la « naloxone », un antagoniste pur, a conduit à la conception d'un rôle spécial au niveau du récepteur pour les substituants en position 14 du noyau morphinane. Il devint donc essentiel d'établir une nouvelle méthodologie économique et flexible permettant la synthèse de morphinanes substitués en position 14. Une stratégie antérieurement explorée apporta une solution idéale à ce problème. Ces travaux ont depuis donné naissance à plusieurs analgésiques non morphiniques dont deux, l'oxylorphan et le butorphanol furent retenus pour études cliniques. Tels, qu'espérés, ces nouveaux médicaments prototypes s'avèrent d'un intérêt considérable en clinique puisqu'ils semblent largement dépourvus des effets nocifs de la morphine. Du point de vue mécanisme d'action, des études récentes de cristallographie et d'effets isotopiques au deutérium ont démontré que l'orientation des électrons libres de l'azote des morphinanes jouent un rôle clé dans la liaison (qui peut être du type clastique) de la molécule avec le récepteur.

L'électrochimie des composés organiques : un bilan et quelques résultats récents,

par M. G. Cauquis (Département de recherche fondamentale du Centre d'Études Nucléaires et Université Scientifique et Médicale de Grenoble).

Depuis les années soixante, l'électrochimie des composés organiques a suscité un grand intérêt. En particulier, elle a éveillé bien des espoirs chez les spécialistes de la synthèse organique. Mais il faut reconnaître que si les réalisations sont relativement nombreuses au niveau du laboratoire, les transpositions à l'échelle industrielle sont actuellement beaucoup plus rares. L'auteur présentera d'abord une brève analyse de ce bilan qui, d'ailleurs, est peut-être remis en question par les perspectives énergétiques nouvelles.

Il sera montré ensuite que l'électrochimie organique ne doit pas être limitée aux seuls problèmes de la synthèse comme on a généralement trop tendance à le faire. En utilisant simultanément les concepts et les méthodes de la chimie organique et de l'électrochimie, on peut en effet aborder des domaines de recherche apparemment très différents les uns des autres ainsi que l'auteur tentera de le prouver en décrivant quelques travaux réalisés récemment dans son laboratoire.

Énolates lithiés en synthèse régiospécifique,  
par M. G. Stork (Columbia University, New York).

Les énolates lithiés dérivés de cétones asymétriques permettent l'alcoylation régiospécifique de ces cétones. La formation et l'utilisation de ces énolates ouvrent, en synthèse, de nouvelles directions qui ont tout d'abord été explorées avec les cétones cycliques. Ce n'est que récemment que les cétones acycliques, particulièrement les cétones méthyliques ont été étudiées. Nous passerons en revue ce processus de synthèse et certaines de ses applications.

Résumés des communications

1. *Transposition bis-homoallénylique,*  
par M. M. Santelli.

En cherchant à mettre en évidence une participation de l'enchaînement allénique à longue distance, nous avons observé que la solvolysé des tosylates  $\gamma$  alléniques secondaires conduit à des dérivés cyclopentaniques ou cyclohexaniques (transposition bis-homoallénylique).

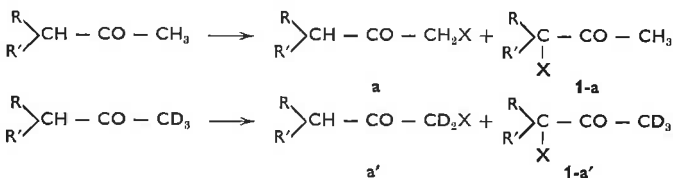
(S)  $\xrightarrow{\text{AcOH} - \text{AcONa}}$  (R) 53% 47%

La corrélation des configurations absolues des tosylates et des produits cyclisés démontre qu'au cours de l'acétylolyse la participation s'effectue avec inversion de configuration du carbone fonctionnel et rétention de la pureté optique. L'acétate  $\gamma$  allénique obtenu conjointement avec les produits cyclisés est partiellement racémisé, ce qui semblerait indiquer qu'une fraction de l'acétate provient de la réaction de participation. La présence de substituants méthyle placés sur l'enchaînement allénique a pour effet d'augmenter le taux de participation et d'accroître la constante de vitesse d'acétylolyse.

Après une discussion de ces résultats, on est amené à conclure que la transposition bis-homoallénylique est une addition électrophile d'un carbone déficient en électron sur un des doublets  $\pi$  du système allénique; l'orientation de l'addition paraissant gouvernée plutôt par des facteurs stériques que par des facteurs électroniques. (Université de Provence, Marseille).

2. Sur une méthode commode de mesure des effets isotopiques dans les réactions mettant en jeu l'énolisation des cétones, par MM. Y. Jazor, M. Gaudry et Mlle A. Marquet.

Il est aisé d'atteindre l'effet isotopique primaire dans les réactions mettant en jeu l'énolisation de cétones dissymétriques, sans mesurer des constantes de vitesses ou séparer des produits issus de réactions compétitives, en comparant l'orientation de la réaction sur le substrat hydrogéné et spécifiquement deutérié en  $\alpha$  ou  $\alpha'$



$$\frac{k_{\text{CH}_3}}{k_{\text{CD}_3}} = \left( \frac{a}{1-a} \right) \cdot \left( \frac{1-a'}{a'} \right)$$

L'utilité de cette méthode sera illustrée par deux exemples : détermination du stade lent de la réaction de Mannich, influence du solvant sur la structure de l'état de transition de l'énolisation au cours de l'halogénéation des cétones.

(Groupe de recherche C.N.R.S. n° 20, Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France, 75231 Paris Cedex 05).

3. Cycloadditions entre le dicyclopropyl-6,6-fulvène et le tétracyanoéthylène.

par MM. A. Cornélis et P. Laszlo.

Le dicyclopropyl-6,6-fulvène, selon certains calculs d'orbitales moléculaires (K. N. Houk, J. K. George and R. E. Duke Jr, *Tetrahedron*, 1974, 30, 523), présente la particularité d'une interversion entre les orbitales occupées de type  $b_1$  et  $a_2$ .

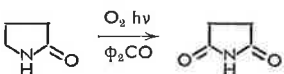
Afin d'examiner les conséquences pratiques de ce phénomène, nous avons étudié la réaction entre cet hydrocarbure et le tétracyanoéthylène. Nous avons constaté la formation d'un produit cinétique et d'un produit thermodynamique, le premier étant un intermédiaire pour la formation du second. Les structures de ces adduits, établies par voie spectrale, montrent qu'il s'agit d'adduits de type [2+2] et [6+2] respectivement. Ce dernier produit, en fait, a également subi une sigmatropie. Le caractère zwitterionique de ces cycloadditions sera discuté.

(Laboratoire de chimie organique physique, Université de Liège, Sart Tilman par 4000 Liège 1, Belgique).

4. Une nouvelle réaction d'oxydation photochimique d'amides et de lactames.

par MM. J. C. Gramain, R. Remuson et Y. Troin.

L'oxydation photochimique de la pyrrolidone-2 sensibilisée par la benzophénone conduit au succinimide :



Cette réaction appliquée à divers types de lactames et d'amides conduit généralement à un produit d'oxydation en  $\alpha$  de l'azote : imide, hydroperoxyde ou produit de dégradation. On propose un mécanisme qui rend compte de l'ensemble des produits isolés.

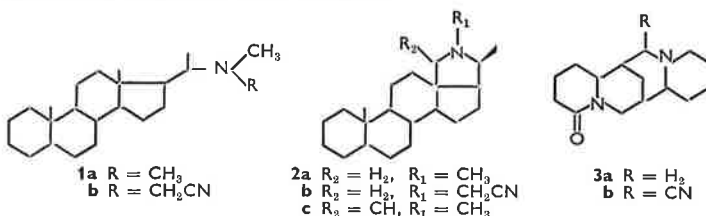
(Laboratoire de chimie et biochimie des substances naturelles, Université de Clermont, B.P. 45, 63170 Aubière).

5. Oxydation photosensibilisée d'amines tertiaires et d'alkaloïdes. Mise en évidence de la formation intermédiaire d'ions immoniums. Préparation photochimique d' $\alpha$ -amino-nitriles.

par Mmes F. Khuong-Huu, D. Herlem, MM. J. Santamaria et Y. Hubert-Brierre.

Des réactions d'oxydation de diverses amines tertiaires et d'alkaloïdes sensibilisées par les colorants (bleu de méthylène, éosine) sont étudiées. La formation intermédiaire d'un ion immonium est invoquée pour expliquer l'obtention des amines secondaires et de certains

produits de cyclisation et de dimérisation, à partir d'un transfert électronique entre le colorant à l'état excité et l'amine. La formation d'ions immoniums a pu être mise en évidence en effectuant les réactions d'oxydation photochimique en présence de KCN, réactif nucléophile; des  $\alpha$ -amino-nitriles sont ainsi obtenus à partir des amines tertiaires avec de bons rendements (60 à 80 %). Cette réaction a été appliquée à diverses amines aliphatiques 1a et hétérocycliques 2a et 3a. Elle constitue une méthode de fonctionnalisation des carbones les moins substitués, en  $\alpha$  d'un azote basique.

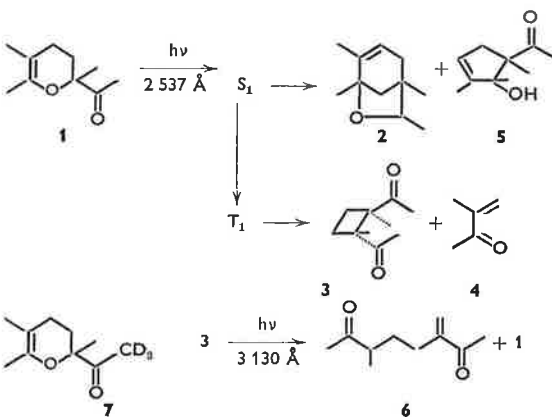


(Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S. 91190 Gif-sur-Yvette).

6. Réactivité des états singulet et triplet excités des acétyl-2 dihydro-2,3 4H pyranes.

par MM. P. Chaquin, B. Furth et J. Kossanyi.

En raison de l'intérêt synthétique potentiel des dihydro-2,3 4H pyranes, le comportement de l'acétyl-2 triméthyl-2,5,6 dihydro-2,3 4H pyranne sous lumière ultraviolette a été étudié en détail.



Le mécanisme de formation des divers produits sera discuté à l'aide des différentes mesures spectroscopiques et quantiques d'une part et de la molécule deutériée 7 d'autre part.

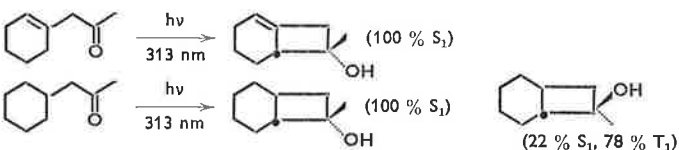
La photosélectivité des produits formés à partir des états excités singulet et triplet, permet des applications intéressantes pour la synthèse de composés naturels.

(Laboratoire de chimie organique structurale, Université de Paris VI, Bâtiment F, 4, place Jussieu, 75230 Paris, Cedex 05).

7. Photochimie des composés carbonyles. Participation des états excités singulet et triplet dans la formation préférentielle de cyclobutanols.

par MM. B. Furth et J. Kossanyi.

La formation de cyclobutanols dans la photochimie des cétones aliphatiques se fait en général avec des rendements quantiques beaucoup plus faibles que la réaction de  $\beta$ -élimination (Norrish II). Les facteurs stéréoelectroniques qui favorisent cette réaction seront discutés ainsi que les intermédiaires réactionnels mis en jeu.



La mesure des temps de vie de l'état singulet et des rendements quantiques de fluorescence montrent l'importance des processus de désactivation non radiatifs dus à la présence des protons en  $\gamma$  du carbonyle. Un parallèle sera fait avec la réactivité photochimique des cyclohexanones  $\alpha$ -substituées et des  $\epsilon$ -dicétones.

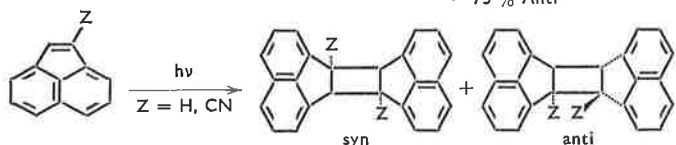
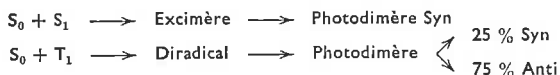
(Laboratoire de chimie organique structurale, Université de Paris VI, Bâtiment F, 4, place Jussieu, 75230 Paris, Cedex 05).

8. Étude du mécanisme de la photodimérisation de l'acénaphthylène et du cyano-1 acénaphthylène.

par MM. A. Castellán, H. Bouas-Laurent, G. Dumartin et R. Lapouyade.

Les études de plusieurs auteurs, notamment de Cowan et Drisko, permettent de proposer le mécanisme schématisé suivant pour la

photodimérisation de l'acénaphthylène :



Par la détermination de la constante de Stern-Volmer de fluorescence, compte tenu de la détermination du rendement quantique de dimérisation en fonction de la concentration, nous avons pu prouver que le premier état singulet excité de l'acénaphthylène conduit uniquement au dimère syn. De plus, comme la constante d'autodésactivation de la fluorescence ( $k_2 = 2,6 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) est faible par rapport à celle des hydrocarbures aromatiques à excimères stables, il semble que l'excimère présumé de l'acénaphthylène soit fortement dissocié ce qui expliquerait le faible rendement quantique de dimérisation. Par ailleurs, nous avons montré, par irradiation directe et photosensibilisation du triplet, que, pour le cyano-1 acénaphthylène, les états  $S_1$  et  $T_1$  conduisent respectivement et exclusivement aux dimères syn et anti. Un mécanisme, plus complexe, sera proposé pour la photodimérisation du cyano-1 acénaphthylène.

(Laboratoire de chimie organique et Laboratoire des composés organiques du silicium et de l'étain, associé au C.N.R.S., 351, Cours de la Libération, 33405 Talence).

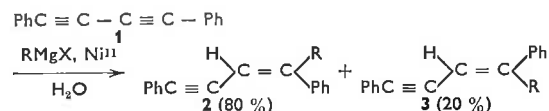
9. Étude par C.I.D.N.P. de réactions photochimiques de l'acridine avec divers solvants hydrogénés, par MM. G. Vermeersch\*, N. Febvay\*, S. Caplain\*\* et A. Lablache-Combier\*\*.

L'application des techniques de C.I.D.N.P. à l'étude des réactions de photoréduction et de photosubstitution de l'acridine par divers solvants SH : alcools (méthanol, éthanol, isopropanol, alcool benzylique) et divers éthers (éther, T.H.F., dioxanne), permet de confirmer que ces réactions sont en partie radicalaires et que l'intermédiaire central de la réaction radicalaire est le couple de radicaux : radical acridinyl-radical  $S^0$ .

(\* Laboratoire de physique de l'U.E.R. de Pharmacie de l'Université du Droit et de la Santé de Lille et \*\* Laboratoire de chimie organique physique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille).

10. Addition de réactifs de Grignard au diphénylbutadiyne catalysée par des complexes du nickel, par Mme P. Battioni et M. P. Cadiot.

Les organomagnésiens, en présence de complexes de nickel (II), s'additionnent au diphénylbutadiyne et conduisent, après hydrolyse, à la formation d'énynes.

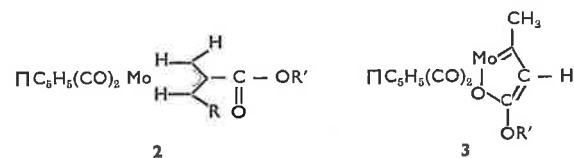


L'influence de certains facteurs (nature du catalyseur, réactif de Grignard, etc...) sur le cours de la réaction sera discutée. (Laboratoire de recherches de chimie organique, E.R.A. 390, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05).

11. Action de quelques réactifs nucléophiles sur des complexes  $\sigma$ -propargyliques du molybdène, par Mme J. Collin, M. C. Charrier, Mme M. Savignac, Mlle P. Lambert et M. P. Cadiot.

Les complexes  $\sigma$ -propargyliques 1 du molybdène peuvent être « carbonylés » en présence de réactifs nucléophiles tels que les alcools, les thiols... 1  $\text{II} \text{C}_6\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{LCH}_2 - \text{C} \equiv \text{CR}$  (L = CO, PPh<sub>3</sub>, P(OPh)<sub>3</sub>).

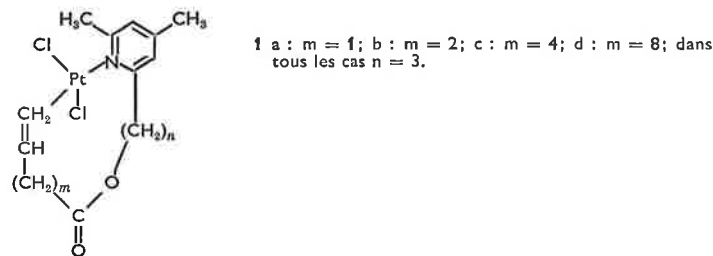
Avec les composés tricarbonylés 1, la réaction dépend de la substitution sur le carbone terminal de la chaîne propargylique et du nucléophile. Elle conduit soit à un complexe II allylique alkoxy-carbonylé ou alkyl thiocarbonylé du type 2, soit à un complexe carbénoïde 3



L'introduction d'un ligand phosphine ou phosphite stabilise les complexes II propargyliques 1. Ces derniers réagissent avec des réactifs suffisamment nucléophiles pour donner les complexes II allyliques correspondants.

(Laboratoire de recherches de chimie organique, E.R.A. 390, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05).

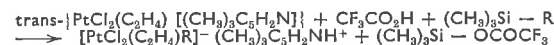
12. Complexes plans-carrés de platine (II) porteurs de macroligands bidentés en positions trans, par MM. J. C. Chottard, E. Mulliez, J. P. Girault et D. Mansuy. Nous avons étudié la préparation des complexes 1 suivants :



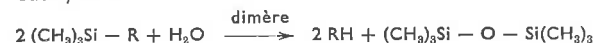
par action sur une solution aqueuse de sel de Zeise  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_6\text{H}_4)]^- \text{K}^+$  du ligand libre  $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\{2-[4,6(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_2\text{N}]\text{II}\}$ , en solution diluée dans le chloroforme. Les complexes I obtenus sont stables à l'état cristallin ou en solution diluée. Les preuves de la structure trans attribuée à ces complexes I ainsi que leur mécanisme de formation seront présentés et discutés. (Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05).

13. Coupure de liaisons Si — C par des complexes du platine (II), par MM. D. Mansuy, J. C. Chottard et J. F. Bartoli.

Nous avons montré qu'il est possible de couper les liaisons  $\text{Me}_3\text{Si} - \text{R}$  (R = alkyl ou aryl) de façon stœchiométrique par le complexe trans- $[\text{PtCl}_2(\text{éthylène})(\text{collidine})]$  en présence d'acide trifluoroacétique dans le chloroforme :



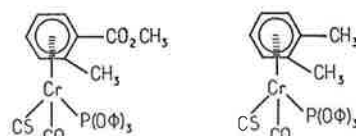
Nous avons appliqué ces résultats à la réalisation de l'hydrolyse des mêmes silanes en utilisant le complexe  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  comme catalyseur :



Cette réaction dépend beaucoup de la nature du solvant. Les mécanismes de ces deux réactions seront analysés dans le but de choisir un système catalytique efficace. (Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05).

14. Activité optique liée à une chiralité centrée sur un atome de chrome ( $\text{Cr}^0$ ), par MM. G. Simonneaux, A. Meyer et G. Jaouen.

L'étude de complexes organométalliques optiquement actifs présentant un centre d'asymétrie sur un atome de chrome a été abordée. Les principales exigences sont d'obtenir une molécule non seulement suffisamment stable en solution, mais encore aux liaisons suffisamment fortes pour éviter toute racémisation. C'est ainsi que nous avons préparé et séparé les deux diastéréoisomères actifs 1 et 2.



La réduction de la fonction ester supprime la chiralité planaire et conduit au composé 3 énantiomériquement stable. Cette réaction permet d'accéder au premier complexe actif ayant une chiralité centrée sur un atome de chrome. Ce type de molécules devrait se prêter à de nombreuses applications, notamment en catalyse homogène. (Laboratoire de chimie des organométalliques, E.R.A. n° 477, Université de Rennes, 35031 Rennes Cedex).

15. Sur l'ouverture et la réduction d'un époxyde par un magnésien non solvato : le di-s-butylmagnésium, par MM. G. Boireau et J. L. Namy.

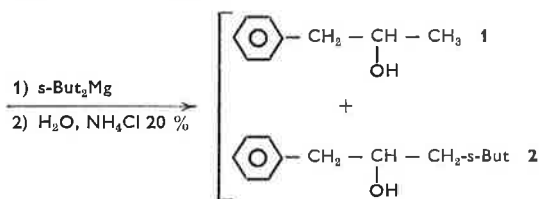
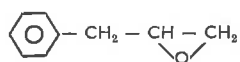
Le di-s-butylmagnésium est obtenu en solution dans les hydrocarbures et en absence d'éthers par la réaction d'échange suivante :



LiCl, insoluble dans les hydrocarbures, est facilement éliminé. La réaction du di-s-butylmagnésium vis-à-vis du phényl-1 époxy-2,3 propane est étudiée. L'évolution de la réaction dépend du rapport des réactifs et du solvant utilisé. Dans le pentane, pour un rapport  $\frac{\text{s-But}_2\text{Mg}}{\text{époxyde}} = 2$  la réaction est quantitative au bout d'une heure à 0 °C; les alcools 1 et 2 sont obtenus dans les proportions :  $\frac{\text{Rt } 2}{\text{Rt } 1} = 1,28$ . Pour un rapport



$\frac{s\text{-But}_2\text{Mg}}{\text{époxyde}} = 0,25$  dans les mêmes conditions, la réaction n'a pas lieu et on retrouve après hydrolyse en totalité l'époxyde inattaqué. Dans le diéthyléther pour un rapport  $\frac{s\text{-But}_2\text{Mg}}{\text{époxyde}} = 2$  pendant 1 h à 0 °C, la réaction n'a pas lieu.



Nous montrons que l'alcool 1 provient d'une réduction directe de l'époxyde par le di-s-butylmagnésium.

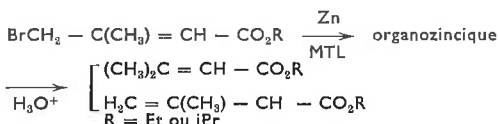
Une telle réduction, qui n'avait encore jamais été observée avec les organozinciens, était cependant déjà connue dans le cas des organoaluminiques.

Une interprétation des résultats est proposée.

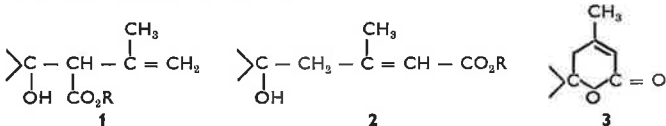
(Laboratoire de chimie organométallique, Bâtiment 411, Orsay).

16. Préparation et réactivité des organozinciques issus des  $\gamma$ -bromo sénécoiates d'éthyle et d'isopropyle, par MM. R. Couffignal et M. Gaudemar.

Les organozinciques issus des  $\gamma$ -bromo sénécoiates d'éthyle ou d'isopropyle, donnent, après hydrolyse, un mélange d'esters dans lequel la proportion de l'isomère non conjugué est largement prépondérante :

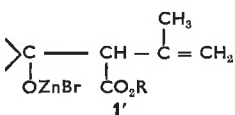


La condensation en une étape, à 0° et au sein du méthylal ou du tétrahydrofurane, des dérivés carbonylés avec les  $\gamma$ -bromo sénécoiates d'alcoyles en présence de zinc, conduit, tous traitements terminés, aux trois composés suivants :



Le produit 1, résultat cinétique de la réaction, est isolé par distillation. Il est généralement accompagné d'une seconde fraction qui est un mélange de 2 et 3.

Le chauffage prolongé de l'alcoolate 1'



permet, dans quelques cas particuliers, d'orienter la condensation vers la formation unique de la lactone 3, preuve de la réversibilité de la réaction et de son évolution vers le produit le plus stable thermodynamiquement.

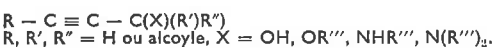
D'autre part, ces condensations peuvent être menées en deux étapes : obtention préalable de l'organozincique, puis condensation avec un dérivé carbonylé. Les résultats finaux sont comparables à ceux d'une réaction en un temps, ce qui suggère, entre autres, une lactonisation quasi instantanée d'une fraction de l'hydroxyester 2.

(Faculté des Sciences Mathématiques, Physiques et Naturelles, Campus Universitaire, Tunis et Université de Paris VI, Laboratoire de synthèse organométallique, 11, quai Saint-Bernard, Bâtiment F, 75230 Paris).

17. Réaction d'addition d'organozinciques fonctionnels sur les composés acétyléniques,

par Mlle M. T. Bertrand, M. G. Courtois et Mme L. Miginiac.

Les zinciques des bromo-malonate et méthylbromomalonate d'éthyle, préparés au sein du méthylal, s'additionnent sur la triple liaison des composés :



Les caractères généraux de cette réaction sont étudiés.

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

18. Régiosélectivité observée lors de l'addition d'organo-cuivreux R — Cu sur des composés acétyléniques vrais portant par ailleurs un groupe fonctionnel,

par MM. J. Normant, M. A. Alexakis, G. Cahiez et J. Villieras.

La syn-addition de R — Cu sur des composés acétyléniques

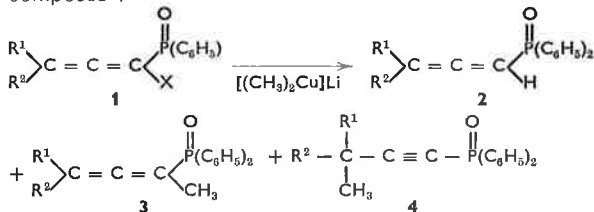


présente une régiosélectivité très variable selon l'éloignement de la fonction Z (n = 0, 1, 2, 3) et selon sa nature. On discutera de l'influence des solvants et de l'encombrement stérique sur le sens de l'addition, ainsi que de l'emploi en synthèse des vinyl-cuivres fonctionnels obtenus (iodation, carbonatation, alkylation, oxydation).

(Laboratoire de chimie des organoéléments, Tour 44-45, 2° étage, 4, place Jussieu, 75005 Paris).

19. Réaction des oxydes de diphenyl (halogéno-1 propadiényl-1,2) phosphines avec le diméthyl cuprate de lithium,

par M. J. Berlan, Mlle M. L. Capmau et M. W. Chodkiewicz. La réaction des oxydes de diphenyl (halogéno-1 propadiényl-1,2) phosphines 1 avec le diméthyl cuprate de lithium conduit à trois composés :

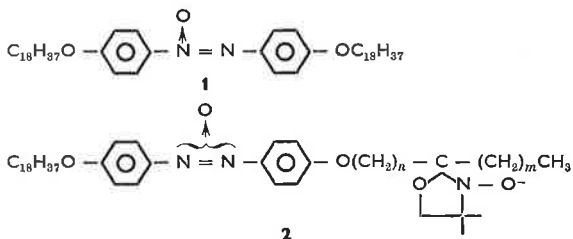


La composition du mélange obtenu dépend de la nature de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et X, de la température de réaction et de la quantité de cuprate engagée. (Laboratoire de recherches de chimie organique, E.R.A. 390, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05).

20. Un modèle simple de bicouche membranaire : un cristal liquide smectique B,

par Mlle M. Dvolaitzky, Mme C. Taupin et M. F. Poldy.

L'étude par R.P.E. de l'état des chaînes paraffiniques dans la phase smectique B d'un p,p'-dioctadécylazoxybenzène 1 est possible grâce à des sondes paramagnétiques de structure aussi proche que possible du cristal liquide. On décrira la synthèse des « marqueurs de spin » utilisés 2 où un substituant octadécyl est remplacé par une chaîne « marquée » spécifiquement sur une position donnée par un groupement  $\alpha,\alpha'$ -diméthylloxazolidino-N-oxyle.



A l'aide de ces sondes, on montre que dans la phase smectique B de 1, les chaînes sont mobiles. Cette étude a permis également l'obtention de radicaux libres présentant des mésophases stables.

(Groupe de recherche C.N.R.S. n° 20, Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France, 75231 Paris Cedex 05).

21. Sultones bicycliques : synthèse et réactivité,

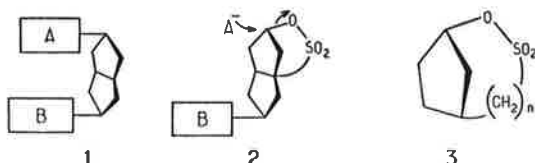
par MM. J. F. Pilichowski et J. Lhomme.

La géométrie particulière du bicyclo[3.3.0]octane, devrait permettre de réaliser un empilement parfait de deux molécules aromatiques A et B 1. C'est un squelette commode pour étudier des interactions moléculaires diverses entre ces entités et pour mimer un certain nombre de processus biologiques.

Le problème synthétique réside au niveau de l'introduction de substituants variés, dans la géométrie désirée.

L'emploi de réactions de substitutions nucléophiles utilisant un groupe partant interne, pourrait permettre de résoudre ce problème 2.

Nous décrirons la synthèse de deux sultones (n = 1,2) sur le squelette simplifié du cyclopentane 3 et étudierons leur comportement lors de réactions d'ouverture par des nucléophiles variés.



(Chimie des Substances Naturelles, Clermont-Ferrand).

22. Inhibition par le substrat dans la mutarotation du tétraméthyl-glucose.

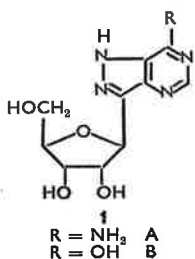
par MM. A. Kergomard, Le Quang Xang et M. F. Renard.

Nous étudions la mutarotation, dans le benzène, du tétraméthyl-2,3,4,6 d-glucopyranose (TMG) catalysée par l'acide dibutyl-phosphinique. La loi expérimentale du pseudo premier ordre est  $v = k_{em}(\text{TMG})$  où (TMG) est la concentration initiale.  $k_{em}$  est fonction de la concentration en catalyseur et varie également en fonction de (TMG). La courbe  $1/v$  en fonction de  $1/(\text{TMG})$  présente un minimum, elle est très analogue aux courbes décrites en catalyse enzymatique dans le cas d'une inhibition de l'enzyme catalyseur par excès de substrat. Il s'y ajoute dans le cas considéré une dimérisation importante de l'acide catalyseur.

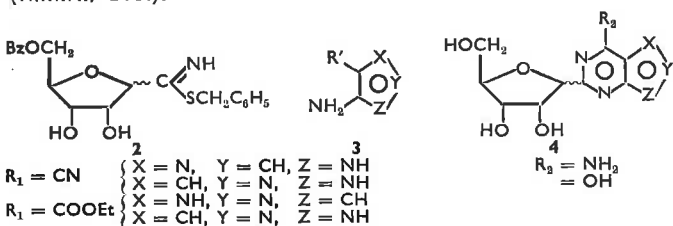
On a déterminé les diverses constantes de réaction à plusieurs températures. L'analogie avec la catalyse enzymatique s'explique par une agglutination des espèces polaires dans le benzène correspondant à la formation des complexes enzyme-substrat en milieu aqueux. (Laboratoire de chimie organique biologique, B.P. 45, 63170 Aubière).

23. Synthèse de C-nucléosides. Pyrazolo-pyrimidines substituées en position 2 par un ribose.

par M. Huynh-Dinh T., Mmes A. Kolb, C. Gouyette et M. J. Igoien. Une synthèse permettant d'obtenir en une étape des C-nucléosides analogues aux antibiotiques cytotoxiques formycines 1 est décrite.



Les cyclisations du chlorhydrate de benzyl (O-benzoyl-5' D-ribofuranosyl)-thioformimidate 2 avec différents amino-hétérocycles 3 fonctionnalisés en ortho par un groupement cyano ou carbéthoxy, donnent après enlèvement du groupement protecteur, les pyrimidines condensées 4. La structure de ces produits et leur configuration anomérique est déterminée par les méthodes spectroscopiques (R.M.N., D.C.).



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

24. Préparation par synthèse directe et étude conformationnelle des anomères  $\alpha$  et  $\beta$  du (désoxy-2-D-érythro-pentofuranosyl)-1-méthyl-6-uracile.

par M. J. Cadet.

La préparation des deux anomères  $\alpha$  et  $\beta$  du (désoxy-2-D-érythro-pentofuranosyl)-1-méthyl-6-uracile selon une adaptation de la méthode de Niedballa et Vorbrüggen constitue le premier exemple de N-1 glycosylation du méthyl-6-uracile. La condensation du tri-O-acétoxy-1,3,5-désoxy-2-D-érythro-pentofuranose avec la triméthylsilyloxy-2,4-thymine dans l'acétate d'éthyle en présence de pentachlorure d'antimoine engendre après méthanolyse alcaline la méthyl-6-désoxy-2'-uridine (Rd = 18%) et le (désoxy-2- $\alpha$ -D-érythro-pentofuranosyl)-1-méthyl-6-uracile (Rd = 17%). Les deux formes anomères  $\alpha$  et  $\beta$  du (désoxy-2-D-érythro-pentofuranosyl)-3-méthyl-6-uracile sont obtenus avec un bon rendement (17% chacune) après séparation préparative sur couche mince de silice. L'identification des N-1 nucléosides repose sur la comparaison de leurs propriétés physique, spectroscopiques (U.V., I.R., R.M.N., D.C.) et chromatographiques avec celles des produits témoins.

L'examen du spectre de R.M.N. à 250 MHz de la méthyl-6-désoxy-2'-uridine enregistré dans  $\text{D}_2\text{O}$  laisse apparaître de nombreuses différences avec celui de la thymidine. Le proton anomère résonne sous forme d'un « quadruplet » alors qu'il est généralement admis que le signal de résonance de H-1' de désoxy-2'- $\beta$ -érythro-pentofuranosides pyrimidiques présente l'aspect d'un « pseudo-triplet ». On observe, en accord avec les résultats similaires obtenus avec la méthyl-6-uridine qui adopte une conformation syn préférentielle dans  $\text{D}_2\text{O}$ , un déplacement de H-2' et à un degré moindre de H-3' et H-5', H-5'' vers les champs faibles. On note aussi un léger blindage de H-1' et H-4'. Des constatations identiques ont été effectuées avec le (désoxy-2- $\beta$ -D-érythro-pentofuranosyl)-3-méthyl-6-uracile et l'acide (désoxy-2- $\beta$ -D-érythro-pentofuranosyl)-1-hydroxy-5-

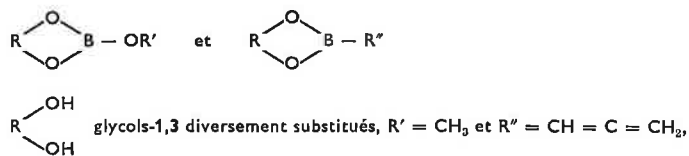
méthyl-5 barbiturique qui possèdent obligatoirement une fonction carbonyle en position syn.

(Laboratoire de radiobiologie, Département de recherche fondamentale, C.E.A./C.E.N.G., B.P. 85, Centre de Tri, 38041 Grenoble Cedex).

25. Borates et boronates cycliques : mise en évidence d'un équilibre conformationnel.

par M. A. Pontier, Mlle J. Soulié et M. P. Cadiot.

L'étude par résonance magnétique nucléaire de borates et boronates cycliques du type :

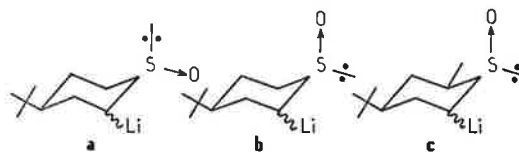


$\text{C}_2\text{H}_5$  a permis de mettre en évidence un équilibre conformationnel entre deux formes chaises ou entre deux formes « twist ». Les variations d'énergie libre et les calculs théoriques de ces molécules ont été effectués afin de trancher entre ces deux hypothèses.

(Laboratoire de recherches de chimie organique, E.R.A. 390, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05).

26. Étude stéréochimique, par R.M.N., de sulfoxydes  $\alpha$ -lithiés par M. R. Lett et Mlle A. Marquet.

Dans le cadre général d'une étude de la stéréochimie des substitutions électrophiles en  $\alpha$  du groupe sulfinyle, nous avons examiné directement par R.M.N. les espèces lithiées a, b et c en solution :



Les spectres de R.M.N. ont été enregistrés à 100 MHz et 250 MHz \*. Leur structure fine permet de déterminer les couplages et de discuter les configurations des dérivés lithiés.

Les variations observées avec la température et le solvant sont attribuées à l'influence de la solvatation et (ou) de la nature polymère du sulfoxyde  $\alpha$ -lithié plutôt qu'à un équilibre conformationnel du carbanion.

Les résultats de R.M.N. seront discutés en relation avec la stéréosélectivité de la méthylation.

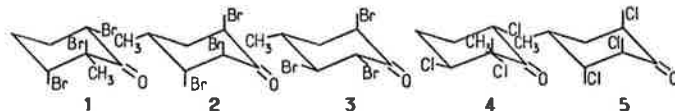
\* Ces spectres ont été réalisés dans le laboratoire du Professeur P. Servoz-Gabin (C.E.N. Grenoble), avec l'aide de MM. A. Rousseau et H. Reutenauer que nous remercions vivement.

(Groupe de recherche C.N.R.S. n° 20, Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France, 75231 Paris Cedex 05).

27. Effet conformationnel stéréoelectronique d'un halogène en position 3 dans les trihalogéno-2,3,6 cyclohexanones.

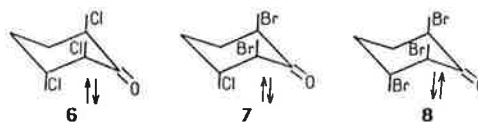
par Mme M. F. Grenier-Loustalot\*, MM. F. Metras\* et J. Petriassans\*\*.

L'halogénéation des méthyl-2 ou -4 cyclohexène-2 ones-1 nous a permis d'isoler les dérivés 1 à 5 que l'on peut considérer comme des modèles bloqués de trihalogéno-2,3,6 cyclohexanones.

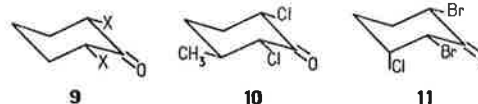


Les paramètres spectroscopiques (U.V., I.R., R.M.N.) déterminés pour le groupe CHX en  $\beta$  du carbonyle ont permis l'étude conformationnelle des trihalogéno cyclohexanones 6, 7, 8.

Dans un solvant peu polaire tel que  $\text{CCl}_4$ , ces molécules existent sous deux formes, l'isomère triaxial pouvant devenir prépondérant : 6 (50%), 7 (70%), 8 (80%).



Ces résultats surprenants sont interprétés en comparant les données structurales caractéristiques des molécules 6, 7, 8, à celles des dérivés 9, 10, 11.



On conclut à un effet conformationnel nouveau : l'effet stéréo-électronique d'un halogène en  $\beta$  du carbonyle dans les trihalogéno-2,3,6 cyclohexanones.

(\* Laboratoire de chimie organique physique, I.U.R.S., avenue Philippon, 64016 Pau et \*\* Laboratoire de chimie physique, Université de Montpellier I, place E.-Bataillon, 34060 Montpellier).

28. Temps de relaxations longitudinaux des protons : un nouvel outil pour la chimie organique structurale, par MM. L. Pizzala, J.-P. Zahra et G. Pouzard.

L'utilisation de l'effet Overhauser nucléaire entre protons dans la détermination des géométries moléculaires est connue pour les difficultés de mise en œuvre et d'interprétation qu'elle implique avec les systèmes à plus de trois noyaux. La détermination des temps de relaxations longitudinaux permet d'obtenir plus aisément les mêmes renseignements structuraux dans une expérience unique. Nous montrons l'intérêt de cette technique pour des identifications de signaux dans la série du bicyclo[4.1.0]heptane.

(Laboratoire de chimie organique structurale et de stéréochimie, associés au C.N.R.S. n° 109, Université de Provence et Université d'Aix-Marseille 3, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4).

29. Interactions gauches et hétérogénéités conformationnelles des *t*-butyl-3 X-4 Y-1 cyclohexènes (étude R.M.N. de molécules deutériées; X = COOCH<sub>3</sub> et CN; Y = H, OCOCH<sub>3</sub>), par MM. J.-P. Aycard, R. Lafrance et H. Bodot.

D'après les valeurs des constantes de couplage vicinales <sup>3</sup>J et à longues distances <sup>4</sup>J entre les protons des carbones 1 à 5 de ces molécules, il est montré que, pour certains isomères, le groupement *t*-butyle n'assure pas le blocage conformationnel attendu. Le phénomène est particulièrement marqué lorsque ce groupement est en interaction gauche avec un substituant cyano vicinal *trans*.

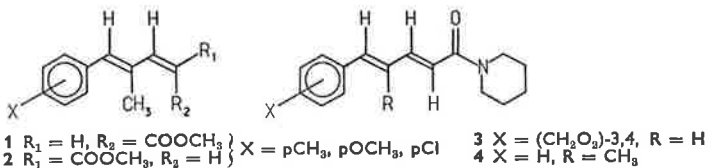
(Laboratoire de chimie organique structurale, associé au C.N.R.S. n° 109, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4).

30. a) Application des déplacements paramagnétiques induits par Pr(fod)<sub>3</sub> à l'étude conformationnelle des esters méthyliques des acides méthyl-4 phényl-5 pentadiène-2 *cis*, 4 *trans* oïques, et -2 *trans*, 4 *trans* oïques.

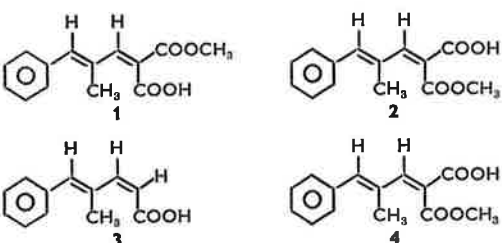
b) Induction de déplacements paramagnétiques dans le spectre de R.M.N. de composés acides par le chlorure de praséodyme, en milieu polaire : application à la détermination de structure de deux acides-esters isomères Z et E,

par Mlle S. Rebuffat, MM. D. Davoust, M. Giraud et D. Molho. a. Au cours d'une étude portant sur les acides méthyl-5 pentadiène-2 *cis*, 4 *trans* oïques et -2 *trans*, 4 *trans* oïques, Giraud a interprété les différences observées entre les caractéristiques physico-chimiques des deux isomères comme résultant de l'existence, dans le seul isomère *cis*, d'une inhibition stérique de la résonance (M. Giraud, Thèse Doct. es Sci. Phys., mai 1971, Paris VI, à paraître).

L'interprétation des déplacements des signaux R.M.N. induits par Pr(fod)<sub>3</sub> pour une série de 3 esters méthyliques des acides précédents (1 et 2) et pour le composé 4, ainsi que la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par Wenkert (E. Wenkert, D. W. Cochran, E. W. Hagaman, O. B. Lewis et F. M. Schell, J. amer. chem. Soc., 1971, 93, 6271) sur la pipérine 3, nous ont permis de préciser la conformation préférentielle de chacun des deux isomères. Une étude en fonction de la température et la corrélation avec les autres données physico-chimiques (*p*K<sub>a</sub>, U.V. et I.R.) montrent que l'examen des déplacements paramagnétiques induits par l'association avec le chélate conduit à une bonne représentation de la conformation privilégiée des molécules à l'état libre.



b. Les déplacements paramagnétiques induits dans le spectre de R.M.N. de deux acides-esters isomères 1 et 2 par un sel de lanthanide, le chlorure de praséodyme, ont permis d'élucider la structure de ces deux isomères géométriques.



L'examen des déplacements induits ayant montré l'intervention prépondérante d'une interaction de pseudocontact (J. Reuben et D. Fiat, J. chem. Phys., 1969, 51, 4909), les formules ont pu être

attribuées aux deux composés isomères en rapprochant les phénomènes observés de ceux obtenus sur deux monoacides de stéréochimie connue 3 et 4.

Ces résultats étant en accord avec les autres données physico-chimiques (*p*K<sub>a</sub>, I.R.), l'utilisation du chlorure de praséodyme pour induire des déplacements paramagnétiques dans le spectre de R.M.N. de composés carboxyliques peut être considérée comme une bonne méthode d'approche de leur stéréochimie.

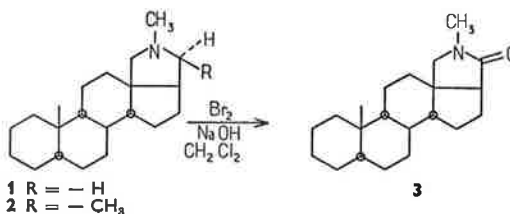
(Laboratoire de chimie appliquée aux corps organisés du Muséum National d'Histoire Naturelle, 63, rue Buffon, 75005 Paris).

31. Oxydation des amines tertiaires hétérocycliques par le brome en milieu alcalin, par MM. A. Picot et X. Lusinchi.

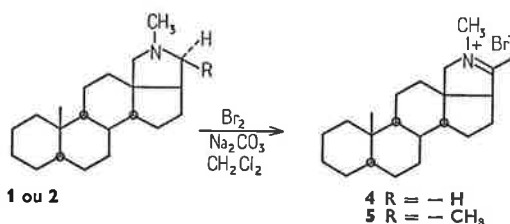
Les amines tertiaires hétérocycliques possédant des hydrogènes en  $\alpha$  sont oxydées en lactames en milieu chlorure de méthylène par le brome en présence d'un excès de soude.

Dans la série de la conanine, 1 (R = — H) traité par 2 moles de brome fournit quantitativement et sélectivement le 20 lactame 3.

La conanine 2 (R = — CH<sub>3</sub>) nécessite 4 moles de brome et conduit au 20 lactame (80 %) 3.



En milieu anhydre et en présence de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solide, avec 1 mole de brome, 1 conduit quantitativement au sel d'immonium stable 4. De même la conanine 2 fournit 5.



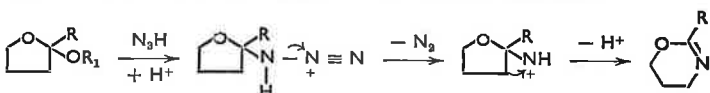
Ces réactions ont été appliquées à d'autres séries non stéroïdiques (N-méthyl-pyrrolidine, nicotine...).

Ces réactions seront comparées dans la série de la conanine 2 à celles obtenues en présence de chlore ou d'iode en milieu alcalin.

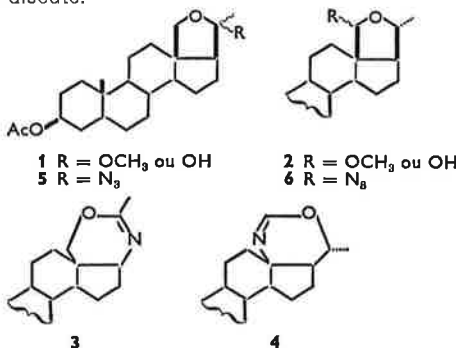
(Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91190 Gif-sur-Yvette).

32. Nouvelle voie d'accès aux 4 H dihydro-5,6 oxazine-1,3, par MM. C. Monneret, P. Choay et Q. Khuong-Huu.

Il est décrit une nouvelle voie d'accès aux 4 H dihydro-5,6 oxazine-1,3 par insertion d'azote dans un hétérocycle oxygéné, hémiacétalique (R<sub>1</sub> = H) ou acétalique (R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>) selon le schéma :



Ainsi les acétals ou hémiacétals stéroïdiques 1 et 2 conduisent respectivement, en présence de N<sub>3</sub>H/BF<sub>3</sub> — Et<sub>2</sub>O aux dihydrooxazines 3 et 4, dont les structures sont confirmées par les données spectrales et par corrélations chimiques. Les azides intermédiaires 5 et 6 ont pu être isolés lorsque la réaction est effectuée en présence d'un acide de Lewis faible comme B(OH)<sub>3</sub>. Le mécanisme de la réaction est discuté.

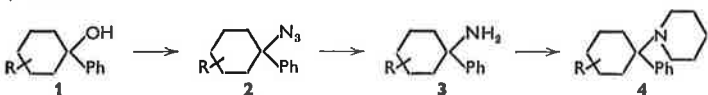


(Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91190 Gif-sur Yvette).

33. Nouvelle voie d'accès aux dérivés des phényl-1 cyclohexyl amines substituées,

par MM. P. Geneste, P. Herrmann, J. M. Kamenka et A. Pons.

L'action de l'acide azohydrique sur les phényl-1 cyclohexanols 1 conduit au mélange des azides correspondants *cis* et *trans* 2. La réduction de ces produits par  $\text{LiAlH}_4$  permet d'obtenir les amines primaires 3 qui sont alors cyclisées en pipéridine par action du dibromo-1,5 pentane.



En série tertibutyl-4 cyclohexanique, cette méthode nous a permis d'accéder aux isomères de 4 dans des proportions *cis/trans* = 56/44 (phényle par rapport au *t*-butyle) avec un rendement global supérieur à 40% alors que la réaction de Bruylants sur les  $\alpha$ -aminonitrile conduit exclusivement au composé 4 *trans* et que la réaction de Ritter sur 1 conduit, avec un rendement global inférieur à 5%, à un mélange *cis/trans* = 35/65.

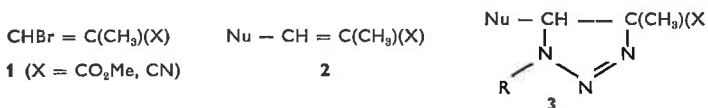
Cette nouvelle synthèse permet donc d'obtenir préférentiellement et avec des rendements bien supérieurs les isomères formés mineuremment par les autres voies de synthèse connues. Nous l'avons appliquée à différentes séries cyclohexaniques.

(Laboratoire de chimie organique physique appliquée, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue Ecole-Normale, 34075 Montpellier Cedex).

34. Substitution nucléophile en série méthacrylique. Activité dipolarophile des énamines et éthers obtenus, vis-à-vis des azides; essai d'interprétation théorique,

par MM. F. Texier\*, J. Bourgois\* et F. Tonnard\*\*.

La substitution nucléophile directe de l'halogène des composés 1 par divers nucléophiles NuH, conduit aux énamines et éthers vinyliques 2, dont la stéréochimie est déterminée à l'aide de la R.M.N.



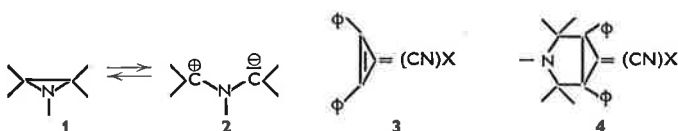
L'activité dipolarophile des composés 2 vis-à-vis des azides organiques est comparée. Elle est discutée à l'aide de calculs théoriques effectués selon la méthode I.N.D.O. et en utilisant la théorie de la réactivité chimique basée sur la symétrie des orbitales.

En outre la décomposition thermique et photochimique des triazolines 3 obtenues est décrite, montrant les diverses possibilités de rupture du cycle suivant la nature de R, de X et du mode de dégradation. (\* Laboratoire de synthèse organique, Département de chimie, Faculté des Sciences de l'Université d'Oran, Algérie et \*\* Groupe de recherches de physicochimie structurale, U.E.R. S.P.M., Université de Rennes 1)

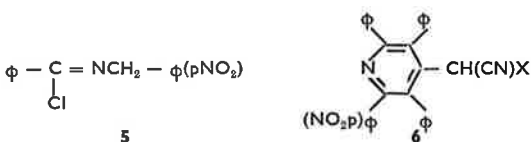
35. Réactions de méthylènes cyclopropènes avec les ylures d'azométhane et les ylures de nitrile. Synthèse de quelques hétérocycles,

par MM. L. Toupet et R. Carrié.

L'addition d'ylures d'azométhane 2 résultant de l'ouverture thermique d'aziridines 1 s'effectue sur la double liaison cyclique de divers méthylènes cyclopropènes 3



(notamment avec X =  $\phi$  ou CN) et conduit à des composés bicycliques 4 qui sont susceptibles de réarrangements. Les mêmes méthylènes cyclopropènes réagissent avec 5 en présence de triéthylamine. L'addition de l'ylure de nitrile formé *in situ* s'effectue sur la double liaison cyclique et le produit d'addition primaire est isolé dans certains cas. L'évolution thermique de ce dernier conduit aux pyridines 6. La diphenylcyclopropénone conduit à l'hydroxy-4 pyridine correspondante.



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

36. Cyclisation de mono- et ditosylates de diols-1,5 en milieu H.M.P.T.; application à la préparation de tétrahydropyranes,

par MM. P. Picard, D. Leclercq, J.-P. Bats et J. Moulines.

On montre que, par simple chauffage dans l'H.M.P.T. sec ou aqueux, les monotosylates de diols-1,5 primaires-secondaires ou primaires-tertiaires et les ditosylates de diols-1,5 biprimaires conduisent aux tétrahydropyranes. Par rapport aux autres méthodes d'obtention de ces éthers cycliques à partir des diols, celle que nous proposons

présente plusieurs avantages, notamment : rendements élevés (au moins 75% depuis le diol), pureté des éthers obtenus (absence de produits insaturés, de produits transposés, ...), rétention de la configuration du carbone porteur de l'hydroxyle seconde ou tertiaire, conditions opératoires relativement douces. Elle est en outre applicable, sous certaines réserves, à la synthèse d'autres hétérocycles oxygénés, en particulier des oxétanes.

(Laboratoire de chimie appliquée, Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence).

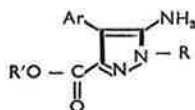
37. Réactions entre  $\beta$ -céto nitriles et dérivés de l'hydrazine. Synthèse générale et mécanisme des réactions,

par Mme C. Ruppert, MM. A. Thiriet, N. Lionnard et J. Lematre.

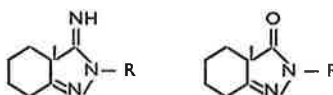
Les  $\beta$ -cétonitriles et les éthers d'énols qui en dérivent réagissent avec les hydrazines pour former différents types de composés, suivant les conditions opératoires et la structure des réactifs.

Si la fonction cétone est libre, la condensation donne d'abord l'hydrazone correspondante. Celle-ci peut, soit se cycliser en hétérocycle azoté du type amino-pyrazole, soit additionner une nouvelle molécule de  $\beta$ -cétonitrile.

L'examen précis de la réaction permet de l'orienter et nous avons pu ainsi obtenir des aminopyrazoles fonctionnels, dont les tentatives de synthèse étaient restées jusqu'ici infructueuses, en raison de la fragilité du composé de départ :



Dans le cas de l'action de la méthyl hydrazine, la formation des méthyl-1 amino-3 pyrazoles peut être avantagée, alors que la réaction conduit presque toujours aux seuls méthyl-1 amino-5 pyrazoles. De plus, nous avons synthétisé des  $\beta$ -cétonitriles non énolisables, sur lesquels l'hydrazine se condense en imino pyrazoline hydrolysable, en milieu acide fort, en pyrazolones-4,4 disubstituées :



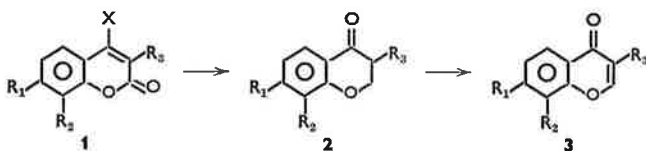
(E.N.S.I.C., 1, rue Grandville, 54000 Nancy, Laboratoire de biochimie, Faculté de Pharmacie, avenue Albert-Lebrun, 54000 Nancy).

38. Hydroborations: nouvelles synthèses de chromanones, de chromones et d'isoflavones naturelles,

par MM. B. S. Kirkiacharian, G. H. Elia et H. Chidiac.

a. L'application de la réaction d'hydroboration suivie d'oxydation chromique aux coumarines (1 X = H) et aux hydroxy-4 coumarines (1 X = OH) substituées en position 3 permet d'isoler les chromanones-4 correspondantes 2. La déshydrogénation des chromanones par chauffage en présence de charbon palladié à 10% forme les chromones 3.

Cette réaction a été généralisée à la synthèse de benzo-7,8 chromanones et chromones substituées en position 3.

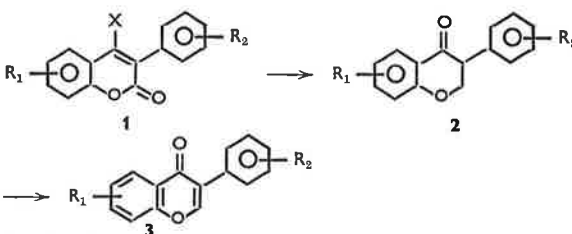


X = H, OH  
 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$ ;  $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_4$   
 $\text{R}_3 = \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9$

Les travaux en ce domaine sont actuellement en cours de généralisation.

b. L'application de la réaction d'hydroboration suivie d'oxydation chromique aux phényl-3 coumarines (1 : X = H) ainsi qu'aux hydroxy-4 phényl-3 coumarines (1 : X = OH) permet d'accéder aux isoflavanones correspondantes 2.

La déshydrogénation des isoflavanones forme des isoflavones 3.



X = H, OH  
 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{O} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$

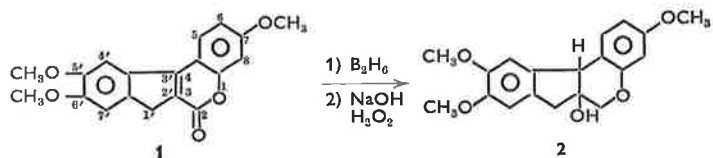
L'application de cette suite de réactions à des dérivés convenablement substitués conduit à des isoflavones naturelles; d'autres molécules naturelles sont également en voie de préparation.

(Laboratoire de pharmacie chimique, Faculté Française de Médecine et de Pharmacie, B.P. 5076, Beyrouth, Liban).



39. Nouvelle synthèse de la ( $\pm$ ) triméthylbraziline, par M. B. S. Kirkiacharian\*, Mlle D. Billet\*\*, Mmes M. Durgeat\*\*, S. Heitz\*\* et M. M. S. Adjangba.

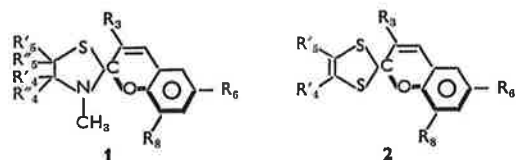
L'hydroboration, suivie d'oxydation de l'indano(2',3')-4,3 triméthoxy-7,5',6' coumarine 1, permet d'isoler la ( $\pm$ ) triméthylbraziline 2.



(\* Laboratoire de pharmacie chimique, Faculté Française de Médecine et de Pharmacie, B.P. 5076, Beyrouth, Liban et \*\* Laboratoire de chimie du Muséum National d'Histoire Naturelle, 63, rue Buffon, 75005 Paris).

40. Nouveaux spiropyranes, en série hétérocyclique non condensée, dérivés des noyaux  $\Delta$ -2 thiazoline et dithiole-1,3, par MM. M. Maguet\*, P. Appriou\*, Y. Poirier\*, F. Garnier\*\* et R. Guglielmetti\*.

Les nouveaux composés spiropyraniques obtenus en série non condensée ont respectivement les structures suivantes :

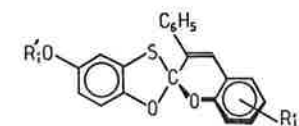


Les  $\Delta$ -2 thiazolines obtenues par cyclisation d'acyl amino alcools en présence de  $P_4S_{10}$  selon la réaction de Wenker (J. Roggero, *Thèse Sciences*, Marseille, 1964), constituent le substrat de départ pour les spiropyranes de type 1. Le processus de synthèse mis en œuvre est à présent bien connu : condensation et cyclisation de sels quaternaires azahétérocycliques sur des aldéhydes salicyliques en milieu basique (R. Guglielmetti et J. Metzger, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 2824). Les spiropyranes de type 2 sont préparés selon un processus en 2 étapes soit à partir d'une anhydrobase benzylidène-2 aryl-4 ou -5 dithiole-1,3 soit à partir d'un sel de dithioliylum-1,3 en opérant la condensation sur un aldéhyde salicylique en milieu acide puis la cyclisation du sel styrylique en milieu basique (P. Appriou et R. Guglielmetti, *Bull. Soc. chim.*, 1974, p. 510). La fermeture du cycle spirannique semble liée à la basicité des hétérocycles utilisés et pourra être discutée en fonction des échecs enregistrés dans des séries voisines. Certains des composés spiropyraniques de type 1 et 2 sont photochromiques et leurs propriétés spectro-cinétiques seront examinées comparativement à celles de leurs homologues benzothiazoliniques et benzodithiolioliques.

(\* Laboratoire de synthèse organique, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex et \*\* Laboratoire de chimie organique physique, Université de Paris VII, 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris).

41. Spiropyranes benzoxathiolioliques photochromes. Nouvelle voie d'accès à ces structures,

par MM. P. Appriou\*, J. Guillerez\*\*, F. Garnier\*\* et R. Guglielmetti\*. N'ayant pu isoler commodément les perchlorates de benzyl-2 ou d'alkyl méthyl-2 benzoxathioliylum-1,3, on a cependant obtenu ce type de sel avec un groupement hydroxyle en position *para* de l'oxygène du cycle oxathiole, en partant de benzoquinone et de thiomorpholide de l'acide phénylacétique. Un mécanisme est proposé. De façon désormais classique, comme en série benzodithioliolique (P. Appriou et R. Guglielmetti, *Bull. Soc. chim.*, 1974, p. 510), les spiropyranes correspondants ont pu être préparés et divers substituants (Rr) ont été greffés directement sur le spiropyranne hydroxylé.



Ces composés présentent des propriétés photochromiques et leurs caractéristiques spectro-cinétiques ont été déterminées par photolyse-éclair. La comparaison directe de leurs propriétés peut être tentée vis-à-vis des composés benzodithiolioliques.

(\* Laboratoire de synthèse organique, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex et \*\* Laboratoire de chimie organique physique, Université de Paris VII, 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris).

42. Étude de NAD(P)<sup>+</sup> déshydrogénases par des analogues du coenzyme, par M. G. Branlant\*.

Le site de fixation du coenzyme a été exploré par des variations de structure, notamment de la fonction en C — 3 du cycle pyridinium.

Nous présenterons une telle étude pour la 17 $\beta$ -hydroxy stéroïde déshydrogénase placentaire (17 $\beta$  HSDH).

L'hypothèse d'une catalyse acido-basique lors de l'oxydo-réduction avait été postulée. Afin d'atteindre le résidu susceptible d'une telle catalyse, nous avons préparé un analogue alkylant du coenzyme : le 3-chloroacétyle pyridine adénine dinucléotide. Cet analogue est fonctionnel et alkyle la 17 $\beta$  HSDH. La nature des résidus alkylés a été déterminée. La position relative du coenzyme et du stéroïde peut en être déduite.

La glycéraldéhyde 3-phosphate déshydrogénase est hétérogène quant aux sites de fixation du coenzyme. L'alkylation de cet enzyme, provenant de sources diverses, par l'analogie alkylant du coenzyme sera discutée.

\* Ce travail a été effectué pour l'alkylation de la 17 $\beta$  HSDH avec une équipe du groupe de recherche sur la biochimie des stéroïdes (U-58 I.N.S.E.R.M.) de Montpellier comprenant : A. M. Boussioux, B. Descomps, J. C. Nicolas et M. Pons.

Les chercheurs strasbourgeois ayant participé à ces travaux sont C. Hirth, B. Foucaud et L. Wallen.

(Institut de Chimie, Université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg Cedex).

43. Étude topologique du site actif des hydroxystéroïde NAD(P) déshydrogénases,

par M. A. Crastes de Paulet\*.

Le site actif d'une enzyme hautement spécifique est actuellement un des rares modèles de « reconnaissance biologique », au niveau moléculaire, dont l'étude soit accessible.

Les enzymes « reconnaissant » les stéroïdes sont tout particulièrement intéressantes pour analyser de tels modèles, car la « rigidité » de leurs substrats permet de tirer des conclusions topologiques précises sur le site actif.

Nous avons étudié la 17 $\beta$ -hydroxystéroïde déshydrogénase (17 $\beta$  HSDH) soluble du placenta humain, enzyme NAD(P) dépendante qui reconnaît très spécifiquement le 17 $\beta$ -œstradiol et qui peut être isolée en quantité importante à l'état très pur.

Ce travail a été entrepris avec une double motivation :

1. Déterminer la géométrie et la situation relative des sites de reconnaissance du substrat et du coenzyme, le but poursuivi étant la compréhension du mécanisme d'action de ces déshydrogénases.

2. Identifier les résidus d'acides aminés grâce auxquels l'enzyme « reconnaît » le substrat. On peut espérer déduire de ce travail des données plus générales sur les facteurs structuraux impliqués dans la reconnaissance de l'œstradiol par une protéine spécifique : ceci concerne en particulier les « récepteurs » cellulaires, dont les difficultés d'isolement rendent impossible, pour l'instant, une étude comparable à celle réalisée sur la 17 $\beta$  HSDH.

Nous présenterons les résultats obtenus avec deux groupes de méthodes :

1) *Méthodes « indirectes »* : L'étude du comportement (cinétique de transformation) d'une large série de stéroïdes et analogues structuraux convenablement choisis permet la détermination de la géométrie du site de fixation du substrat.

2) *Méthodes directes* : L'introduction de groupements fonctionnels alkylants en diverses positions de substrats stéroïdes ou analogues structuraux permet d'effectuer des « marquages d'affinité » qui apportent, du fait de la « rigidité du marqueur », des informations précises : a) sur la nature des acides aminés participant à la constitution du site de fixation du substrat ; b) sur la position relative de ces résidus, ainsi que leur situation par rapport au substrat dans l'orientation « physiologique » permettant sa conversion enzymatique.

La confrontation des résultats obtenus par ces deux groupes de méthodes permet de définir les caractéristiques principales de ce site de reconnaissance.

Un prolongement naturel de ce type d'investigation consiste en une étude du site de reconnaissance du coenzyme par des analogues alkylants du NAD : réalisée en collaboration avec l'équipe du Professeur Biellmann, cette étude, qui sera rapportée dans la conférence de M. Branlant, a permis d'apporter des informations sur l'orientation du coenzyme par rapport au substrat.

On doit ajouter que l'intérêt des stéroïdes alkylants utilisés dans ce travail dépasse la seule étude des stéroïdes déshydrogénases ; pour les mêmes motifs invoqués plus haut, ces stéroïdes sont susceptibles d'être utilisés :

1. pour l'analyse des récepteurs hormonaux ou de protéines vectrices ; 2. pour bloquer spécifiquement, *in vivo*, et de façon irréversible, une enzyme ou un récepteur impliqué dans le métabolisme ou le mécanisme d'action des hormones stéroïdes.

Certaines de ces perspectives seront évoquées en conclusion.

\* Travail du Groupe de recherches sur la biochimie des stéroïdes, I.N.S.E.R.M. U-58, Montpellier (J. Bascoul, A. M. Boussioux, B. Descomps, J. C. Nicolas, M. Pons).

(Institut de Biologie, boulevard Henri-IV, Montpellier).

44. Conversion enzymatique d'époxy-2,3 squalène en cycloarténol par un extrait acellulaire d'*Alnus glutinosa*,

par MM. A. Nicolas, J. Bascoul et A. Crastes de Paulet.

L'époxy-2,3 squalène [ $1-^{14}C$ ] a été incubé en anaérobiose avec des extraits acellulaires de plantules entières d'*Alnus glutinosa*.

Dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées, le seul

triterpène radioactif isolé a été le cycloarténol formé avec un pourcentage de conversion de l'ordre de 1%.

Contrairement à notre attente, nous n'avons pu caractériser ni glutinone marquée (alors que ce triterpène est biosynthétisé *in vivo* en abondance par ces mêmes plantules) ni de façon générale de triterpène dont la biosynthèse mette en jeu une transposition spinale et qui, d'autre part, placé en milieu acide, donne *in vitro* une autre transposition spinale. L'analyse des données de la littérature montre que cette absence de conversion anaérobie, en milieu acellulaire, d'oxydo-squelène en triterpène(s) répondant à ce double critère, pourrait être un phénomène général.

(Groupe de recherche sur la biochimie des stéroïdes, I.N.S.E.R.M. U-58, Institut de Biologie, boulevard Henri-IV, 34000 Montpellier).

45. La synthèse chimique des oligosides, par M. P. Sinay.

Si les synthèses chimiques des oligo- et polynucléotides et surtout celles des oligo- et polypeptides sont aujourd'hui bien élaborées, par contre la synthèse des oligosides reste un défi à relever.

Après une période de stagnation de près d'un quart de siècle, il semble qu'un nouveau départ soit pris, rendu nécessaire par la mise en évidence de l'importance biologique des chaînes glucidiques des glycoprotéines et donc par l'intérêt qu'il y a à disposer de standards synthétiques.

L'exposé sera consacré en majeure partie aux problèmes posés par la synthèse des diosides de type 1 → 4, lorsque l'unité réductrice est un hexopyranose.

Deux types de synthèse seront proposés, conduisant, pour la première fois et de façon satisfaisante, aux trois diosides suivants : le glycanne du peptidoglycane de la paroi bactérienne, le di-*N*-acétyl-chitobiose et le dioside α-L-fucose 1 → 4 *N*-acétyl-D-glucosamine. Ces trois dérivés sont des composants importants de divers glucides d'intérêt biologique.

Lors de cette étude, une réaction secondaire d'un type nouveau a été mise en évidence : la formation d'imidates lors de la réaction de dérivés de la *N*-acétyl-D-glucosamine avec certains halogénures, en présence de perchlorate d'argent.

L'exploitation possible de cette réaction sera examinée et on décrira en particulier l'action du perchlorate de méthyle sur des dérivés *N*-acylés de la D-glucosamine.

(Laboratoire de biochimie structurale, U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées, 45045 Orléans Cedex).

46. La chromatographie d'affinité : progrès récents et applications dans la séparation des enzymes et des ribosomes, par M. F. Le Goffic.

Le principe de la chromatographie d'affinité est simple : on insolubilise un substrat ou d'une manière générale une substance possédant une affinité biospécifique pour le récepteur que l'on désire isoler. Cette résine biospécifique est alors utilisée comme support chromatographique. L'efficacité de cette technique sera illustrée à l'aide d'exemples étudiés dans notre laboratoire.

1. séparation des β-lactamases enzymes responsables de l'inactivation des pénicillines et des céphalosporines;

2. isolement des enzymes capables d'inactiver les antibiotiques aminosidiques;

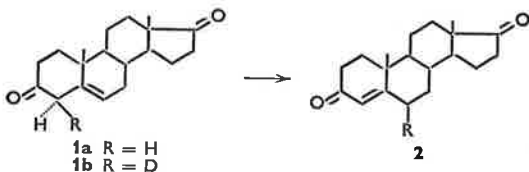
3. isolement du récepteur des antibiotiques aminosidiques.

(Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05).

47. Mécanisme de l'isomérisation enzymatique de céto-3 Δ<sub>5</sub> stéroïdes en céto-3 Δ<sub>4</sub>. Comportement comparé d'enzymes bactérien et de mammifère,

par Mme C. Viger\*, M. J. C. Tabet\*\* et Mlle A. Marquet\*.

Malhotra et Ringold, étudiant l'isomérisation de 1b par un enzyme bactérien ont montré que la réaction se faisait avec migration de l'hydrogène 4<sub>p</sub> en 6<sub>p</sub>



Divers auteurs ont, par ailleurs, étudié cette isomérisation en présence d'enzymes de mammifères et abouti à des conclusions contradictoires quant à son mécanisme. Nous avons repris ces études avec l'isomérase de « P. Testesteroni » et les microsomes de surrénale de boeuf, en collaboration avec les chercheurs qui travaillent actuellement sur les deux systèmes (H. Weintraub, F. Vincent, E. E. Baulieu et A. Alfson, *F.E.B.S. Letters*, 1973, 37, 82; P. Genet, J. Gallay et A. Alfson, *Eur. J. Biochem.*, 1972, 31, 464). Les résultats obtenus avec 1a en milieu deutérié et 1b en milieu hydrogéné confirment le net caractère intramoléculaire de l'isomérisation par l'enzyme bactérien et montrent qu'elle se déroule surtout selon un processus intermoléculaire en présence de microsomes de mammifères. Mais il apparaît que cette intra-(inter)-moléculaire n'est jamais totale.

Ceci suggère l'hypothèse selon laquelle le caractère inter ou intramoléculaire de la réaction ne serait pas une propriété intrinsèque

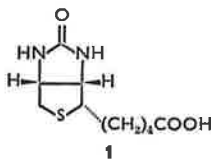
de la réaction mais dépendrait de la position du substrat par rapport aux acides aminés du site actif intervenant dans la catalyse.

(\* Groupe de recherche C.N.R.S. n° 20, Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France, 75231 Paris Cedex 05 et \*\* Laboratoire de stéréochimie, Université Paris XI, Centre d'Orsay, 91400 Orsay).

48. Étude de l'acétylcoenzyme A carboxylase à l'aide de quelques analogues de la biotine,

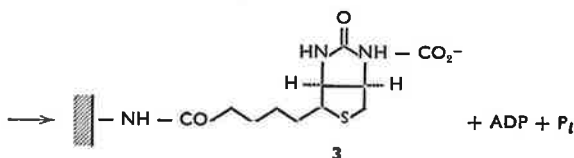
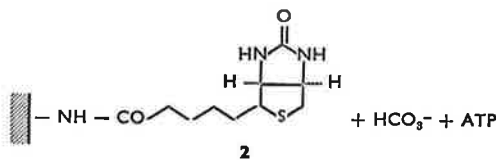
par M. M. Gaudry et Mlle A. Marquet.

La biotine 1 est le coenzyme des carboxylases qui fixent CO<sub>2</sub> sur des



acyl CoA. On sait que la réaction se déroule en deux étapes sur deux sites actifs différents :

1. activation du « CO<sub>2</sub> »



2. transcarboxylation



Mais le mécanisme de la catalyse est très mal connu. Nous avons abordé l'étude de la première étape et présentons une des approches possibles du problème qui consiste à étudier le site actif de l'enzyme à l'aide d'analogues du substrat naturel.

Nous décrivons les cinétiques de carboxylation, par l'acétyl CoA carboxylase d'*E. Coli*, d'analogues de la biotine.

L'analyse des résultats (K<sub>M</sub>, V<sub>max</sub>) permet de discuter l'influence de la modification sur l'affinité pour le site actif d'une part et sur la réactivité d'autre part.

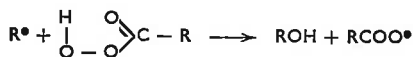
Il est par ailleurs intéressant de rapprocher ces résultats des propriétés antibiotiques manifestées par certains de ces analogues.

(Groupe de recherche C.N.R.S. n° 20, Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France, 75231 Paris Cedex 05).

49. Réactions de substitution homolytique,

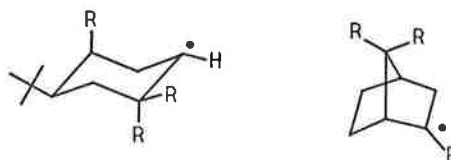
par D. Lefort.

L'étude du processus de transfert d'un radical sur l'oxygène peroxydique d'un péraicide



nous a permis de dégager certains aspects de cette réaction de substitution homolytique S<sub>11</sub>2<sup>-</sup>.

1. Stéréochimie : les radicaux cyclohexyle et bicyclo[2.2.1]heptyle-2 (substitués ou non) conduisent, par réaction avec le péraicide correspondant, à des alcools stéréoisomères. Le bilan stéréochimique résulte d'un compromis entre les interactions stériques et de torsion selon que le réactif arrive par l'une ou l'autre face



La stéréosélectivité *exo* toujours favorisée pour le radical bicyclo[2.2.1]heptyle-2 laisse penser que celui-ci réagit sous une forme pyramidale.

2. Sélectivité : en faisant varier les caractéristiques électroniques ou géométriques (radicaux en tête de pont) de R<sup>•</sup>, nous avons mis en évidence l'importance des facteurs polaires sur l'état de transition de cette réaction de substitution homolytique.

3. Transferts intramoléculaires : l'étude des produits de décomposition de péraicides aliphatiques à longue chaîne nous a permis d'étudier les caractéristiques énergétiques des transferts homolytiques intra-

moléculaires d'hydrogène 1,5 et 1,6. On observe aussi des transferts à longue distance.  
(G.R. 12 C.N.R.S., 2, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais).

50. *Les réactions d'hétéroarylation homolytique en série aromatique et hétérocyclique,*

par MM. G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger.

Après avoir passé en revue les différentes sources de radicaux hétérocycliques (Har<sup>•</sup>) et confronté leurs avantages et leurs inconvénients réciproques, les résultats obtenus par action d'une vingtaine de ces radicaux en série aromatique et hétérocyclique seront exposés.

Sur le plan théorique, un parallèle entre les réactions d'hétéroarylation et les réactions d'arylation permettra de montrer les points communs et les particularités propres à ces deux types de réaction : ainsi, les radicaux Har<sup>•</sup> se caractérisent par une absence de sélectivité comparable à celle observée avec les radicaux aryle (Ar<sup>•</sup>).

Si les pourcentages en isomères sont également identiques quelle que soit la source utilisée, il n'en n'est pas de même des produits secondaires comme le montreront les résultats obtenus dans le cas de la photolyse des hétérocycles iodés, ou par décomposition aprotique des hétéroarylamines en présence d'un nitrite d'alkyle.

Dans le premier cas, il s'agit d'une réaction secondaire de photoisomérisation des produits de la réaction alors que dans le deuxième cas, la décomposition en gage des intermédiaires diazoaminés conduit principalement à des amines primaires et secondaires qui limitent le rendement de la réaction.

De la mesure des réactivités relatives au benzène d'une trentaine de substrats, principalement aromatiques et pyridiniques, il ressort que ces radicaux présentent un certain caractère électrophile que l'on attribue au caractère électron-attracteur des hétéro-atomes S et N.

Les résultats obtenus avec les radicaux thiazolyl-2 diversement substitués en position -5 montrent que ce caractère polaire n'est que très faiblement influencé par la présence des substituants sur le radical.

Avec les substrats azaaromatiques en compétition avec le benzène, la méthode de Ingold n'est cependant pas applicable, lorsqu'on utilise la décomposition aprotique des hétéroarylamines, comme source de radicaux Har<sup>•</sup>. On observe dans ce cas un important effet de solvation des intermédiaires diazoaminés dans ces substrats. Cet effet étant d'autant plus important que le substrat est plus basique.

(Laboratoire de chimie organique A, associé au C.N.R.S., LA 126, Université de Droit, d'Économie et des Sciences d'Aix-Marseille, Centre de Saint-Jérôme, 13013 Marseille).

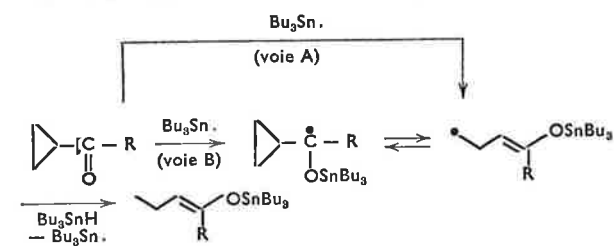
51. *Ouverture des cétones α-cyclopropaniques par le radical tributylstannyle : une ou deux étapes,*

par MM. J. Y. Godet et M. Pereyre.

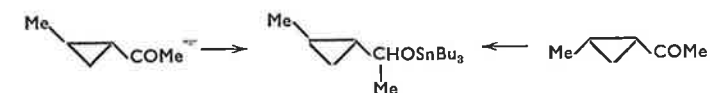
L'addition radicalaire d'hydruure de tributylétain aux cétones α-cyclopropaniques, réalisée à température ambiante (initiation U.V.) ou à 80 °C (initiation AIBN) entraîne une ouverture exclusive du cycle :



Nos précédents résultats, concernant notamment la régiosélectivité d'ouverture de cycles substitués, n'ont pas permis un choix entre un mécanisme d'ouverture directe du cycle (voie A) ou en deux étapes par l'intermédiaire d'un radical cyclopropylcarbinyle (voie B) :



En réalisant de nouvelles expériences à -25 °C (initiation U.V.) nous avons pu mettre en évidence la formation minoritaire de produits d'hydrostannation du carbonyle; leur stéréochimie semble plutôt en faveur d'un processus d'ouverture directe :



Les dernières ambiguïtés devraient pouvoir être levées par l'étude de la stéréochimie d'alcools cyclopropaniques provenant de la réduction, dans les mêmes conditions, de cétones telles que 1 ou 2 :



(Laboratoire de chimie organique, Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence).

52. *Quelques aspects de la réactivité intramoléculaire des radicaux hétéroatomiques,*

par M. J. M. Surzur.

Les relations liant la réactivité des intermédiaires radicalaires à leur structure et à celle des substrats sont maintenant souvent prévisibles et parfois raisonnablement explicables dans le cas des réactions intermoléculaires.

Soumis à des réactions intramoléculaires, ces mêmes intermédiaires réagissent avec une régiosélectivité et parfois même une stéréosélectivité excellente mais souvent inverses de celles observées lors des réactions intermoléculaires; il est donc nécessaire d'introduire de nouveaux facteurs pour rendre compte de ces effets.

Ces modifications de réactivité, qui peuvent ouvrir de nouvelles voies en synthèse organique, seront illustrées par des exemples choisis essentiellement chez les radicaux alkoxy, aminés et thyles.

(Laboratoire de chimie organique B, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, 13013 Marseille).

53. *Résultats récents dans les additions radicalaires de composés mono et polyfonctionnels,*

par M. R. Lalonde.

La réaction de la liaison carbone-carbone par addition radicalaire sur des composés insaturés ne conduit généralement pas à un seul composé. A l'aide d'exemples, on montrera l'influence de la structure du dérivé insaturé d'une part, et du substrat d'autre part, sur la spécificité de la réaction.

Dans le cas de l'addition aux acétyléniques, la structure des radicaux vinyliques intermédiaires sera discutée.

(Université de Bordeaux I).

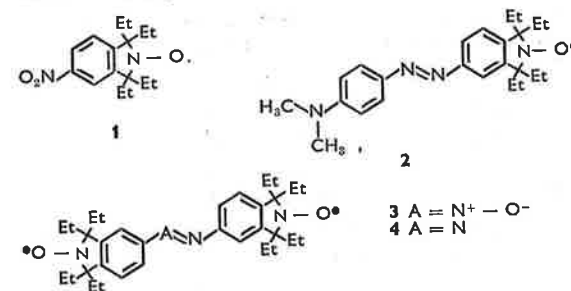
54. *Mono et biradicaux nitroxydes dérivés de l'isoindoline,*

par Mme A.-M. Giroud et M. A. Rassat.

Nous présenterons la synthèse et l'étude en résonance paramagnétique électronique d'un monoradical et de deux biradicaux nitroxydes dérivés de la nitro-5 tétraéthyl-1,1,3,3-isoindoline oxyde-2 1 :

le N,N-diméthylamino-4'-azo-5-tétraéthyl-1,1,3,3-isoindoline oxyde-2 2 préparé par condensation du composé 1 sur la N,N-diméthyl amino aniline; l'azoxy-5,5' tétraéthyl-1,1,3,3-isoindoline oxyde-2 3 et l'azo-5,5' tétraéthyl-1,1,3,3-isoindoline oxyde-2 4 préparés par duplication du monoradical 1 sur lui-même.

Ces trois composés ont une structure plane et rigide et seront susceptibles de s'aligner dans les cristaux liquides.



(Laboratoire de chimie organique physique, Département de recherche fondamentale, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, B.P. 85, 38041 Grenoble Cedex).

55. *Polarisation nucléaire induite chimiquement observée lors de la décomposition thermique du péroxyde dodécanoïque dans l'hexachloroacétone,*

par M. M. Gruselle.

Nous avons suivi en R.M.N. la décomposition thermique du péroxyde dodécanoïque en solution dans l'hexachloroacétone. Parmi les produits formés dans la réaction de décomposition certains présentent un spectre de polarisation nucléaire induite chimiquement. Pour interpréter ce phénomène nous proposons la formation initiale d'une paire de radicaux (R<sup>•</sup> OH) conduisant exclusivement à des produits de transfert sur le solvant.

(GR 12, C.N.R.S., 2, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais).

56. *Synthèse et réactivité d'époxyesters et d'époxydes α-chloro α'-acétate,*

par MM. J. J. Riehl, P. Casara et A. Fougereuse.

Le comportement des époxydes mono et bifonctionnels en question vis-à-vis d'un certain nombre de réactifs nucléophiles et électrophiles est analysé; les résultats sont intéressants tant sur le plan mécanistique que sur le plan synthétique.

Ces réactions s'effectuant le plus souvent de façon univoque et avec des rendements élevés.

(Laboratoire de chimie organique, Institut de Chimie, Université Louis-Pasteur, B.P. 296/18, 67008 Strasbourg Cedex).

57. *Sigmatropie 2-3 au niveau d'ylures de sulfonium de types propargylique et allénique. Étude des intermédiaires réactionnels,*

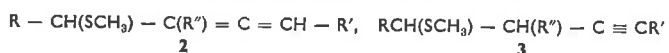
par MM. G. Pourcelot et P. Cadiot.

La réaction des sels de sulfonium de type 1 en milieu basique

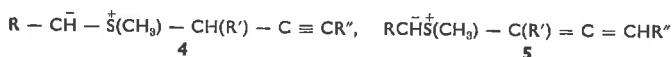




conduit à des thioéthers isomères insaturés du type 2 et 3



L'étude de la réaction en présence d'amine secondaire et en milieu deutérié confirme que les produits 2 et 3 proviennent respectivement d'une réaction de sigmatropie 2-3 au niveau d'ylures de sulfonium insaturés 4 et 5 formés *in situ*.

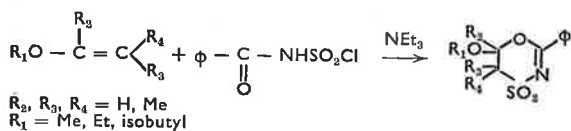


(Laboratoire de recherches de chimie organique, E.R.A. 390, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05).

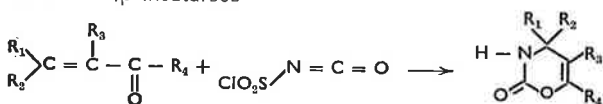
58. Contribution à l'étude de la réactivité de l'isocyanate de chlorosulfonyle.

par MM. H. Zantour, A. Pousse et Mme M. Brini.

1. Cycloaddition des N-chlorosulfonylamides sur quelques éthers vinyliques en présence de triéthylamine



2. Cycloaddition de l'isocyanate de chlorosulfonyle sur quelques cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées

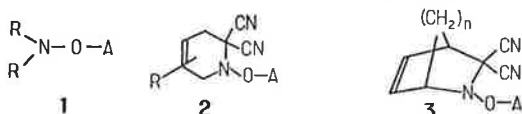


(Laboratoire de synthèse organique, C.N.R.S. n° 81, Institut de Chimie, Université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise-Pascal, 67000 Strasbourg).

59. Mécanismes de réaction des N,N-dialcoylhydroxylamines et de leurs dérivés tosylés ou acylés.

par MM. Desbois et J. P. Fleury.

La réactivité d'un certain nombre de N,N-dialcoylhydroxylamines acycliques 1, monocycliques 2 et bicycliques 3 a été examinée.



(R = alcoyle; A = H -, Ar - SO<sub>2</sub> -, Ar - CO -; n = 1,2).

En fonction de la nature du substituant A et des ligands carbonés sur l'azote on constate : une rupture de la liaison N - O (ions nitrénium) conduisant à des éliminations ou des sigmatropies [1,2]; une hydrolyse du groupement acyle; une rupture de la liaison N - C $\alpha$ . Le mécanisme de ces réactions est discuté.

(École Supérieure de Chimie, Laboratoire de chimie organique générale, 3, rue Alfred-Werner, 68093 Mulhouse Cedex).

60. Décomposition thermique et déshydratation du tritertiobutylcarbinol : réactions radicalaire et carbocationique d'un alcool très encombré.

par MM. J. S. Lomas et J. E. Dubois.

La déshydratation d'alcools encombrés dans l'H.M.P.T. à 210-240° donne, en général, des oléfines peu réarrangées avec de bons rendements. Ce traitement, appliqué au tritertiobutylcarbinol 1 ne fournit aucun des éthyléniques prévisibles, mais conduit à la formation de l'hexaméthylacétone 2 et du ditertiobutylcarbinol 3 dans un rapport qui varie en fonction de la température. En présence de styrène, d' $\alpha$  ou de  $\beta$ -méthyl styrènes, on retrouve des produits formés par fixation d'un groupement tertibutyle sur le styrène. Ces résultats s'expliquent par l'intervention d'une réaction radicalaire, vraisemblablement provoquée par les fortes contraintes stériques qui existent au sein de la molécule de 1. Dans le D.M.S.O., il y a une compétition entre cette réaction radicalaire et la formation de carbocations. Ainsi, à 180°, on obtient 2 et 3 mais aussi un faible rendement de produits éthyléniques (C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>), identiques à ceux qui résultent de la déshydratation de 1 dans le mélange SOCl<sub>2</sub>/pyridine ou la solvolysse du p-nitrobenzoate de 1. Le traitement du 1 dans un mélange H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HOAc provoque un réarrangement exceptionnel qui conduit à un nouvel isomère C<sub>13</sub>H<sub>26</sub> particulièrement ramifié, le heptaméthyl-2,3,3,4,4,5,5 hexène-1.

(Laboratoire de chimie organique physique, de l'Université de Paris VII, associé au C.N.R.S., 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris).

61. Problèmes conformationnels, structure électronique et études spectroscopiques de fluorures de benzyle substitués.

par M. C. Beguin et Mlle E. Mallaret.

La liaison carbone-fluor dans les fluorures de benzyle présente une préférence conformationnelle (position privilégiée : liaison CF dans

le plan du cycle). Ce résultat est établi par des méthodes théoriques semi-empiriques (PCILO et CNDO/2) en relation avec les densités électroniques  $\sigma$  et  $\pi$  du fluor, du carbone benzylique et du carbone aromatique porteur de celui-ci.

Différents résultats expérimentaux sont obtenus par ailleurs : en phase isotrope (déplacements chimiques du fluor, temps de relaxation au niveau du carbone benzylique), en phase cristalline (spectres Raman et U.V. à basse température), en phase nématique (spectres R.M.N. du di ortho chlorofluorure de benzyle et du fluorure de benzyle obtenus en collaboration avec M. D. Canet de l'Université de Nancy). La préférence conformationnelle et les valeurs de la barrière de rotation du groupe CH<sub>2</sub>F autour de la liaison carbone aromatique-carbone benzylique obtenue par les différentes méthodes et conditions expérimentales sont comparées.

(Laboratoire de cinétique et dynamique moléculaire, E.R.A. 478, C.E.R.M.O., Université de Grenoble I, B.P. 53, 38041 Grenoble).

62. Conformations et barrières de rotation interne de composés benzyliques (anisotropies optiques moléculaires, moments dipolaires et constantes de Kerr).

par MM. M. Camail\* \*\*\*, A. Proutière\*\*, P. Verlaque\*\*\* et H. Bodot\*\*\*.

Pour la série des molécules C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> - CH<sub>2</sub>Z (Z = CH<sub>3</sub>, Cl, Br, CN) et m - Cl - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - CH<sub>2</sub>Z (Z = Cl, Br), les polarisabilités optiques moléculaires sont calculées en fonction de l'angle dièdre  $\phi$  de rotation interne, à partir de paramètres de liaisons. Elles sont utilisées pour exprimer les trois grandeurs  $\gamma^2$ ,  $\mu^2$  et K<sub>z</sub> en fonction des valeurs moyennes de  $\cos \phi$  et de  $\cos^2 \phi$ , caractéristiques de la courbe d'énergie potentielle. La confrontation avec les valeurs expérimentales conduit à préciser la conformation de ces molécules et les barrières de rotation interne (0,7 < V<sub>2</sub> < 5 kcal.mole<sup>-1</sup>). L'intervention de termes V<sub>1</sub> et V<sub>4</sub> est également considérée. Ces résultats sont discutés en fonction des données spectroscopiques, et de calculs de mécanique moléculaire. (\* Département de chimie, Université de Niamey, Niger, \*\* Département de physique, Université d'Abidjan, Côte-d'Ivoire et \*\*\* Laboratoire de chimie organique structurale, C.N.R.S. n° 109, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4).

63. Variation thermique du pouvoir rotatoire : application à l'analyse conformationnelle quantitative.

par M. R. Lauricella, Mlle J. Kechayan et M. H. Bodot.

La variation thermique du pouvoir rotatoire d'une molécule rigide, l' $\alpha$ -pinène, mesurée dans différents solvants non polaires, a permis de vérifier que l'équation de Beckmann et Cohen (C. O. Beckmann et K. Cohen, J. chem. phys., 1936, 4, 784) :

$$\Omega = \Omega_0 + P \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad \text{avec} \quad \Omega = \frac{\alpha}{n^2 + 2}$$

est en bon accord avec l'expérience.

La mesure de  $\Omega_0$  et P, en fonction de la température, pour une molécule en équilibre conformationnel, conduit à la détermination de cet équilibre et des rotativités  $\Omega_0$  de chaque conformère.

(Laboratoire de chimie organique structurale, associé au C.N.R.S. n° 109, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4).

64. Étude « ab initio » LCAO - MO - SCF de chemins de réactions de transferts protoniques sur l'ion ammonium en solution aqueuse.

par MM. J. J. Delpuech\*, G. Serratrice\*, A. Strich\*\* et A. Veillard\*\*.

Les mécanismes possibles pour des transferts protoniques sur l'ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en solution aqueuse sont étudiés par une méthode de calcul « ab initio » LCAO - MO - SCF sur les systèmes suivants : [NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ... NH<sub>3</sub>], [NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ... OH<sub>2</sub>], [NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ... OH<sub>2</sub> ... OH<sub>2</sub>], [NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ... OH<sub>2</sub> ... NH<sub>3</sub>] et [H<sub>2</sub>O ... NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ... OH<sub>2</sub> ... OH<sub>2</sub>]. Les chemins de réaction sont déterminés pour les trois premiers systèmes. Un double puits de potentiel est obtenu pour les deux systèmes symétriques avec une faible barrière pour le transfert : 2,9 kcal/mole pour le système [NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ... NH<sub>3</sub>] et 4,3 Kcal/mole pour le système [NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ... H<sub>2</sub>O ... NH<sub>3</sub>]. Pour ces deux systèmes, l'échange s'effectue en trois étapes : association, transfert et dissociation. Par contre, le transfert du proton entre l'ion ammonium et une molécule d'eau dans le système [NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ... OH<sub>2</sub>] n'est possible que si l'on fait intervenir la solvation. Les résultats des systèmes [NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ... OH<sub>2</sub> ... OH<sub>2</sub>] et [NH<sub>3</sub> ... H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ... H<sub>2</sub>O] montrent que la solvation par une deuxième molécule d'eau rend le transfert plus facile. Dans tous les cas, l'échange du proton s'accompagne d'une contraction des espèces associées formées dans la première étape.

(\* Université de Nancy I, Laboratoire de chimie physique organique, C.O. n° 140, 54037 Nancy Cedex et \*\* Laboratoire de chimie quantitative, Université Louis-Pasteur, B.P. 296/R8, 67008 Strasbourg Cedex).

65. Spectres de photoélectrons des alcynes.

par MM. P. Carlier, P. Masclat et G. Mouvier.

Nous avons mesuré par spectrométrie de photoélectrons à excitation ultraviolette (raie HeI;  $h\nu = 21,217$  eV) les divers potentiels d'ionisation de 35 alcynes aliphatiques.

La connaissance de ces données, notamment du premier potentiel d'ionisation est du plus grand intérêt tant en chimie théorique qu'en chimie physique.



En particulier, les effets de structures de divers radicaux acoyles sur l'orbitale  $\pi$  doublement dégénérée de la triple liaison ont pu être déterminés de façon précise. Les corrélations entre les premiers potentiels d'ionisation des alcynes et les constantes polaires de Taft ( $\sigma^*$ ) ont mis en évidence une influence prépondérante du pouvoir inductif des substituants, l'absence d'interactions stériques mesurables et un abaissement du potentiel d'ionisation plus grand que prévu lié à l'existence de carbones en  $\gamma$  de la triple liaison.

(Laboratoire de physico-chimie instrumentale, Université Paris VII, 2, place Jussieu, 75221 Paris Cedex 05).

66. *Interprétation de la réactivité nucléophile du groupement thiocarbonyle à partir des données de la spectrométrie photoélectronique*, par MM. M. Arbelot\*, J. Metzger\*, M. Chanon\*, C. Guimon\*\* et Mme G. Pfister-Guillouzo\*\*.

Les spectres photoélectroniques d'hétérocycles thiocarbonylés ont été analysés (1). L'attribution non ambiguë des premières bandes a permis de relier les potentiels d'ionisation de ces composés aux cinétiques de méthylation obtenues par conductimétrie (2).



Cette relation montre le rôle prépondérant des électrons non liants du soufre thiocarbonyle lors d'une réaction nucléophile sur cet atome. L'ordre expérimental de nucléophilie est correctement décrit par l'équation de Klopman (3) appliquée au cas du contrôle par les orbitales frontières.

(1) a) C. Guimon, M. Arbelot, M. Chanon, G. Pfister-Guillouzo, *Tetrahedron*, 1974, à paraître; b) C. Guimon, M. Arbelot, G. Pfister-Guillouzo, *Spectr. Chem. Acta*, soumis à publication.

(2) M. Arbelot, R. Gallo, M. Chanon et J. Metzger, *Int. J. Sulfur Chem.*, 1974, à paraître.

(3) G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 223.

(\* Laboratoire de chimie organique A, Faculté des Sciences Saint-Jérôme, 13013 Marseille et \*\* I.U.R.S., Laboratoire de chimie structurale, 64016 Pau).

67. *Réactivité nucléophile du groupement thiocarbonyle*,

par Mmes D. Gonbeau et G. Pfister-Guillouzo.

L'étude expérimentale du comportement nucléophile (réactivité vis-à-vis des halogénures d'alcyle) d'un certain nombre de dérivés thiocarbonylés a fait l'objet de quelques travaux (1, 2); ceux-ci mettent en évidence que de telles réactions suivent des lois cinétiques du second ordre.

L'étude quanta-chimique réalisée dans le cadre de la méthode C.N.D.O./2 (associée à un procédé d'optimisation des géométries) a permis une analyse de l'évolution de la géométrie, de la structure électronique et de l'énergie des réactifs le long du chemin de réaction. Par ailleurs, un certain nombre de théories qualitatives dont le principe H.S.A.B. (Hard and Soft Acids and Bases) permettent souvent une prévision qualitative correcte de la réactivité (3). Ce concept permet ainsi d'expliquer que les thiones bases « molles » se révèlent expérimentalement beaucoup moins réactives vis-à-vis du bromure de méthyle que de l'iodure de méthyle (4).

L'étude théorique réalisée a permis parallèlement de préciser l'origine de cette différence de réactivité, suivant la nature du réactif attaquant, par une analyse des facteurs qui modifient l'énergie d'activation.

(1) H. Goldschmidt, H. K. Grini, *Z. Elektrochem.*, 1913, 19, 226.

(2) M. Chanon, R. Gallo, J. M. Surzur, J. Metzger, *Bull. Soc. Chim.*, 1968, p. 2881.

(3) R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 1827.

(4) R. G. Pearson, H. Sobel, J. Songstad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 319.

(I.U.R.S., Laboratoire de chimie structurale, 64016 Pau).

68. *Synthèse stéréospécifique d'oléfines à partir d'halogénures vinyliques*,

par MM. G. Linstrumelle et R. Lorne.

La fixation d'une chaîne hydrocarbonée sur une double liaison a pu être effectuée d'une manière stéréospécifique par l'intermédiaire de lithiens vinyliques. Ceux-ci réagissent sur les halogénures primaires pour donner les oléfines correspondantes pures avec de très bons rendements.

(Équipe de recherches n° 12, Laboratoire de chimie, E.N.S., 24, rue Lhomond, 75005 Paris).

69. *Applications de la réaction du type I de Norrish à la synthèse de composés naturels*,

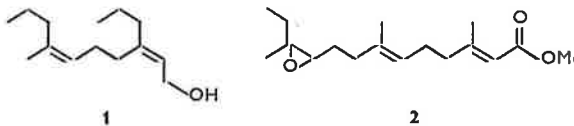
par MM. J.-P. Morizur, G. Muzart et J. Kossanyi.

Il est bien connu que les cyclanones se transforment en aldéhydes insaturés sous l'action de la lumière ultraviolette.

La présence d'un substituant porteur d'atomes d'hydrogène en position  $\gamma$  par rapport au groupement carbonyle laisse cette réaction très favorisée chez les cyclopentanones substituées en  $\alpha$ .

Cet avantage a été exploité dans la synthèse de quelques composés naturels, en particulier des phéromones et de l'hormone juvénile. Le choix de ces substances a été guidé par l'intérêt croissant des travaux portant sur les méthodes de lutte biologique contre les insectes nuisibles.

Deux synthèses : le méthyl-7-n-propyl-3 décadiène-2(Z), 6(Z)-ol-1, 1 isolé chez *Laspeyresia (Carpocapsa) pomonella* et l'hormone juvénile en C<sub>17</sub>, 2, impliquant comme étape clef l'ouverture photochimique d'une cyclopentanone gem-disubstituée seront exposés.



(Laboratoire de chimie organique structurale, Université de Paris VI, Bâtiment F, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05).

70. *Ouverture cis-stéréospécifique d'époxydes cycliques, en milieu acide : cas des  $\alpha,\beta$ -époxysemicarbazones cyclohexaniques*, par Mlle M. T. Langin et M. J. Huet.

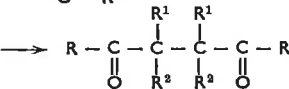
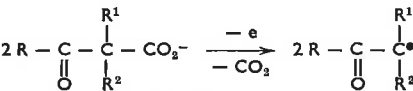
L'hydrolyse acidocatalysée d'un époxyde cyclique conduit généralement à son ouverture en diol *trans*.

Nous montrons que par hydrolyse acide, certaines  $\alpha,\beta$ -époxysemicarbazones cyclohexaniques conduisent à des  $\alpha$ -cétoalcools de configuration *cis*. Le mécanisme de la réaction, déjà connu pour des  $\alpha$ -acyloxy et  $\alpha$ -cétooxiranes, invoque la participation intramoléculaire de la fonction semicarbazone, à un état intermédiaire entraînant une rétention de configuration au niveau du carbone attaqué par le nucléophile.

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

71. *Sur l'application de la réaction de Kolbe à des acides  $\beta$ -cétoniques*, par MM. D. Lelandais et M. Chkir.

L'oxydation anodique d'ions carboxylates  $\beta$ -cétoniques effectuée en milieu eau-dioxane conduit à des  $\gamma$ -dicétones symétriques.



R = Me, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Me; R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me; R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Et

R = iPr, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H; R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me

R = tBu, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Et; R<sup>1</sup> = D, R<sup>2</sup> = Et

La méthode peut être étendue aux cyclanones. Les conditions qui permettent d'orienter la réaction vers d'autres types de composés, en particulier des cétones éthyléniques, seront discutées.

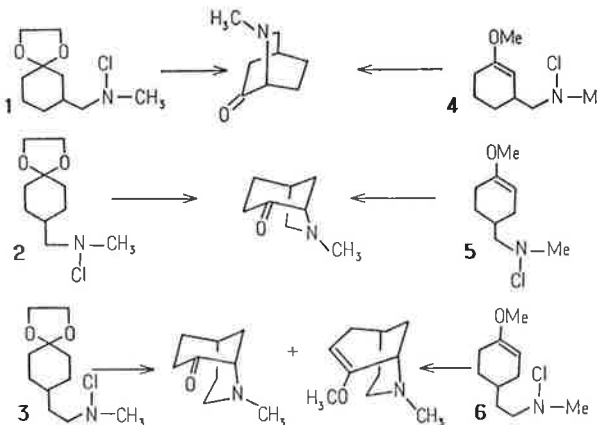
(Laboratoire de chimie organique structurale, Bâtiment F, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05).

72. *Solvolyse, en milieu acide, de N-chloramines possédant des fonctions éther d'énol ou éthylèneacétal*,

par MM. R. Tadayoni, J. Lacrampe, R. Furstoss et B. Waegell.

Nous décrivons une nouvelle réaction des N-chloramines qui met en jeu la réactivité de ces composés en milieu acide trifluoroacétique vis-à-vis d'une fonction éther d'énol ou d'un groupement éthylèneacétal; ceci permet d'accéder directement à des cétones azabicycliques pontées possédant l'atome d'azote en  $\alpha$  de la tête du pont.

Les résultats que nous avons obtenus lors de la solvolysé des chloramines 1 à 6, démontrent l'intervention d'un mécanisme de chloration ionique de la double liaison des éthers d'énol. Dans le cas des éthylèneacétals celle-ci est obtenue par ouverture préalable de la fonction dioxolane en milieu acide.

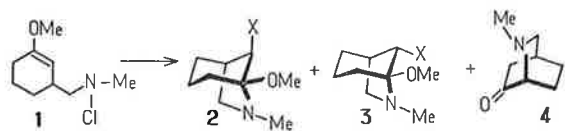


(Laboratoire de stéréochimie, associé au C.N.R.S. n° 109, Université de Droit, d'Économie et des Sciences d'Aix-Marseille, Faculté des Sciences de Marseille, Centre de Saint-Charles, Place Victor-Hugo, 13013 Marseille).

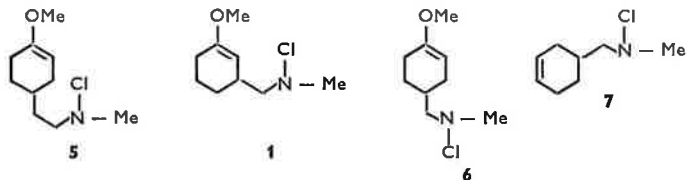
73. Étude de la cyclisation de *N*-chloramines insaturées en présence des acides de Lewis : voie d'accès à des dérivés azabicycliques pontés fonctionnalisés,

par MM. J. Lacrampe, R. Furstoss, R. Tadayoni et B. Waegell.

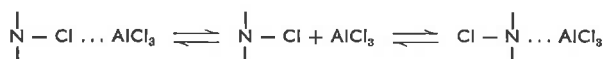
Le composé 1 traité par le chlorure d'aluminium, à 0 °C, dans le chlorure de méthylène comme solvant permet d'accéder à des systèmes azabicycliques pontés fonctionnalisés du type (3,2,1) (composés 2 et 3) ou du type (2,2,2) (composé 4) (1), avec des rendements variant de 20 à 35%.



Il nous a semblé intéressant de déterminer les possibilités et les limites des réactions intramoléculaires de quelques *N*-chloramines avec des doubles liaisons activées ou non en présence de divers acides de Lewis ainsi qu'en présence de sels d'argent ( $\text{AgSbF}_6$ ,  $\text{AgBF}_4$ ). Nous décrivons les résultats obtenus sur les composés 1, 5, 6 et 7.



Le mécanisme de ces réactions est encore mal connu. En particulier, il est difficile de trancher entre les deux équilibres suivants :



À la lumière des travaux de Kovacic (2) ainsi qu'à l'aide de quelques réactions d'addition intermoléculaire, nous discuterons du mécanisme mis en jeu.

(1) A. Heumann, R. Furstoss, B. Waegell, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 993.

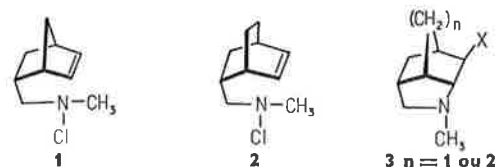
(2) P. Kovacic, M. K. Lowery, K. W. Field, *Chemical Rev.*, 1970, 70, 639.

(Laboratoire de stéréochimie, associé au C.N.R.S. n° 109, Université de Droit, d'Économie et des Sciences d'Aix-Marseille, Faculté des Sciences de Marseille, Centre de Saint-Charles, Place Victor-Hugo, 13013 Marseille).

74. Cyclisation de chloramines éthyléniques en présence d'oxyde d'argent. Obtention de systèmes azapolycycliques,

par MM. F. Furstoss, J. Lacrampe, R. Tadayoni et B. Waegell.

La solvolysé des chloramines éthyléniques en présence de sels d'argent constitue l'une des méthodes d'annélation de ce type de composés. Certains auteurs estiment que cette réaction passe par l'intermédiaire d'un ion nitrénium (1), alors que d'autres invoquent l'intervention d'un mécanisme radicalaire (2). La solvolysé des chloramines 1 et 2 en présence d'oxyde d'argent mène à des molécules du type 3. Nous présenterons les arguments qui nous permettent de définir le mécanisme mis en jeu lors de ces cyclisations.



(1) P. G. Gassman, *Acc. chem. Research*, 1970, 3, 36.

(2) a) O. E. Edwards, D. Vocelle et J. W. Apsimon, *Can. J. of Chem.*, 1972, 50, 1167; b) J. W. Bastable, J. D. Hobson et W. D. Riddell, *J. chem. Soc.*, 1972, p. 2205.

(Laboratoire de stéréochimie, associé au C.N.R.S. n° 109, Université de Droit, d'Économie et des Sciences d'Aix-Marseille, Faculté des Sciences de Marseille, Centre de Saint-Charles, Place Victor-Hugo, 13003 Marseille).

75. Synthèse de chlorures de perfluoroalkylsulfonyle par l'intermédiaire de réactifs de Grignard perfluorés,

par MM. P. Moreau, G. Dalverny et A. Commeyras.

Les organomagnésiens perfluorés  $\text{RfMgX}$  sont des composés que l'on peut désormais obtenir, avec de très bons rendements (C. F. Smith, E. J. Soloski et C. Tamborski, *J. Fluorine chem.*, 1974, 4, 35), par une réaction d'échange halogène-métal du type  $\text{RMgX} + \text{RFX}' \rightarrow \text{RfMgX} + \text{RX}'$ .

Nous avons mis au point une méthode permettant d'obtenir, à partir d'iodures de perfluoroalkyle  $\text{RFI}$  et par l'intermédiaire de ces organomagnésiens perfluorés, les chlorures de perfluoroalkylsulfonyle  $\text{RfSO}_2\text{Cl}$  correspondants ( $\text{RF} = \text{C}_4\text{F}_9$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{17}$ ). Les conditions

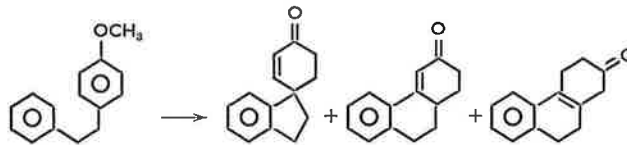
expérimentales des différentes réactions sont précisées. Cette méthode d'obtention des chlorures de perfluoroalkylsulfonyle présente un certain intérêt pour la synthèse, par voie chimique, d'acides perfluoro-sulfoniques  $\text{RfSO}_3\text{H}$ .

(Laboratoire de chimie organique, associé au C.N.R.S. n° 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex).

76. Synthèse de cétones polycycliques par piège d'ions carbénium,

par MM. J.-P. Gesson, J.-C. Jacquesy et Mme R. Jacquesy.

Le piégeage intramoléculaire d'ions carbénium formés en milieu hyperacide ( $\text{HF} - \text{SbF}_6$ ) à partir de divers diphenyl-1,2 éthanes ou diphenyl-1,3 propanes permet d'accéder aisément à des spiro cétones ou à des phénantrones, comme l'illustre l'exemple suivant :



La distribution des produits formés dépend beaucoup des conditions expérimentales (acidité, température, temps de réaction) ce qui permet d'orienter la réaction vers la formation de l'une ou l'autre de ces cétones.

Le mécanisme postulé de la cyclisation, qui fait intervenir des espèces polyprotonées, sera discuté ainsi que la réactivité relative des substrats étudiés.

(Laboratoire de chimie XII, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers).

77. Monoacylation et diacylation de cyclohexènes,

par M. M. Cazaux, Mlle M. Dubois et M. J. Y. Lallemand.

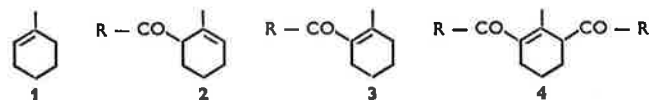
Les nombreuses divergences relevées dans la littérature (1, 2) concernant l'acylation des cyclènes (anhydrides ou chlorures d'acides en présence d'acides de Lewis) nous ont incités à étudier, pour la première fois de façon systématique, les facteurs responsables de l'orientation de la réaction.

Après avoir montré que les conditions expérimentales (nature de l'agent acylant, rapports molaires, température) influent considérablement sur la nature et les proportions des produits formés, nous avons particulièrement étudié l'action du couple anhydride d'acide-chlorure de zinc sur des cyclohexènes du type 1, et constaté que :

a. Le seul produit initial est la cétone non conjuguée 2, où la double liaison éthylénique n'occupe pas la même position que dans 1.

b. La cétone conjuguée isomère 3 n'apparaît qu'aux dépens de 2, et si les conditions opératoires (acidité, température) le permettent.

c. La dicétone 4 ( $\text{R} = \text{R}'$ ) se forme exclusivement à partir de la cétone conjuguée 3, contrairement à ce qui était supposé jusqu'alors. Le mécanisme proposé est en accord avec la formation exclusive de 4 ( $\text{R} \neq \text{R}'$ ) lors de l'acylation de 3 par l'anhydride ( $\text{R}'\text{CO}$ )<sub>2</sub>O.



(1) G. A. Olah, « Friedel-Crafts and Related Reactions », Wiley, New York, 1963.

(2) J. K. Groves, *Chem. Soc. Rev.*, 1972, 1 (1), 73.

(École Nationale Supérieure de Chimie, Laboratoire de chimie appliquée, Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence).

78. Two-phase method for generation of carbanions and halocarbenes,

par M. M. Makosza.

Among numerous base-solvent systems usually applied for the generation of carbanions the two-phase system in which concentrated aqueous sodium hydroxide solution in the presence of quaternary ammonium compounds acts as the proton acceptor seems to be particularly useful. Under these conditions, C — H acids up to 22 pKa value can be converted into carbanions which exist in the organic phase as ion-pairs with the quaternary ammonium cation. Though the concentration of the carbanions is very low, and do not exceed that of the catalyst, numerous reactions have been successfully performed under these conditions. Thus, alkylation of various C — H acids, such as arylacetonitriles, some esters, ketones, aldehydes cyclopentadiene hydrocarbons etc. proceeds in this way with higher selectivity and yield as compared to the traditional conditions. The two-phase system is of particular advantage for the generation of trihalomethyl anions and dihalocarbenes thereafter, as it allows to carry out all the reactions typical for these species in the simplest and most effective manner. It is moreover mostly convenient for the reactions of some carbanions with aromatic nitrocompounds/substitution of halogen and nitro group or electron-transfer/which otherwise give rather poor results. And the last so far recognized application of this system in the carbanion chemistry is the reaction of  $\alpha$ -halocarbanions and ylides leading to oxiranes, cyclopropanes and alkenes. The author's point of view is, that the first, common step of all these

reactions, namely proton abstraction with the formation of carbanion quaternary ammonium cation ion-pair, occurs on the phase boundary. The ion-pair thus formed penetrates inside of the organic phase where all subsequent steps/reactions of carbanions with various electrophiles, formation and reactions of halocarbenes etc./take place.

(Institut of Organic Chemistry and Technology, Technical University, Politechnika, 00-662 Warsaw, Poland).

79. Carbanions dérivant du benzyl méthyl sulfoxyde. Stéréosélectivité et paires d'ions.

par MM. J. F. Biellmann et J. J. Vicens.

Les réactions des dérivés lithiens du benzyl méthyl sulfoxyde avec D<sub>2</sub>O et CH<sub>3</sub>I dans le tétrahydrofurane à -78 °C sont stéréosélectives. La deutériation et la méthylation suivent des voies stéréochimiques opposées.

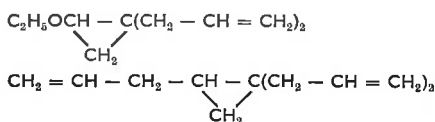
Nous avons étudié la stéréosélectivité de ces réactions en fonction du pouvoir dissociant (hexaméthylphosphotriamide) et du pouvoir complexant le lithium (tétraméthyléthylènediamine, monoglyme, triglyme, cryptante [2.2.2]). La stéréosélectivité diminue pour les ions les plus dissociés. En présence de cryptante [2.2.2], la stéréosélectivité varie avec le temps. Par des mesures de conductimétrie, nous démontrons que c'est l'arrachement du Li<sup>+</sup> du carbanion qui est l'étape lente. Une forte solvation intra- ou intermoléculaire du Li<sup>+</sup> est proposée comme explication de la stéréosélectivité de ce carbanion en α du sulfoxyde.

(Institut de Chimie, Université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg Cedex).

80. Addition des organozinciques allyliques à des doubles ou triples liaisons carbone-carbone de types divers, par MM. Y. Frangin et M. Gaudemar.

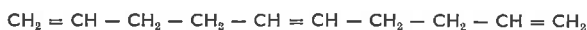
Les organozinciques allyliques s'additionnent aux acétyléniques vrais, à leurs dérivés magnésien et lithien, ainsi qu'aux organomagnésiens vinyliques. Dans certains cas la réaction ne conduit pas aux produits normalement attendus.

Le diéthoxy-1,1 propyne ou son magnésien donne des composés cyclopropaniques du type suivant :

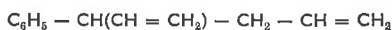


Le chloroéthynyllithium permet la synthèse de triènes tel le diallyl-4,4 pentène-1.

Les organométalliques obtenus par addition des zinciques allyliques aux magnésiens vinyliques subissent, par chauffage, une réaction de couplage, avec élimination de zinc. Après hydrolyse on isole des triènes, tel que :



Par contre, la réaction des organozinciques allyliques avec les magnésiens vinyliques du type (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N - CH<sub>2</sub> - C(MgBr) = CH<sub>2</sub> évolue différemment. Avec le bromure de cinnamylzinc par exemple, on obtient, après hydrolyse :



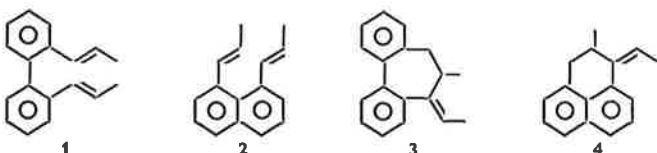
(Université de Paris VI, Laboratoire de synthèse organométallique, Bâtiment F, 11, Quai Saint-Bernard, 75230 Paris).

81. Cyclisation du dipropényl-2,2' diphényle et du dipropényl-1,8 naphthalène,

par MM. F. Auclair, A. Kergomard et H. Veschambre.

Nous avons étudié la cyclisation de deux systèmes aromatiques, le dipropényl-2,2' diphényle 1 et le dipropényl-1,8 naphthalène 2, par une suspension de sodium dans l'isopropylamine. L'étude des orbitales moléculaires de plus haut niveau occupés, des systèmes carbanioniques correspondants, permet de prévoir une cyclisation en 1-7 ou en 1-9 pour le carbone 1 et l'absence de toute cyclisation pour le carbone 2.

Dans le cas de 1 on obtient un mélange des isomères Z et E du carbure 3. La cyclisation 1-7 observée semble conforme à une règle de parités. Dans le cas du carbure 2 une cyclisation se produit également avec formation des isomères Z et E du carbure 4. Cette dernière cyclisation peut s'expliquer en faisant intervenir un radical-anion.

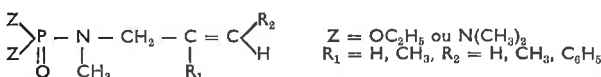


(Université de Clermont, Laboratoire de chimie organique biologique).

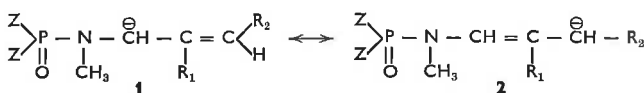
82. Carbanions α-phosphoramides : réactivité régiospécifique de systèmes allyliques,

par MM. P. Coutrot, Y. Leroux et P. Savignac.

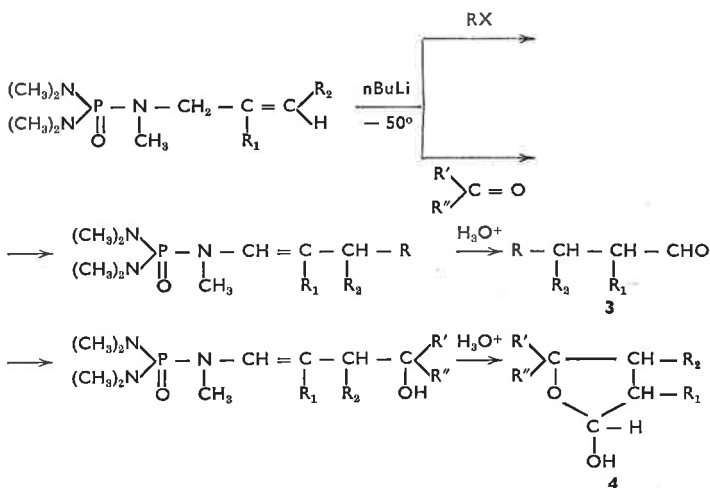
Le motif allylique étudié est du type :



L'action du butyllithium à basse température conduit à la formation du carbanion allylique correspondant dont la stabilité est fonction de Z et qui est susceptible d'exister sous les deux formes mésomères 1 et 2



Pour Z = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ce carbanion est stable et peut être utilisé en synthèse. Opposé à des agents alcoylants, il réagit uniquement sous la forme 2. La même régiospécificité est observée dans la réaction avec les dérivés carbonyles. Cette transposition allylique conduit aux énephosphoramides dont l'hydrolyse acide fournit selon les cas les aldéhydes 3 ou hémiacétals cycliques 4



(Laboratoire de synthèse organique, E.R.A. C.N.R.S. n° 31, Université de Paris VI, 4, place Jussieu, 75005 Paris).

83. Alcoylation des amides N,N-disubstitués ; nouvelle synthèse régiosélective de cétones,

par MM. M. Larchevêque, P. Hullot et Mlle Th. Cuvigny.

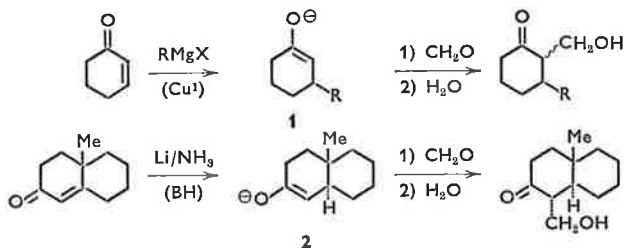
Sous l'action des amidures de lithium activés en milieu H.M.P.T., l'arrachement d'un proton en α d'une fonction amide N,N-disubstituée est aisée. Les carbanions ainsi formés, stables à basse température, sont alcoylés dans d'excellentes conditions. Cette réaction peut être appliquée à la synthèse régiosélective de cétones substituées. En particulier, l'utilisation de dérivés halogénés fonctionnels permet d'isoler avec des rendements satisfaisants des composés bifonctionnels. La synthèse de la pipéritone constitue un bon exemple des possibilités de cette nouvelle méthode.

(Laboratoire de synthèse organique, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., Université de Paris VI, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05).

84. Capture d'énolates régiospécifiques par le formaldéhyde ; application en synthèse totale en série stéroïde,

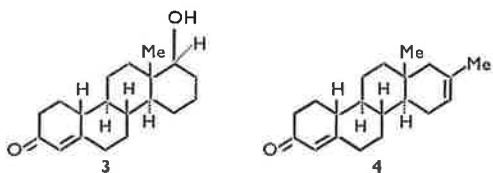
par MM. G. Stork et J. d'Angelo.

Les énolates régiospécifiques formés par addition 1,4 d'organométalliques sur les énonés 1 ou par réduction au moyen du lithium dans l'ammoniac des énonés 2 peuvent être captés par le formaldéhyde, en donnant les cétoles correspondants.



Ces cétoles sont utilisés dans la synthèse de systèmes polycycliques :

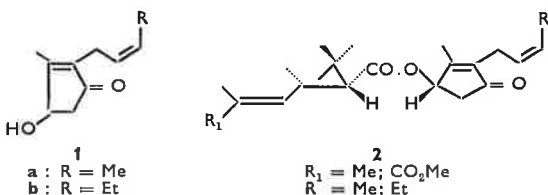
nous avons préparé ainsi la 19-nor D-homotestostérone **3** et le composé **4**, précurseur de la 19-norprogesterone.



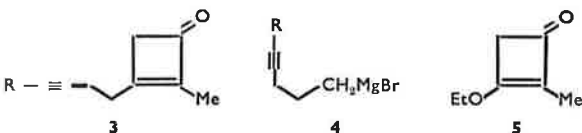
(Columbia University, New York, N.Y., U.S.A.).

86. Synthèse des ( $\pm$ )-cis-cinérone et ( $\pm$ )-cis-jasmolone, par Mlle J. Ficini et M. J. P. Genêt.

Les pyrèthrines sont les plus importants composants des insecticides naturels extraits du *Chrysanthemum cinerifolium*. La ( $\pm$ )-cis-cinérone **1a** et la ( $\pm$ )-cis-jasmolone **1b** sont les intermédiaires essentiels dans la préparation des pyrèthrines **2**, responsables de l'activité insecticide.



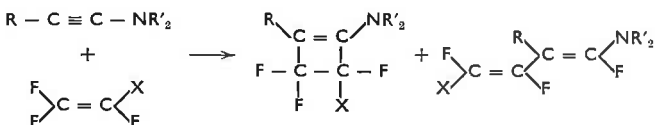
Nous proposons une synthèse de la ( $\pm$ )-cis-cinérone **1a** et de la ( $\pm$ )-cis-jasmolone **1b** en 5 étapes, à partir de cyclobuténones telles que **3** facilement obtenues par action d'organomagnésiens acétyléniques **4** sur la méthyl-2 éthoxy-3 cyclobutène-2 one-1 **5**.



(Laboratoire de chimie organique de synthèse, Université Pierre-et-Marie-Curie, 8, rue Cuvier, 75005 Paris).

87. Condensation de composés perfluorés sur les amines insaturées, par M. J. C. Blazejewski, Mme D. Cantacuzène et M. C. Wakselman.

La réactivité des énamines vis-à-vis des composés électrophiles a été mise à profit dans la condensation des perfluoro-alcènes et alcynes pour l'obtention de cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques polyfluorées. Les ynamines, plus réactives, se condensent aisément avec un grand nombre de perfluoroalcènes et conduisent, suivant la nature de l'éthylénique, soit à des produits de cycloaddition, soit à des diénamines halogénées.

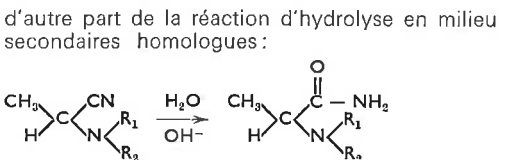


Les amines hétérocycliques tel le pyrrole sont moins réactives; avec les perfluoroalcynes on observe essentiellement des réactions de type Diels-Alder.

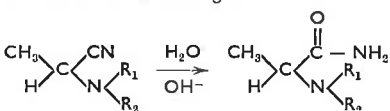
(C.N.R.S., C.E.R.C.O.A., 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais).

88. Étude comparative de la réactivité des  $\alpha$ -aminonitriles secondaires et tertiaires en solution aqueuse entre pH 10 et 14, par Mme M. Bejaud, MM. L. Mion, J. Taillades et A. Commeyras.

Nous avons déterminé les paramètres d'activation d'une part de la réaction de décomposition d' $\alpha$ -aminonitriles tertiaires diversément substitués sur l'azote:



d'autre part de la réaction d'hydrolyse en milieu basique des dérivés secondaires homologues:



Pour ces deux réactions, on observe une variation diamétralement inverse des entropies et enthalpies d'activation en fonction du degré de substitution.

La discussion de cette différence sur la base des mécanismes mis en jeu dans ces deux réactions et de l'effet de la solvation sur leur

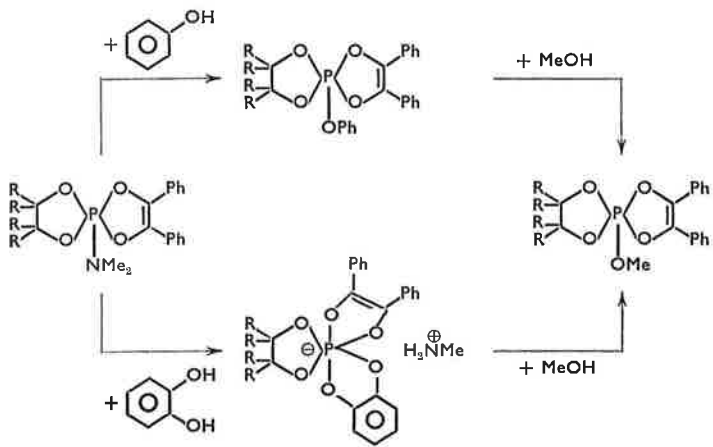
déroulement permet de proposer une interprétation au fait que les  $\alpha$ -aminonitriles tertiaires ne peuvent conduire, en milieu basique, aux acides correspondants. En admettant que les  $\alpha$ -aminonitriles sont les précurseurs prébiotiques des acides aminés naturels, on peut ainsi rendre compte du fait que le carbone  $\alpha$  de ces acides est toujours porteur d'un H.

(Laboratoire de chimie organique, associé au C.N.R.S. n° 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex).

89. Mise en évidence de composés comportant un atome de phosphore hexacoordiné, dans les réactions de substitution des spirophosphoranes,

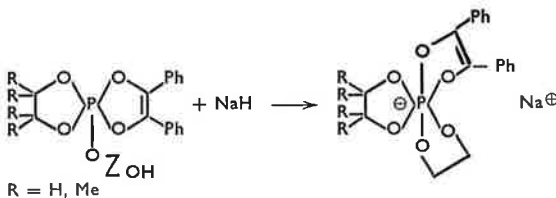
par MM. D. Bernard et R. Burgada.

La substitution d'un groupe diméthylamino par un groupe phénoxy dans les spirophosphoranes permet l'obtention d'un pentaospiro-phosphorane. Par contre, l'action du pyrocatechol sur une liaison P<sup>V</sup> — N conduit à la formation d'un composé comportant un atome de phosphore hexacoordiné, l'hydrogène mobile de la 2<sup>e</sup> fonction



phénolique étant fixé par l'amine formée. L'action du méthanol sur ce dernier composé redonne un spirophosphorane.

D'une manière analogue, l'arrachement de l'hydrogène du groupe hydroxyle libre de pentaospiro-phosphoranes comportant un enchaînement extracyclique dérivant de l'éthylène-glycol conduit à un composé dans lequel l'atome de phosphore est hexacoordiné.

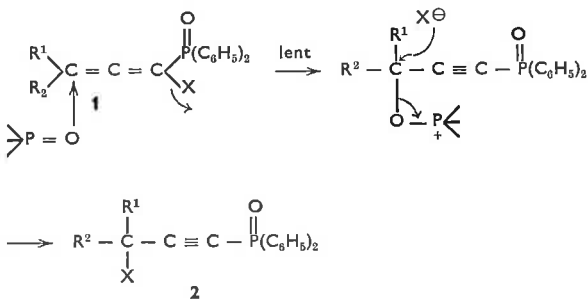


(Laboratoire de synthèse organique, E.R.A. n° 31, Université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05).

90. Réarrangement d'oxydes de diphenyl (halogéno-1 propadiényl-1,2) phosphines,

par M. J. Berlan, Mlle M. L. Capmau et M. W. Chodkiewicz.

Les oxydes de diphenyl (halogéno-1 propadiényl-1,2) phosphines **1**, préparés à partir des halogéno-1  $\alpha$ -alcynols correspondants, sont susceptibles de s'isomériser par simple chauffage en oxydes de diphenyl (halogéno-3 propynyl-1) phosphines **2**. L'étude de la cinétique de ce réarrangement et des différents facteurs l'influençant (nature de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et X, solvant, effet de sel) nous ont permis de déterminer le mécanisme de cette réaction.

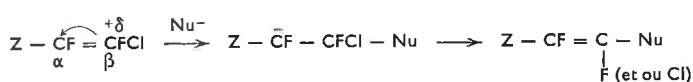


Le groupe phosphoryle agissant comme nucléophile dans le stade lent peut être indifféremment celui du composé allénique **1** ou celui de l'oxyde de phosphine propynylique **2** apparu.

(Laboratoire de recherches de chimie organique, E.R.A. 390, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05).



91. *Substitutions nucléophiles d'oléfines fluorées*, par MM. J. Normant, R. Sauvêtre et J. Villieras. La substitution nucléophile d'éthyléniques fluorés du type  $Z - CF = CFCI$  ( $Z = \Phi, RS$ ) procède par un mécanisme d'addition-élimination. L'addition a lieu sur le carbone  $C_\beta$ . L'élimination est soumise à des critères d'encombrements au niveau de l'état de transition.



Le résultat stéréochimique de la réaction est une rétention de structure. (Laboratoire de chimie des organoéléments, Tour 44-45, 2<sup>e</sup> étage, 4, place Jussieu, 75005 Paris).

92. *Influence de la nature de l'anion sur la catalyse micellaire des réactions nucléophiles anioniques*, par M. C. Lapinte et Mme P. Viout.

Nous avons comparé l'effet catalytique du C.T.A.B.,  $CH_3(CH_2)_{15} + N(CH_3)_3Br^-$ , sur les vitesses des réactions d'attaque nucléophile des ions  $HO^-$ ,  $CN^-$  et  $ArO^-$  sur l'acétate de *p*-nitrophényle. La catalyse est environ respectivement 8 et 20 fois plus importante avec les ions cyanure et phénate qu'avec les ions  $HO^-$ . En outre, dans le cas des anions phénates substitués, l'effet catalytique du C.T.A.B. ( $K_{CTAB}/K_{eau}$ ) qui est de 64 dans le cas du *p*-méthoxyphénate, décroît avec la densité de la charge sur l'anion pour n'être plus que de 7 dans le cas du dichloro-2,4 phénate.

Nos résultats montrent que la catalyse des réactions nucléophiles anioniques par les micelles cationiques dépend de la nature de l'anion, elle est d'autant plus importante que l'anion est plus associé à la phase micellaire et cette association augmente avec la dispersion de la charge de l'anion et son aptitude à former des liaisons hydrophobes. De plus, l'association de l'anion avec les ammoniums quaternaires des micelles exalte la réactivité de l'anion, et cela d'autant plus que la densité de charge sur l'atome électronégatif est grande. (Groupe de recherches n° 12, C.N.R.S., 2, rue H.-Dunant, 94320 Thiais).

93. *Résumé des travaux de recherche effectués pendant la période du 1.10.70 au 31.12.73*.

par Mlle D. Reyx, MM. P. Guillaume, P. Noireaux, J. Vassort, Mlle I. Guilmet et M. A. Burson.

#### 1. Synthèse de molécules modèles des polyalcadiènes

Un des principaux thèmes de recherche du Laboratoire de chimie organique et macromoléculaire du Mans concerne la modification chimique des polymères, plus particulièrement des polyisoprènes et polybutadiènes. C'est dans le cadre de ce thème que nous avons dû à la suite de Farmer et de ses collaborateurs, envisager l'utilisation de molécules modèles des polymères à modifier.

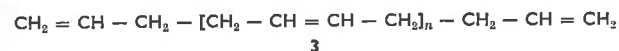
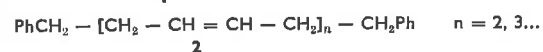
Nous avons, dans ce but, réalisé les synthèses de molécules modèles diéniques et triéniques reproduisant les enchaînements 1,4-polyisopréniques et 1,4-polybutadiéniques. Les méthodes de synthèse mises au point à cette occasion présentent un caractère répétitif et sont susceptibles d'être généralisées à la réalisation de tétraènes pentaènes, etc... modèles des polyalcadiènes.

Alors que la synthèse des modèles 1,4-polyisopréniques est réalisable avec de hauts rendements, la méthode mise au point pour la réalisation des modèles polybutadiéniques est peu avantageuse sur le plan préparatif. C'est pourquoi nous avons envisagé une méthode d'obtention plus rapide pour ces modèles mettant à profit les possibilités de réalisation de composés diéniques et triéniques 1 par réaction croisée de métathèse.

Nous avons simultanément étudié les possibilités d'utilisation de réactions croisées de métathèses entre alcènes et cycloalcènes pour la réalisation :

de composés di et triéthyléniques du type 2 contenant des noyaux aromatiques et dont la cyclisation laisse espérer l'obtention de composés à polycycles condensés ;

de composés linéaires du type 3 contenant 4,5 liaisons éthyléniques, les doubles liaisons de bout de chaîne étant susceptibles d'être modifiées sélectivement pour donner accès à des composés définis à longues chaînes hydrocarbonées  $\omega$   $\omega'$  bifonctionnelles.



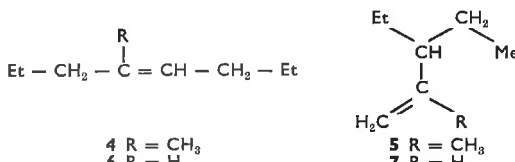
Dans chacun des cas, les conditions opératoires favorisant la réaction croisée de métathèse au détriment des réactions parasites de polymérisation et d'alkylation du solvant aromatique ont pu être déterminées.

#### 2. Mise au point sur molécules modèles de la fonctionnalisation des polyalcadiènes par réactions couplées à l'hydroboration

Les travaux de H. C. Brown ont montré que les organoboranes constituent des intermédiaires de synthèse de composés fonctionnels divers : aldéhyde, cétones, esters, nitriles, etc...

L'hydroboration des polyalcadiènes conduit à la formation d'organo-

boranes macromoléculaires que nous avons considérés comme intermédiaires de synthèse de macromolécules polyfonctionnelles inaccessibles par polymérisation. Nous avons plus particulièrement étudié sur les modèles polyisopréniques et polybutadiéniques 4, 5, 6 et 7 les réactions autorisant leur cyanométhylation et leur  $\gamma$ -oxoalkylation par utilisation de réactions couplées à l'hydroboration.



Cette étude a permis d'établir pour chacune des modifications envisagées, un ordre de réactivité des différents types d'enchaînement polyalcadiéniques et de définir les meilleures conditions (nature de l'agent d'hydroboration, température, etc.) de mise en œuvre de ces réactions par utilisation de méthodes applicables aux polymères.

#### 3. Étude sur molécules modèles de modifications structurales des polyalcadiènes

Nous avons étudié la réaction de l'isocyanate de chlorosulfonyle avec les modèles 4, 5, 6 et 7 et avons mis en évidence des différences de réactivité des différents types d'enchaînement polyalcadiéniques et des différences de sélectivité de la réaction selon les conditions opératoires et la nature des modèles amenés à subir l'action de ce réactif. Des études complémentaires sur des molécules reproduisant la succession de 2 unités polyalcadiéniques nous ont permis de mettre en évidence des réactions secondaires de cyclisation.

Par ailleurs, nous avons étudié la réaction thermique des modèles polyisopréniques 4 et 5 avec l'anhydride maléique, les microstructures des produits de la réaction ont été établis par utilisation de méthodes chimiques et spectrographiques, elles sont en accord avec un mécanisme de réaction par transfert concentré généralement admis pour les réactions de ène-synthèses.

Ces études sur modèles des modifications chimiques des polymères autorisent une meilleure définition structurale des nouveaux matériaux macromoléculaires ainsi réalisés.

Ces travaux s'insèrent dans des programmes de recherche financés par la D.G.R.S.T.

(Laboratoire de chimie organique et macromoléculaire, Faculté des Sciences, route de Laval, 72000 Le Mans).

#### 94. Synthèse de dialcools par oligomérisation anionique de monomères diéniques et vinyliques

par MM. J. Brossas et R. Rupprecht. Nous avons étudié la fonctionnalisation d'oligomères vivants à partir de monomères vinyliques et diéniques : isoprène, styrène,  $\alpha$ -méthylstyrène et diphenyl-1,1 éthyène. Nous avons déjà synthétisé des alcools terpéniques par amorçage en présence de naphthalène-lithium (1, 2). Nous avons amélioré cette technique de synthèse en utilisant directement du lithium métallique.

Les alcools obtenus ont été séparés et identifiés par résonance magnétique nucléaire, I.R. et spectroscopie de masse. Nous avons étudié simultanément l'influence du solvant, du contre-ion et de la température. L'isoprène a permis la synthèse de 4 dialcools isomères. Avec l' $\alpha$ -méthylstyrène nous avons obtenu le dialcool correspondant au tétramère ; quant au diphenyl-1,1 éthyène il a permis l'obtention d'un dialcool dimère. Le styrène qui possède une grande vitesse de propagation a donné un mélange de dialcools de masses comprises entre 240 et 100. Des polycondensations ont été réalisées avec un certain nombre de dialcools précédents par réaction sur des dichlorures d'acides ou des diisocyanates.

(1) J. Brossas, *J. Polymer Sci.*, 1973, 11, 1517.

(2) Watanabe, *J. Appl. Chem.*, 1969, 19, 318.

(Centre de recherches sur les macromolécules, C.N.R.S., 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex).

#### 95. Polymères téléchéliques hydroperoxydés

par MM. J. Brossas, J. M. Catala, G. Clouet et Mme Z. Gallot. La synthèse de polymères peroxydés a été effectuée soit par oxydation en présence d'AIBN, soit par action d'un rayonnement  $\gamma$  soit par désactivation d'extrémités anioniques vivantes par des dérivés peroxydiques organiques. Ces polymères présentent une structure de type  $POO - P$  ou des groupes hydroperoxydiques répartis au hasard sur la chaîne.

Pour notre part, nous avons étudié la réaction d'oxydation d'extrémités anioniques de polymères vivants et constaté qu'elle pouvait conduire à l'obtention de polymères dihydroperoxydés en bout de chaîne. Nous avons dans des publications antérieures montré que l'oxydation d'oligomères ou de polymères anioniques permettait la synthèse d'alcools selon une certaine procédure expérimentale. En effectuant la réaction d'oxydation en présence d'un grand excès d'oxygène, et après hydrolyse non réductrice, nous avons isolé des oligomères et des polymères monofonctionnels et bifonctionnels à extrémités hydroperoxydiques.

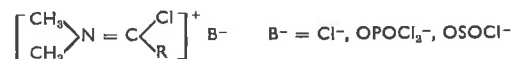
Un certain nombre de ces oligomères et polymères ont été capables de réamorcer des copolymérisations radicalaires, par exemple un styrène dihydroperoxydé a amorcé radicalairement du méthacrylate de méthyle. L'étude en G.P.C. a permis de montrer l'existence de



des résultats d'une étude systématique réalisée par plusieurs équipes (R = Me, Et, *i*Pr; R' = Me, Et, *i*Pr; X = Br, I) nous proposons une explication générale de la stéréochimie de l'alkylation basée sur l'effet stérique. Le cas de l'éthylation de 1 (R = *i*Pr) et de l'isopropylation de 1 (R = Et) a été particulièrement examiné. (Laboratoire de chimie organique et Laboratoire des composés organiques du silicium et de l'étain, associé au C.N.R.S., 351, Cours de la Libération, 33405 Talence).

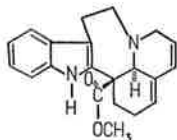
103. Observation directe, par R.M.N., des espèces solvatées de  $l^{27}Al$  : les solvates octaédriques et tétraédriques du cation  $Al^{3+}$ , par MM. J. J. Delpuech, M. R. Khadder, A. Peguy et P. Rubini. L'étude de la solvation des cations diamagnétiques, dans les solutions hydroorganiques par R.M.N. du  $^1H$ ,  $^{31}P$  et  $^{13}C$  révèle l'existence de deux signaux différents : l'un pour le solvant libre, l'autre pour le solvant lié au cation. Mais il est très exceptionnel de distinguer les différentes espèces solvatées. Dans les mélanges  $Al(ClO_4)_3 - DMMP - H_2O$ , la R.M.N. de  $l^{27}Al$ , nous a permis d'observer les différentes espèces :  $S_i \equiv Al(DMMP)_i(H_2O)_{6-i}^{3+}$ . La mesure des aires relatives correspondant à ces espèces, nous a permis, de calculer les nombres de solvation, et les constantes des équilibres entre ces espèces. Nous avons préparé à l'état solide, les solvates d'aluminium  $Al(TMPA)_8^{3+}, 3 ClO_4^-$  (a),  $Al(DMMP)_8^{3+}, 3 ClO_4^-$  (b),  $Al(DMHP)_8^{3+}, 3 ClO_4^-$  (c),  $TMPA = PO(OCH_3)_3$ ,  $DMMP = MePO(OMe)_2$ ,  $DMHP = HPO(OMe)_2$ . La R.M.N. de  $l^{27}Al$  de ces solvates dissous dans un solvant inerte le  $CH_3NO_2$ , révèle l'existence d'un septuplet. Les sept raies, et leurs intensités relatives, indiquent un arrangement octaédrique de six molécules équivalentes autour du cation  $Al^{3+}$  avec une constante de couplage entre le phosphore et l'aluminium du solvate  $P=O \dots Al^{3+}$  de 19,5, 15 et 13,4 Hz respectivement pour (a), (b), (c). Une étude similaire avec l'H.M.P.T., a été faite, la R.M.N. de  $l^{27}Al$  révèle l'existence d'un tétraèdre avec une constante de couplage de 30 Hz. (Laboratoire de chimie physique organique, Université de Nancy I, C.O. 140, 54037 Nancy Cedex).

104. Application de la résonance quadrupolaire nucléaire du chlore à l'étude d'intermédiaires réactionnels. Structure des sels de chloroimmonium, par MM. G. Jugie, J. A. S. Smith, Mme M. L. Martin et M. G. J. Martin. Le problème de la structure des intermédiaires électrophiles de la réaction de Vilmeier-Haack a été résolu par l'utilisation conjointe de la R.M.N.  $^1H$ ,  $^{13}C$  et  $^{31}P$  et de la R.Q.N.  $^{35,37}Cl$ . La R.Q.N. du chlore permet d'établir sans ambiguïté l'existence d'une liaison covalente C — Cl dans tous les intermédiaires du type



et d'exclure la présence d'une structure  $[(CH_3)_2N = C(R) - B]^+ Cl^-$ . Le caractère covalent de la liaison C — Cl mesuré par la fréquence de résonance du chlore dépend étroitement de la nature de R. Le réactif de Viehe (R = Cl) est étudié simultanément par R.Q.N. et sa structure est discutée en relation avec ses propriétés. (Chimie de coordination, Toulouse, Queen Elisabeth College, London, Chimie organique physique, Nantes).

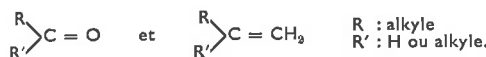
105. La spectroscopie de R.M.N. différentielle, moyen d'obtenir des spectres I.N.D.O.R. en transformée de Fourier, par MM. C. Duret, P. Gonord, S. K. Kan et G. Massiot. La spectroscopie R.M.N. différentielle est une technique propre au mode pulsé et consistant à réaliser, dans la mémoire du calculateur associé au spectromètre, la différence entre 2 spectres obtenus dans des conditions différentes. Quand on effectue la différence entre un spectre de référence et un spectre obtenu en présence d'une double irradiation, seuls subsistent, si les spectres sont bien calibrés, les effets de la double irradiation. Cette technique permet donc un repérage rapide des couplages entre noyaux, même dans le cas où des résonances sont superposées, et la mise en évidence par intégration du spectre de différence des effets Overhauser. L'efficacité de cette méthode sera montrée par l'analyse du spectre de résonance du proton d'un alcaloïde indolique, l'andraginine.



(Institut d'Électronique Fondamentale, 91405 Orsay et Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91190 Gif-sur-Yvette).

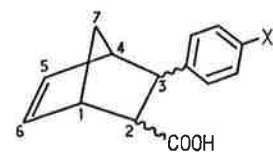
106. Résonance magnétique nucléaire du noyau  $^{17}O$ . Déplacements chimiques d'aldéhydes et de cétones, par MM. H. Dahn, C. Delseth et J. P. Kintzinger. Malgré des travaux antérieurs encourageants (1), la R.M.N. de l'isotope  $^{17}O$  de l'oxygène est peu appliquée en chimie organique surtout du fait de sa faible sensibilité et des largeurs de raie.

Cependant, l'utilisation de la transformée de Fourier permet de très longues accumulations et des mesures de déplacements chimiques de bonne précision (1 ppm pour une gamme de plus de 600 ppm). La mesure des déplacements chimiques d'une série d'aldéhydes et de cétones permet de mettre en évidence une corrélation entre les déplacements de  $^{17}O$  et ceux de  $^{13}C$  du méthylène des alcènes correspondants :



Il en résulte une relation d'additivité pour les déplacements  $^{17}O$  du type de celle définie par Stothers (2) pour les alcènes. Des écarts à cette loi d'additivité apparaissent pour des groupes R et R' volumineux. (1) H. A. Christ, P. Diehl, H. R. Schneider et H. Dahn, *Helv. Chim. Acta*, 1961, 44, 865. (2) J. B. Stothers, *Carbon-13 N.M.R. Spectroscopy*, Acad. Press, London, 1972, p. 75. (Institut de Chimie Organique, rue de la Barre 2, 1005 Lausanne, Suisse).

107. Interaction entre un groupement carboxylique et un groupement aromatique, en série norbornène, étudiée par R.M.N. du carbone 13 et par mesure du  $pK_a$ , par Mmes M. Beugelmans-Verrier\*, L. Nicolas\*, MM. A. Gaudemer\*\* et J. Parello\*\*\*. Une série d'acides carboxyliques dérivés du norbornène et de formule générale 1, 2, 3 et 4 ont été synthétisés et leur étude physico-chimique a été commencée.



1, 2, 3 et 4  
1 endo trans X = OCH<sub>3</sub>, H, Cl, NO<sub>2</sub>  
2 exo trans X = OCH<sub>3</sub>, H, Cl, NO<sub>2</sub>  
3 endo cis X = H, Cl, NO<sub>2</sub>  
4 exo cis X = H

L'examen des spectres R.M.N. du carbone 13 de ces molécules en solution dans  $CDCl_3$  montre que le déplacement chimique  $\delta_{13}C=O$  du groupement acide carboxylique dépend de la configuration des substituants en position 2 et 3 ainsi que de la nature de X. Une relation linéaire apparaît entre  $\delta_{13}C=O$  et la constante de Hammett  $\sigma$  des substituants X. Pour les séries *trans* endo 1 et exo 2, les droites sont caractérisées par des pentes voisines dont les valeurs diffèrent nettement de celle observée pour la série *cis* endo 3. Une étude parallèle portant sur la mesure des  $pK_a$  des acides carboxyliques 1 à 4 dans  $EtOH - H_2O$  (50/50; v/v) à 25 °C indique que leur dissociation est influencée également par la configuration des substituants en position 2 et 3 et la nature chimique du radical X. Ces résultats sont discutés dans le cadre d'un effet de « solvation » intramoléculaire du groupement carboxylique par le groupement aromatique. (\* Laboratoire de chimie organique biologique, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay; \*\* Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., Gif-sur-Yvette; \*\*\* Équipe de recherche C.N.R.S. n° 140, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier).

108. Rôle respectif du solvant et des substituants dans la stabilisation de la charge à l'état de transition de la bromation des oléfines aromatiques, par Mme M. F. Ruasse et M. J. E. Dubois.

La variation de la stéréochimie de la bromation du stilbène en fonction de la polarité du solvant est généralement interprétée par une compétition entre le pontage par le brome et le solvant dans la stabilisation de la charge de l'intermédiaire. D'une part, l'existence d'une relation linéaire,  $\log k/k_0 = 1,2 Y$ , pour la bromation du stilbène dans des solvants de pouvoir ionisant variable, montre que la solvation nucléophile de l'état de transition est peu importante. D'autre part, les substituants des cycles aromatiques du stilbène,  $X - C_6H_4 = C_6H_4 - Y$ , sont capables de modifier totalement la répartition de charge entre les carbones oléfiniques et le brome. L'analyse des effets cinétiques de substituants montre en effet que l'intermédiaire est carbonium (charge sur l'un ou l'autre carbone) quand X ou Y est fortement donneur et bromonium pour X et Y fortement attracteurs. La confrontation de ces deux types de données suggère que l'importance de la charge à l'état de transition est réglée par la solvation électrophile de la partie anionique et sa distribution par les possibilités stabilisatrices des substituants. (Laboratoire de chimie organique physique, 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris).

109. Tentative de classification des polarités des phases stationnaires (G.L.C.) grâce à des relations linéaires extrathermodynamiques, par M. R. Fellous, Mme L. Lizzani-Cuvelier, MM. J.-P. Rabine et R. Luft.

Dans une série homogène de composés, les variations des logarithmes des temps de rétention relatifs réduits  $\log t'_R$  peuvent être représentés par une relation linéaire extrathermodynamique où intervient l'influence globale de chaque groupement R variable :

$$\log t'_R = \rho^* \sigma^* + \delta E_s + h(n - 3).$$



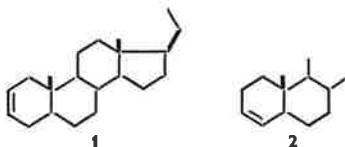


la position du disaccharide dans la tylosine **2**, derniers problèmes structuraux non résolus au sujet de ces substances, ont pu être précisés.

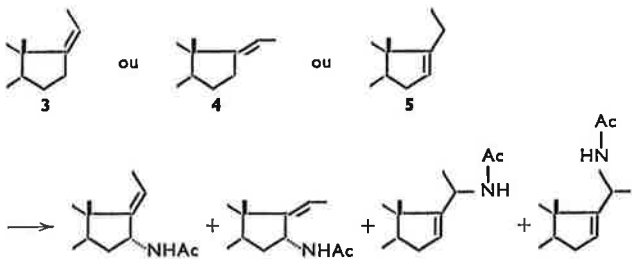
(The Kitasato Institute, Tokyo 108, Japon et Institut de Chimie des Substances Naturelles C.N.R.S., 91 Gif-sur-Yvette.)

115. *Amination allylique d'oléfines stéroïdiques par l'intermédiaire de complexes mercuriques*, par MM. B. Delpech et Q. Khuong-Huu.

Le (5 $\alpha$ ) prégénène-2 **1** et le (5 $\alpha$ ) prégénène-3 **2**, traités par Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et l'acétonitrile, conduisent, après réduction par NaBH<sub>4</sub>, à des mélanges d'acétamides saturés et allyliques.



Par contre les (5 $\alpha$ ) prégénène-17 (Z) **3** et (E) **4** et le (5 $\alpha$ ) prégénène-16 **5**, traités par les mêmes réactifs, conduisent uniquement à des acétamides allyliques.



L'agent réducteur n'est pas indispensable pour la démercuration dans le cas des oléfines **3**, **4** et **5**. L'ouverture transdiaxiale « antiparallèle » du mercurinium rend compte de la stéréochimie des amides saturés obtenus. Un mécanisme faisant intervenir un carbocation allylique est proposé pour expliquer la formation des amides insaturés.

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

116. *Configurations absolues et dichroïsme circulaire de benzhydrols monosubstitués en para*,

par MM. A. Schoofs, M. Perlat et J. P. Guetté.

La configuration absolue de benzhydrols monosubstitués en *para* pX — C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> — CHO — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (X = OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub> et CF<sub>3</sub>) a été déterminée de deux manières différentes : corrélation chimique et méthode du dédoublement partiel de Horeau. Le pouvoir rotatoire spécifique des énantiomères purs a pu être calculé à partir des dosages des mélanges d'antipodes effectués par R.M.N. en présence de complexes chiraux de terres rares.

Les spectres de dichroïsme circulaire de ces benzhydrols et celui du parabromobenzhydrol seront présentés et discutés.

(Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France, 75231 Paris Cedex 05).

117. *Influences des interactions donneur-accepteur au cours d'une synthèse asymétrique*,

par M. J. Capillon, Mme M. Guetté et M. J. P. Guetté.

Nous présentons les résultats de travaux qui nous ont permis de réduire asymétriquement pour la première fois des benzophénone monosubstituées en *para* pX — C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> — CO — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (X = CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub> ou Br) par des magnésiens pY — C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> — CH (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) — CH<sub>2</sub>Mg Cl (Y = H ou OCH<sub>3</sub>). Deux états de transition diastéréoisomères sont possibles pour cette réduction asymétrique. Nos résultats mettent en évidence, dans certains cas, l'influence stabilisante des interactions donneur-accepteur au sein d'un des états de transition.

(Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France, 75231 Paris Cedex 05).

118. *Préparation de composés de forte pureté optique à l'aide de la lumière polarisée circulairement*,

par MM. G. Balavoine, A. Moradpour, J. F. Nicoud et H. B. Kagan.

La photodécomposition asymétrique d'un mélange racémique par la lumière polarisée circulairement est analysée du point de vue cinétique. Des prévisions quantitatives sur la pureté optique du composé récupéré et du produit formé ont pu être faites, compte tenu des facteurs d'anisotropie *g* actuellement connus. Des expériences ont été réalisées sur le *dl* camphre et la *dl* trans-hydradinnone-2. Des puretés optiques dépassant 20 % ont été observées (H. B. Kagan, G. Balavoine, A. Moradpour, J. Mol. Evolution, 1974, sous presse; G. Balavoine, A. Moradpour, H. B. Kagan, J. amer. Chem. Soc., 1974, 95, sous presse). La signification prébiotique possible de ces résultats sera brièvement discutée.

(Laboratoire de synthèse asymétrique, E.R.A. n° 070395 du C.N.R.S., Bâtiment 420, Centre d'Orsay, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay).

119. *Ligands macropolycycliques chiraux*, par MM. J. M. Lehn et J. Simon.

Nous décrivons la synthèse de différents systèmes macropolycycliques rendus chiraux par l'introduction d'un groupement binaphtyl bloqué. Les ligands chiraux ainsi obtenus permettent de former des complexes d'inclusion avec des cations métalliques et des associations moléculaires avec des substrats aromatiques.

Ces deux propriétés permettent la résolution partielle d'un mélange racémique d'antipodes optiques dont l'étude sera abordée.

(Laboratoire de chimie organique physique, Institut de Chimie, Université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise-Pascal, B.P. 296/R8, 67008 Strasbourg Cedex).

120. *Propriétés stéréoelectroniques et réactivité de l'intermédiaire tétraédrique dans l'hydrolyse d'amides : étude non empirique d'aminodihydroxyméthanes*, et relation avec la catalyse enzymatique,

par MM. J. M. Lehn et G. Wipff.

Nous avons calculé par une méthode ab initio la structure électronique de quinze conformations différentes de l'aminodihydroxyméthane CH(OH)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> pris comme modèle de l'intermédiaire tétraédrique se formant dans l'hydrolyse d'amides. Les résultats obtenus précisent les nécessités conformationnelles pour une réactivité et une sélectivité optimales dans cette réaction d'importance chimique et biologique. Les principales conclusions sont en accord avec les données expérimentales concernant les longueurs de liaison et la réactivité de molécules voisines :

a) La liaison C — X (X = O, ou X = N) la plus longue et la plus faible est celle qui a le plus grand nombre de paires libres antipériplanaire (app), sans avoir de paire libre sur X app à une liaison adjacente.

b) La liaison C — X est plus forte quand la liaison X — H est en position axiale (parallèle à C — H) que quand elle est équatoriale.

c) Les effets électroniques et structuraux ci-dessus opérant simultanément fournissent un ensemble complexe des propriétés des liaisons des quinze conformations gauches possibles de CH(OH)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, et pourraient jouer un rôle important dans la compréhension des catalyses moléculaire et enzymatique. L'espèce tétraédrique calculée la plus stable, qui se forme de préférence dans l'hydrolyse non enzymatique, n'est pas la plus labile. Par contre, la disposition des groupements du site actif d'un enzyme peut stabiliser l'intermédiaire tétraédrique dans une configuration telle que les effets stéréoelectroniques ci-dessus conduisent à une réaction rapide et spécifique.

Il devient ainsi possible, en connaissant le conformère optimal pour une réaction donnée, de proposer une géométrie optimale du site actif.

(Laboratoire de chimie organique physique, Institut de Chimie, Université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise-Pascal, B.P. 296/R8, 67008 Strasbourg Cedex).

## Division de chimie physique et minérale

### Journées sur l'état solide

Paris, 26 et 27 septembre 1974

La première journée, le jeudi 26 septembre, sera réservée à l'étude des problèmes purement structuraux, la seconde, le vendredi 27, sous la direction de M. Hagenmuller, à l'étude des relations entre structure et propriétés physiques.

Ces Journées se tiendront à l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris (5<sup>e</sup>) et débuteront le matin à 9 heures et l'après-midi à 14 heures. Le programme est indiqué ci-dessous.

### Jeudi 26 septembre (matinée)

#### Amphithéâtre A (Grand amphithéâtre)

9 heures, (1) MM. W. Granier, J. Durand, L. Cot et C. Avinens : *Étude des liaisons P — O et P — F dans les ensembles tétraédriques PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>3</sub>F<sup>2-</sup> et PO<sub>2</sub>F<sup>2-</sup> par diffraction des rayons X.*

9 h 20, (2) MM. A. Guette et R. Naslain :

*Sur la cristallographie de quelques phases riches en bore.*

9 h 40, (3) MM. A. Verbaere et M. Tournoux :

*Discussion de l'activité stéréochimique du doublet solitaire du thallium I.*

10 heures, (4) MM. G. Meunier, M. Bertaud et J. Galy :

*Cristallographie du sélénium tétravalent.*

10 h 20, (5) MM. E. Philipot, M. Ribes, J. C. Jumas, J. Fourcade et M. Maurin :

*Evolution de la coordination de l'étain dans les thioestannates. Système Na<sub>2</sub>S — SnS<sub>2</sub>.*

10 h 40, (6) MM. R. Marchand, Y. Piffard, M. Tournoux, R. Olazcuaga, J. M. Reau, M. Devalette, G. Le Flem et P. Hagenmuller :

*Relation entre structures et propriétés physiques dans les phases Na<sub>4</sub>XO<sub>4</sub> (X = Si, Ti, Cr, Mn, Co, Ge, Sn, Pb) et K<sub>4</sub>XO<sub>4</sub> (X = Ti, Cr, Mn, Ge, Zr, Sn, Hf, Pb).*

11 heures, (7) MM. M. Noguès et P. Poix :

*Contribution à la connaissance de la transition cubique-quadratique du type Jahn-Teller dans le système ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> — ZnSn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.*

11 h 20, (8) MM. J. Chenavas, J. J. Capponi, A. Collomp, J. C. Joubert et M. Marezio :

*Synthèse sous haute pression de nouveaux oxydes ferromagnétiques.*

11 h 40, (9) MM. A. Daoudi, G. Demazeau et G. Le Flem :  
*Les gallates doubles de calcium et de terres rares.*

#### Amphithéâtre B

9 heures, (10) MM. A. Carpy, J. Galy, R. Portier et M. Fayard :  
*La série (Na, Ca)<sub>n</sub>Nb<sub>n</sub>O<sub>3n+2</sub> : structures et défauts planaires.*  
9 h 20, (11) MM. R. Portier, M. Fayard, A. Carpy et J. Galy :  
*La série (Na, Ca)<sub>n</sub>Nb<sub>n</sub>O<sub>3n+2</sub> : phases hybrides à très longues périodes.*  
9 h 40, (12) M. C. Boulesteix :  
*Étude par microscopie électronique des sesquioxides de terres rares.*  
10 heures, (13) MM. Nguyen Huy Dung et C. Dagron :  
*Structures cristallines des polytypes LSeF (L = Y, Ho, Er) orthorhombiques (20r et 60r) et monocliniques (4 M). Relations structurales.*  
10 h 20, (14) Mlle G. Ghemard et M. J. Étienne :  
*Étude structurale de la non-stœchiométrie des sulfotellurures de terres rares.*  
10 h 40, (15) MM. F. Studer et B. Raveau :  
*Nouvelles données structurales sur les oxydes ternaires de type « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » des systèmes AM<sub>2</sub>O<sub>6</sub> — M<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (A = Eu<sup>II</sup>, Pb, Sr; M = Nb, Ta).*  
11 heures, (16) MM. C. Delmas et C. Fouassier :  
*Évolution structurale des phases K<sub>x</sub>MO<sub>3</sub> (x ≤ 1), (M = Mn, Cr, Co).*  
11 h 20, (17) MM. J. L. Chermant, M. Coster, A. Deschanvres et A. Iost :  
*Caractérisation des matériaux biphasés par métallographie quantitative et essais mécaniques.*  
11 h 40, (18) MM. J. Gallay, B. Mercey, D. Chippaux et A. Deschanvres :  
*Étude de composés semi-conducteurs de type chalcopyrite.*

#### Jeud 26 septembre (après-midi)

##### Amphithéâtre A (Grand amphithéâtre)

14 heures, (19) M. Ch. Cros, Mme R. Feurer, MM. Pouchard et P. Hagenmuller :  
*Sur les systèmes MF — VF<sub>2</sub> — VF<sub>3</sub> (M = Na, K, Rb, Cs).*  
14 h 20, (20) MM. R. Von der Mühl, J. Ravez et P. Hagenmuller :  
*Étude structurale systématique des phases fluorées ternaires des éléments alcalino-terreux et du plomb.*  
14 h 40, (21) MM. M. Vlasse, J. C. Massies, J. P. Chaminade et M. Pouchard :  
*Sur une nouvelle structure intermédiaire entre le pyrochlore et la wéberite.*  
15 heures, (22) MM. J. Darriet et J. Galy :  
*Stabilisation du ruthénium sous divers degrés d'oxydation dans le système Na — Ru — O.*  
15 h 20, (23) MM. R. Olazcuaga, J. M. Reau et G. Le Flem :  
*Classification structurale des composés oxygénés alcalins ou alcalino-terreux du chrome + V et du manganèse + V.*  
15 h 40, (24) MM. H. N. Migeon, F. Jeannot, M. Zanne, C. Gleitzer et J. Aubry :  
*Nouveaux développements dans l'étude des systèmes Li — M — O (M = Co, Ni, Cu).*  
16 heures, (25) MM. M. J. Philippe, B. Malaman et B. Roques :  
*Propriétés structurales de quelques phases binaires : Fe — Ge, Fe — Ga, et ternaires : Fe — Ge — Ga.*  
16 h 20, (26) MM. J. Grannec, L. Lozano, P. Sorbe et J. Portier :  
*Sur un nouvel hexafluorure du nickel trivalent Li<sub>3</sub>NiF<sub>6</sub>.*  
16 h 40, (27) M. P. Gravereau :  
*Filiations structurales dans les séries M<sup>n</sup>Fe(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. nH<sub>2</sub>O avec M<sup>n</sup> = Na, K, Ti, NH<sub>4</sub>, Cs, Rb et n = 0, 1, 2.*

##### Amphithéâtre B

14 heures, (28) MM. H. Brusset, Nguyen Quy Dao et Sadok Chourou.  
*Structure cristalline du composé heptafluoré d'uranyle de potassium dihydraté de formule K<sub>3</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>7</sub>. 2 H<sub>2</sub>O.*  
14 h 20, (29) MM. H. Brusset, Nguyen Quy Dao et Mohamed Knidiri :  
*Étude de « l'effet cristal » sur les vibrations de l'ion UO<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans les composés M<sub>3</sub>UO<sub>2</sub>F<sub>5</sub> par spectroscopies d'absorption infra-rouge et diffusion Raman.*  
14 h 40, (30) Mme C. Levy-Clement :  
*Étude structurale de CaPb(OH)<sub>6</sub> par diffraction des rayons X et spectroscopie d'absorption infrarouge.*  
15 heures, (31) MM. J. M. Manoli, C. Potvin et G. Pannetier :  
*Étude structurale de quelques complexes du ruthénium (II) de type [RuX<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)L<sub>2</sub>] et [RuHX(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)L<sub>2</sub>], avec X = Cl, L = amine.*  
15 h 20, (32) M. C. Rey, Mme M. Vignoles, MM. J. C. Trombe et G. Montel :  
*Mise en évidence du caractère d'échangeur d'ions des apatites oxygénées.*  
15 h 40, (33) MM. J. C. Heughebaert et G. Montel :  
*Influence des ions carbonate sur l'hydrolyse des orthophosphates de calcium précipités.*  
16 heures, (34) MM. L. Schapbach, A. Percheron, J. C. Achard, M. R. Troupel, J. Sarradin et G. Bronoel :  
*Étude des systèmes formés par les alliages pseudobinaires de type LaNi<sub>6</sub> avec l'hydrogène.*

16 h 20, (35) MM. J. Bernardini, A. Combe-Brun et J. Cabane :  
*Hétérodiffusion dans l'argent sous atmosphère oxydante.*  
17 heures, (36) M. G. Moya :  
*Détermination expérimentale de l'énergie de liaison des complexes (lacune-oxygène) dans l'argent.*

#### Vendredi 27 septembre (matinée)

##### Amphithéâtre A (Grand amphithéâtre)

9 heures, (37) MM. G. Villeneuve et P. Hagenmuller :  
*Transitions métal-isolant : exemple de V<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> et V<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2</sub>.*  
9 h 25, (38) MM. E. Barthelemy, M. F. Gardette et O. Gorochov :  
*Transition isolant-métal dans NiS. Étude de l'influence de la non-stœchiométrie et des substitutions anioniques et cationiques.*  
9 h 45, (39) MM. C. Godart, D. Ravot, J. C. Achard et C. Llinares :  
*Étude de l'évolution de la transition semiconducteur-métal dans les chalcogénures de terres rares.*  
10 h 5, (40) MM. J. M. Mercurio, R. Naslain et J. Etourneau :  
*Propriétés électriques et magnétiques des hexaborures de terres rares.*  
10 h 25, (41) MM. P. Molinie, L. Trichet, J. Rouxel et D. Jerome :  
*Rôle de la lacune de Van der Waals sur certains aspects des propriétés conductrices et supraconductrices de chalcogénures lamellaires IV<sub>B</sub> et V<sub>B</sub>.*  
10 h 45, (42) MM. L. Rivoalen, A. Kahn et J. Livage :  
*Application de la R.P.E. à l'étude du pentoxyde de vanadium obtenu par hyper-trempe.*  
11 h 5, (43) MM. D. Michel et M. Perez y Jorba :  
*Application de la spectroscopie Raman à l'étude de quelques structures dérivées de la fluorite.*  
11 h 25, (44) MM. J. P. Boilot et J. Théry :  
*Application de la R.M.N. du sodium à l'étude des électrolytes solides de type alumine β.*

#### Vendredi 27 septembre (après-midi)

##### Amphithéâtre A (Grand amphithéâtre)

14 heures, (45) MM. C. Deportes, D. Ravaine, J. L. Souquet, J. M. Reau, J. Claverie et G. Campet :  
*Application du tracé des diagrammes d'impédance complexe à la détermination de la conductivité ionique de PbF<sub>2</sub>β.*  
14 h 20, (46) MM. J. M. Palau, S. Vilminot, L. Cot, L. Lassabatère et M. Maurin :  
*Analyse des cycles d'hystérésis dans LiN<sub>3</sub>H<sub>5</sub>BeF<sub>4</sub>.*  
14 h 40, (47) MM. G. Desgardin, G. Jeanne et B. Raveau :  
*Étude des propriétés ferroélectriques de quelques oxydes de type pyrochlore.*  
15 heures, (48) MM. M. Poulain, M. Poulain, P. Brun et J. Lucas :  
*Propriétés spectroscopiques des fluorozirconates de terres rares.*  
15 h 20, (49) MM. B. Latourrette, J. Grannec, B. Tanguy et C. Fouassier :  
*Émission f → f de l'eupromium divalent.*  
15 h 40, (50) MM. O. Evrard, N. Tannières et J. Aubry :  
*Étude structurale et thermomagnétique des oxydes ternaires de type LnFe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>O<sub>4</sub> (Ln = Ho à Lu, Y).*  
16 heures, (51) MM. A. Tressaud, J. M. Dance et J. Portier :  
*Cristallochimie et étude magnétique des wéberites fluorées.*  
16 h 20, (52) MM. C. Chauvel, O. Kahn et J. C. Bernier :  
*Interactions magnétiques d'échange entre ions vanadium dans deux perovskites.*  
16 h 40, (53) Mmes F. Basile, A. Banadisar, C. Djega-Mariadassou et M. P. Poix :  
*Étude des propriétés magnétiques du système « Fe<sub>2-2x</sub>Co<sub>1+x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> ».*  
17 heures, (54) MM. C. Max, G. Le Caër et B. Roques :  
*Étude des propriétés magnétiques du monogermaniure de fer monoclinique et de ses solutions solides avec le cobalt et le nickel.*

#### Résumés des communications

1. Étude des liaisons P — O et P — F dans les ensembles tétraédriques PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, PO<sub>3</sub>F<sup>2-</sup> et PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>-</sup> par diffraction des rayons X, par MM. W. Granier, J. Durand, L. Cot et C. Avinens.  
L'étude structurale par diffraction des rayons X de deux monofluorophosphates (Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F et LiKPO<sub>3</sub>F. H<sub>2</sub>O) puis de difluorophosphates alcalins (MPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> avec M = K, NH<sub>4</sub>, Cs, Ti) nous a permis de donner les dimensions précises des ions PO<sub>3</sub>F<sup>2-</sup> et PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>-</sup> en présence ou en l'absence de liaisons hydrogène.  
Le tableau ci-dessous met en évidence l'influence de la substitution des atomes d'oxygène par des atomes de fluor dans le tétraèdre PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. La substitution progressive d'atomes d'oxygène par un, deux puis trois atomes de fluor raccourcit graduellement la liaison P — O et augmente son caractère π.

	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	PO <sub>3</sub> F <sup>2-</sup>	PO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>-</sup>	POF <sub>3</sub>	PF <sub>3</sub>
P — O	1,546 Å	1,509 Å	1,469 Å	1,450 Å	
P — F		1,587 Å	1,565 Å	1,52 Å	1,57 Å

(Université des Sciences et Techniques du Languedoc, E.R.A. 314, Chimie des matériaux, Laboratoire de chimie minérale C, place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex).

2. Sur la cristallographie de quelques phases riches en bore, par MM. A. Guette et R. Naslain.

Les phases riches en bore sont caractérisées par l'existence de squelettes covalents tridimensionnels d'atomes de bore qui peuvent être décrits de façon relativement simple à partir de clusters bien définis. Dans de nombreux cas, le polyèdre de coordination du bore au sein de son sous-réseau est une pyramide à base pentagonale. L'expérience montre que la liaison B—B échangée entre l'atome de bore situé au sommet de la pyramide et celui localisé en son centre est dirigée sensiblement suivant le pseudo-axe de symétrie A 5 du motif. L'existence de ce pseudo élément de symétrie est à l'origine de la complexité de la cristallographie des phases riches en bore. Dans le tétraborure de magnésium  $MgB_4$ , les motifs pyramidaux sont partiellement condensés et forment des chaînes infinies par mise en commun d'arêtes. Les atomes de magnésium sont localisés au sein de tunnels alors que des liaisons B—B interchaînes contribuent à engendrer le squelette tridimensionnel d'atomes de bore.  $MgB_4$  est la seule phase actuellement connue dans laquelle les motifs pyramidaux à pseudo-axe de symétrie A 5 possèdent une certaine individualité. Dans tous les autres cas ces motifs sont entièrement condensés pour former des icosaèdres  $B_{12}$  ou des clusters encore plus complexes comme  $B_{12}(B_6)_{12}$  ou même  $B_{12}(B_{12})_{12}$ . Cette filiation structurale dans laquelle se conservent les pseudo-axes A 5 sera illustrée sur quelques exemples.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

3. Discussion de l'activité stéréochimique du doublet solitaire du thallium I, par MM. A. Verbaère et M. Tournoux.

Le thallium I dans la classification périodique se comporte comme un élément frontière en ce qui concerne l'activité stéréochimique de son doublet solitaire. Il se distingue en cela des éléments lourds des groupes V B et VI B et VII B. Dans une série de composés oxygénés appartenant à un système Ti—O—M l'activité stéréochimique du doublet évolue avec la teneur en thallium. C'est ainsi par exemple que dans  $Tl_2Ti_4O_9$  aucune activité stéréochimique ne peut être décelée, l'environnement du thallium I étant alors tout à fait comparable à celui du sodium ou du potassium dans les titanates alcalins. Au contraire dans  $Tl_2TiO_3$  une activité se manifeste : tous les atomes d'oxygène participant à l'environnement du thallium sont situés d'un même côté par rapport à ce cation.

L'examen du spectre de l'ion libre  $Tl(I)$  et de l'influence du champ créé par les ligands sur les niveaux d'énergie permet d'expliquer le phénomène d'activité stéréochimique qui peut aussi se discuter en terme d'énergie de polarisation.

(Laboratoire de chimie minérale B, U.E.R. de Chimie, B.P. 1044, 44 Nantes).

4. Cristallographie du sélénium tétravalent, par MM. G. Meunier, M. Bertaud et J. Galy.

L'étude cristallographique des systèmes  $SeO_2—MO$  ( $M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ ),  $SeO_2—M_2O_3$  ( $M = Cr, Fe$ ),  $SeO_2—MO_2$  ( $M = Ti, V$ ) et  $SeO_2—V_2O_5$  a permis de mettre en évidence un grand nombre de phases nouvelles.

Une étude structurale approfondie a été entreprise afin de préciser l'environnement oxygéné du sélénium + IV peu étudié à ce jour. Les structures cristallines de  $VSe_2O_8$  et de  $ZnSe_2O_8$  ont été déterminées ; elles apportent des informations originales quant à la conformation du groupement  $Se_2O_8^{2-}$ . Le rôle stéréochimique de la paire non liée  $4s^2$  du sélénium est précisé.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, Talence).

5. Évolution de la coordination de l'étain dans les thioannates. Système  $Na_2S—SnS_2$ , par MM. E. Philippot, M. Ribes, J. C. Jumas, J. Fourcade et M. Maurin.

L'étude du système  $SnS_2—Na_2S$  par réaction dans l'état solide a permis d'isoler quatre phases nouvelles pour des valeurs du rapport  $n = Na_2S/SnS_2$  égales à 2, 3/2, 1 et 2/3 auxquelles on peut attribuer les formules  $Na_4SnS_4$ ,  $Na_6Sn_2S_7$ ,  $Na_2SnS_3$  et  $Na_4Sn_2S_8$ . L'étude structurale détaillée de ces phases par diffraction X sur monocristal montre une évolution dans la coordination de l'étain par les atomes de soufre. Tétracoordination dans  $Na_4SnS_4$  et  $Na_6Sn_2S_7$ . Tétracoordination et pentacoordination dans  $Na_2SnS_3$ . Hexacoordination dans  $Na_4Sn_2S_8$  (structure ordre-désordre).

L'arrangement simple ou complexe de ces motifs de coordination est bien défini et discuté relativement aux autres composés thio des éléments de la colonne IV B et par rapport aux oxostannates.

(Université des Sciences et Techniques du Languedoc, E.R.A. 314, Chimie des matériaux, Laboratoire de chimie minérale C, place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex).

6. Relations entre structures et propriétés physiques dans les phases  $Na_4XO_4$  ( $X = Si, Ti, Cr, Mn, Co, Ge, Sn, Pb$ ) et  $K_4XO_4$  ( $X = Ti, Cr, Mn, Ge, Zr, Sn, Hf, Pb$ ), par MM. R. Marchand, Y. Piffard et M. Tournoux \*, et MM. R. Olazcuaga, J. M. Reau, M. Devalette, G. Le Flem et P. Hagenmuller \*\*.

Les phases  $Na_4XO_4$  ( $X = Si, Ti, Cr, Mn, Co, Ge, Sn, Pb$ ) et  $K_4XO_4$  ( $X = Ti, Cr, Mn, Ge, Zr, Sn, Hf, Pb$ ) qui cristallisent dans le système

triclinique sont isotypes. La structure de l'orthostannate  $K_4SnO_4$  effectuée sur monocristal met en évidence l'existence de groupements tétraédriques  $SnO_4$  isolés les uns des autres. Les propriétés optiques et magnétiques, étudiées lorsque X est le chrome, le manganèse ou le cobalt, confirment l'environnement tétraédrique de l'élément de transition.

(\* Laboratoire de chimie minérale B, U.E.R. de Chimie, B.P. 1044, Nantes et \*\* Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

7. Contribution à la connaissance de la transition cubique-quadratique du type Jahn-Teller dans le système  $ZnMn_2O_4—Zn_2SnO_4$ , par MM. M. Nogues et P. Poix.

Dans le système  $ZnMn_2O_4—Zn_2SnO_4$ , l'existence d'un domaine biphasé, qui n'est pas un domaine d'hétérogénéité chimique, est mis en évidence par une étude de la transformation structurale « spinelle-haussmanite » due à l'effet Jahn-Teller des ions  $Mn^{2+}(3d^4)$ . La transformation « cubique-quadratique » est discontinue et réversible ; les deux phases, de structure différente, coexistent pendant la transition et ont même composition chimique et même distribution des cations ; il en résulte que, lorsque la température est basse, la transformation semble « bloquée » à la température ambiante, ce qui conduit à l'observation de composés biphasés.

(Laboratoire de chimie minérale, Bâtiment 420, 91 Orsay).

8. Synthèse sous haute pression de nouveaux oxydes ferromagnétiques, par MM. J. Chenavas, J. J. Capponi, A. Collomb, J. C. Joubert et M. Marezio.

L'utilisation des techniques de haute pression pour la synthèse des matériaux permet d'explorer un grand nombre de systèmes nouveaux, tels que les systèmes solide-gaz ou solide-liquide ou les systèmes solide-solide dans lesquels l'un des constituants soit se décompose à température élevée (par réduction par exemple) soit possède une pression de vapeur élevée (solides volatils), ce qui rend très difficile l'étude de ces systèmes à température élevée. De plus, même les systèmes les mieux connus sont souvent considérablement modifiés par l'effet de la pression, la plupart des cations subissant une augmentation de leur coordination. Ainsi, il en résulte de nouvelles coordinations jusqu'ici inconnues et parfois même de nouveaux types de liaisons sont établis, conduisant à la découverte de nouveaux types structuraux.

Un exemple particulièrement intéressant est fourni par la famille des composés de formule  $ACu_3B_4O_{12}$ , dont le composé type a pour formule  $CaCu_3^2+Mn_4^4+O_{12}$ . Ces composés possèdent une structure qui dérive de celle de la pérovskite  $ABO_3$ , dans laquelle les sites octaédriques réguliers B sont occupés par des ions de taille moyenne, ici les cations  $Mn^{4+}$ , alors que les sites A ordinairement occupés par les gros cations se répartissent en deux sous-réseaux, dans lesquels les cations A et C possèdent respectivement les coordinations 12 et 8.

La maille conserve la symétrie cubique avec un paramètre double de celui de la pérovskite simple. L'effet de la pression est d'une part d'obliger des cations tels que  $Ca^{2+}$  ou les terres rares  $Ln^{3+}$  à occuper un site dodécédrique régulier de grande dimension ( $CN = 12$ ) et de forcer les ions  $Cu^{2+}$  à adopter une coordination anormale de huit oxygènes, avec quatre premiers voisins à 1,91 Å formant un carré, et quatre autres à 2,75 Å formant un rectangle perpendiculaire au carré précédent.

Un grand nombre de ces composés sont ferromagnétiques à la température ambiante. Les propriétés magnétiques (points de Curie, diffraction neutronique, etc...) seront présentées ainsi que leur relation avec la structure cristallographique.

(Laboratoire des rayons X du C.N.R.S., avenue des Martyrs, 38 Grenoble Gare.)

9. Les gallates doubles de calcium et de terres rares, par MM. A. Daoudi, G. Demazeau et G. Le Flem.

Les gallates doubles de calcium et de terres rares  $CaLnGaO_4$  ( $Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$  et  $Yb$ ) comportent une variété allotropique de type olivine. Une seconde variété de type  $K_2NiF_4$  ou  $K_2NiF_4$  déformé apparaît sous l'effet de la température ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm$ ) ou de la pression ( $Ln = Eu, Gd, Tb, Dy$ ). L'évolution structurale des phases  $CaLnGaO_4\beta$  est analysée : l'effet de la pression et celui de la diminution de la taille de la terre rare tendent à se compenser.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

10. La série  $(Na, Ca)_nNb_nO_{3n+2}$  : structures et défauts planaires, par MM. A. Carpy \*, J. Galy \*\*, R. Portier \*\* et M. Fayard \*\*.

Une série de phases homologues de formule  $(Na, Ca)_nNb_nO_{3n+2}$  a été mise en évidence dans le système binaire  $Ca_2Nb_2O_7—NaNbO_5$ . Une étude couplée par rayons X et microscopie électronique a été effectuée.

Ces phases de symétrie orthorhombique sont caractérisées par l'existence de feuillets crénelés parallèles au plan xOz, de type pérovskite, séparés par un plan cationique d'atomes A. Le décalage de deux feuillets successifs est un vecteur dont la composante x est a/2 et la composante y environ 2,25 Å. Les feuillets de composition  $(A_{n-2}Nb_nO_{3n+2})_\infty$  ( $A = Na, Ca$ ) ont une épaisseur variable (n octaèdres) d'un membre de la série à l'autre.

Un mécanisme de diffusion, impliquant la formation de défauts

planaires et leur migration à l'intérieur du cristal, est proposé pour les phases de type pérovskite  $ABO_{3+m}$ .  
(\* Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33405 Talence et \*\* Laboratoire de métallurgie structurale des alliages ordonnés, E.R.A. 221, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05).

11. La série  $(Na, Ca)_nNb_nO_{3n+2}$ : phases hybrides à très longues périodes,

par MM. R. Portier \*, M. Fayard \*, A. Carpy \*\* et J. Galy \*\*. Un grand nombre de phases hybrides a été mis en évidence par microscopie électronique pour  $n$  compris entre 4 et 5. Ces phases sont constituées par des empilements de feuillets de 4 et 5 octaèdres d'épaisseur en nombres et permutations variés. Pour le domaine [4—4,5] les feuillets 5 apparaissent toujours isolés et séparent ainsi des blocs composés de plusieurs feuillets de 4 consécutifs. La très grande tendance à l'ordre dans ces empilements permet l'existence de séquences très complexes de paramètres  $b$  de grande valeur (jusqu'à 1 300 Å). Une partie des phases observées et des défauts susceptibles de perturber leur arrangement présente des caractères polytypiques.

(\* Laboratoire de métallurgie structurale des alliages ordonnés, E.R.A. 221, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05 et \*\* Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33405 Talence).

12. Étude par microscopie électronique des sesqui-oxydes de terres rares.

par C. Boulesteix. Les sesqui-oxydes de terres rares présentent trois types de structure stable à température ambiante: les structures A —  $Ln_2O_3$  (hexagonale); B —  $Ln_2O_3$  (monoclinique); et C —  $Ln_2O_3$  (cubique).

La structure B est voisine de la structure A dont elle dérive par une légère déformation accompagnée de la multiplication par 3 du volume de la plus petite maille élémentaire.

Les études faites par microscopie électronique ont d'abord permis de vérifier l'hypothèse généralement admise que les oxydes A —  $Ln_2O_3$  et B —  $Ln_2O_3$  présentent des structures en feuillets. Cette particularité facilite grandement leur étude par microscopie électronique.

Les propriétés particulières de la structure B —  $Ln_2O_3$  dues au fait que cette structure dérive de la structure A —  $Ln_2O_3$  par déformation ont ensuite été mises en évidence. On a montré en particulier l'existence de deux types de macles: une macle à plan de macle et une macle à axe de macle. Ces macles sont réciproques. Il s'agit de macles mécaniques dont tous les éléments ont pu être déterminés. Ces macles ont un rôle déterminant dans la déformation plastique des cristaux B —  $Ln_2O_3$ . On a mis en évidence dans ces oxydes un phénomène d'interpénétration de macles mécaniques, inobservé jusque-là. Il s'agit d'un phénomène complexe dans lequel le micromaclage régulier joue un rôle essentiel.

B —  $Ln_2O_3$  présente aussi des propriétés particulières car cette structure dérive de A —  $Ln_2O_3$  avec augmentation du volume de la maille élémentaire. Ce phénomène est dû au fait que la déformation caractéristique de B —  $Ln_2O_3$  par rapport à A —  $Ln_2O_3$  n'est pas exactement la même pour chaque maille de A —  $Ln_2O_3$ . Il existe trois possibilités de déformation de la maille A —  $Ln_2O_3$  qui sont à l'origine de l'existence de trois antiphases dans B —  $Ln_2O_3$ . On a pu déterminer les vecteurs de défaut correspondants.

Nous avons étudié la transformation  $A \rightleftharpoons B$ . Celle-ci se fait au sein même des cristaux, les deux phases étant en continuité épitaxiale l'une sur l'autre. La continuité est assurée grâce au maclage de la phase de plus basse symétrie. La transformation a lieu au-dessus de 1 000° pour  $Sm_2O_3$  (on a pu l'observer dans ces conditions); elle a lieu à température ambiante pour  $Nd_2O_3$  pour lequel des bandes de structure monoclinique apparaissent au sein des cristaux hexagonaux sous l'effet de tensions élastiques.

La structure C —  $Ln_2O_3$  est une structure fondamentalement différente des deux autres. La structure généralement admise  $T_1^3$  peut être décrite à partir de la structure de la fluorine (où l'oxygène occupe 3 sites sur les 4 occupés par le fluor). Toutefois certains auteurs travaillant par microscopie électronique ont remis en question le groupe d'espace. On a montré qu'il n'y avait pas lieu de le faire, malgré l'apparition de taches interdites sur les diagrammes de diffraction électronique. L'origine et l'intensité de ces taches s'expliquent dans le cadre de la théorie dynamique de la diffraction des électrons. La description de la structure C —  $Ln_2O_3$  à partir de la fluorine laisse prévoir l'existence de défauts plans caractéristiques de cette structure. On a observé ces défauts et on procède actuellement à leur étude.

Des études faites à haute température ont permis d'observer certaines phases de haute température; A (pour  $Sm_2O_3$  et  $Gd_2O_3$ ) et probablement H pour  $Ho_2O_3$ .

\* Ont participé à ce travail des chercheurs de l'Institut d'Optique d'Orsay, du Laboratoire des terres rares du C.N.R.S. de Bellevue, de l'E.N.S.C.P. et de la Faculté des Sciences de Tunis.  
(Faculté des Sciences, Campus Universitaire, Tunis, Tunisie).

13. Structures cristallines des polytypes  $LSeF$  ( $L = Y, Ho, Er$ ) orthorhombiques (2 Or et 6 Or) et monoclinique (4 M). Relations structurales,

par MM. Nguyen Huy Dung et C. Dagron. Les polytypes  $LSeF$  orthorhombiques (2 Or à deux couches, 6 Or à six couches) appartiennent au groupe spatial Pnam.

Les structures ont été déterminées sur monocristaux. Elles résultent de l'empilement de deux sortes de couches centrosymétriques T et S, de formule globale  $(LSeF)_2$ , déduites l'une de l'autre par l'intermédiaire d'un miroir avec glissement  $\alpha$ . Les séquences observées dans les polytypes 2 Or et 6 Or sont respectivement... TS... et... TTTSS... La structure du polytype monoclinique 4 M de groupe spatial  $P 2_1/m$  a été étudiée sur un monocristal de  $VSeF$ . Malgré l'absence de miroir avec glissement  $\alpha$  dans le groupe spatial, on observe encore les deux sortes de couches T et S, mais disposées cette fois selon la séquence... TSS... Ici la symétrie monoclinique impose un nombre de couches T différent du nombre de couches S, contrairement à ce qui s'observe dans les polytypes orthorhombiques.

(Laboratoire de chimie minérale et structurale de la Faculté de Pharmacie de Paris V, 4, avenue de l'Observatoire, Paris).

14. Étude structurale de la non-stœchiométrie des sulfotellurures de terre rare,

par Mlle G. Ghemard et M. J. Étienne. Description de 2 nouvelles séries de composés des éléments lourds des terres rares:

1. Les sulfotellurures orthorhombiques  $L_2S_2Te_{1+m}$  ( $0 < x < 0,40$  environ) ont une structure de type  $Tb_2S_2Te$ , caractérisée par un empilement de feuillets de formule  $(LS)_n$  composés de tétraèdres  $L_4S$ . Les feuillets sont séparés par des couches planes de tellure: les atomes de tellure subissent une mise en ordre partielle en dessous de 450 °C, qui introduit une symétrie monoclinique des atomes de tellure et des atomes de terre rare, ainsi que des macles multiples ( $L = Tb, Dy, Ho, Er, Tm$  et  $Y$ ).

2. Les sulfotellurures  $L_2S_2Te_{3-m}$  ( $0 < x < 1,93$ ) admettent un large domaine d'homogénéité à une température supérieure à 900 °C. Ils conservent le type  $Sc_2S_3$  du sesquitellure de départ, caractérisé par une mise en ordre des lacunes de métal dans un réseau de type NaCl. On observe une déformation croissante du sous-réseau cubique avec  $x$  et un désordre total sur les sites des non-métaux ( $L = Er, Tm, Lu$ ).

Au voisinage de la composition  $L_2S_2Te$ , on passe vers 1 200 °C de la structure type  $Tb_2S_2Te$  à la structure type  $Sc_2S_3$ . Malgré de grandes dissemblances la structure type  $Tb_2S_2Te$  peut être considérée comme provenant de la différenciation des sites des atomes de soufre et de tellure de la structure type  $Sc_2S_3$ .

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 5°).

15. Nouvelles données structurales sur les oxydes ternaires de type « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » des systèmes  $AM_2O_6 - M_2O_5$  ( $A = Eu^{II}, Pb, Sr; M = Nb, Ta$ ),

par MM. F. Studer et B. Raveau.

L'étude des systèmes  $AM_2O_6 - M_2O_5$  ( $A = Eu^{II}, Pb, Sr; M = Nb, Ta$ ) par microscopie et diffraction électronique a permis de préciser les surstructures correspondant aux différentes phases de « type bronzes oxygénés de tungstène quadratiques ». Le composé  $EuNb_2O_6$  a fait l'objet d'une étude particulière: il se distingue de son homologue du tantale par une distorsion monoclinique de la maille quadratique de type Magnéli, mise en évidence par l'apparition de domaines mâclés quasi-périodiques. Les composés riches en niobium  $AO.25 Nb_2O_5$  sont caractérisés par une symétrie orthorhombique, correspondant au triplement du paramètre  $a$  de la maille de Magnéli. L'examen des compositions intermédiaires  $A_3Nb_3O_{14}$  fait apparaître suivant les conditions de synthèse, soit un mélange des deux phases de type bronze précédentes, soit la coexistence dans un même cristal des deux surstructures décrites précédemment.

(Groupe de cristallographie et chimie du solide, Laboratoire de chimie minérale industrielle, E.R.A. 305, Université de Caen).

16. Évolution structurale des phases  $K_xMO_2$  ( $x \leq 1$ ) ( $M = Mn, Cr, Co$ ),

par MM. C. Delmas et C. Fouassier.

Les structures des phases  $K_xMO_2$  ( $x \leq 1$ ),  $M$  étant un élément de transition de la 1<sup>re</sup> série, se divisent en 3 groupes principaux. Les structures à couches sont les plus répandues. Elles comportent des empilements anioniques qui diffèrent suivant le taux en élément alcalin inséré. Les structures à tunnels ne sont observées que pour les faibles teneurs en potassium et les éléments de transition les plus volumineux. Des structures dérivées de la cristobalite caractérisent les oxydes  $KMO_2$  lorsque le cation trivalent est de petite taille.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

17. Caractérisation des matériaux biphasés par métallographie quantitative et essais mécaniques,

par MM. J.-L. Chermant, M. Coster, A. Deschanvres et A. Iost. L'application de la métallographie quantitative à l'étude des caractéristiques morphologiques et mécaniques des matériaux biphasés permet de comparer ces matériaux et de préciser les facteurs les plus influents. Ainsi dans le cas des cermets carbure-métal, comme WC — Co, la détermination du module d'Young et sa représentation par les différents modèles existant, permettent de mettre en évidence différents types de structure biphasés. Pour ces matériaux carbure-métal, l'application des méthodes quantitatives et stéréologiques aux résultats d'essais sous fortes pressions, a permis de déterminer des lois de



variation de caractéristiques microstructurales en fonction de la pression appliquée. Dans le cas de la détermination de la ténacité des matériaux WC — Co, par la mesure du facteur d'intensité de contrainte critique  $K_{IC}$ , la comparaison entre les paramètres directement déduits de la mesure de  $K_{IC}$  et les caractéristiques microstructurales de la fracture, permet d'aborder le mécanisme de la fracture de ces matériaux.

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté des sciences, 14 Caen.)

18. *Étude de composés semi-conducteurs de type chalcopyrite*, par MM. J. Gallay, B. Mercey, D. Chippaux et A. Deschanvres. Des monocristaux de plusieurs composés de la famille II IV  $V_2$  ont été préparés et étudiés :  $ZnSiAs_2$ ;  $ZnSiP_2$ ;  $CdSiAs_2$ ;  $CdSnAs_2$ ;  $CdGeAs_2$  ainsi que la solution solide  $ZnSiAs_{2-x}P_x$ . Les paramètres intervenant dans la croissance des cristaux par transport en phase vapeur, solidification dirigée d'un mélange stœchiométrique et par cristallisation dans les systèmes quasi binaires tels que  $(ZnSiAs_2) - (Zn - As)$  sont discutés. L'étude des propriétés électriques : résistivité, constante de Hall et mobilité, est effectuée sur les cristaux obtenus; l'évolution de ces propriétés en fonction du type de croissance du cristal est étudiée. (Groupe de cristallographie et chimie du solide, E.R.A. 305, Laboratoire de chimie minérale industrielle, Université de Caen.)

19. *Sur les systèmes MF — VF<sub>2</sub> — VF<sub>3</sub> (M = Na, K, Rb, Cs)*, par M. C. Cros, Mme R. Feurer, MM. M. Pouchard et P. Hagenmuller. L'étude des systèmes MF — VF<sub>2</sub> — VF<sub>3</sub> (M = Na, K, Rb, Cs) a permis d'isoler et de caractériser une série de nouveaux composés fluorés de type bronze,  $M_nV_{1-x}^{IV}V_x^{III}VF_3$ , dans lesquels le vanadium se trouve simultanément aux degrés d'oxydation + II et + III. Selon la nature du métal alcalin plusieurs types de phases ont été obtenus. Dans le cas du sodium on observe, pour de faibles valeurs de x ( $0 \leq x \leq 0,08$ ), une insertion d'ions  $Na^+$  dans le réseau du trifluorure  $VF_3$  qui subit alors de légères déformations. Dans le système KF — VF<sub>2</sub> — VF<sub>3</sub> deux nouvelles phases sont mises en évidence :  $K_mVF_3\alpha$  ( $0,22 \leq x \leq 0,25$ ) et  $K_mVF_3\beta$  ( $0,45 \leq x \leq 0,55$ ). Leurs structures sont respectivement isotypes de celles des bronzes de tungstène  $K_mWO_3\alpha$  hexagonal et  $K_mWO_3\beta$  quadratique. Dans le cas du rubidium et du césium on obtient à nouveau des phases de type  $\alpha$  :  $Rb_mVF_3$  ( $0,18 \leq x \leq 0,32$ ) et  $Cs_mVF_3$  ( $0,20 \leq x \leq 0,28$ ). Pour des valeurs de x proches de 0,50 apparaissent deux phases,  $Rb_mVF_3\delta$  ( $0,45 \leq x \leq 0,55$ ) et  $Cs_mVF_3\delta$  ( $0,45 \leq x \leq 0,52$ ), dont les structures s'apparentent à celles des pyrochlores. Les propriétés magnétiques des diverses phases obtenues sont précisées. (Laboratoire de chimie du solide, Université de Bordeaux I, 33405 Talence.)

20. *Étude structurale systématique des phases fluorées ternaires des éléments alcalino-terreux et du plomb*, par MM. R. Von der Mühl, J. Ravez et P. Hagenmuller. L'étude radiocristallographique des systèmes MF<sub>2</sub> — TF<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, Ba, Pb; T = Al, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ga, In) a permis d'isoler et de caractériser un grand nombre de phases nouvelles. De grandes familles de phases isotypes ont ainsi été mises en évidence et leurs structures cristallines ont été déterminées. Les divers types de réseaux cristallins ont été comparés entre eux ou à des structures déjà connues et des règles d'existence des différentes phases ont été élaborées en fonction de la taille des cations en présence. (Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.)

21. *Sur une nouvelle structure intermédiaire entre le pyrochlore et la wéberite*, par MM. M. Vlasse, J. C. Massies, J. P. Chaminade et M. Pouchard. La structure de  $Na_2Ta_2O_5F_2\beta$  peut être décrite à partir de deux sous-réseaux qui s'interpénètrent. Le premier, de formule globale  $Ta_{16}X_{32}$  (X = O, F), est constitué d'octaèdres  $TaX_6$ , le second qui se formule  $Na_{14}X_4$ , est formé de tétraèdres  $NaX$ . Deux atomes de sodium supplémentaires occupent le centre de bipyramides anioniques à base hexagonale gauche. Le squelette octaédrique de  $Na_2Ta_2O_5F_2\beta$  peut être considéré comme une succession de feuilletts qui seraient alternativement de types pyrochlore et wéberite. (Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.)

22. *Stabilisation du ruthénium sous divers degrés d'oxydation, dans le système Na — Ru — O*, par MM. J. Darriet et J. Galy. L'étude cristallographique du système ternaire Na — Ru — O a permis de mettre en évidence une série de composés dans lesquels le ruthénium se trouve formellement aux degrés d'oxydation + VI, + V, + IV et + III. Les hyporuthénates  $Na_3RuO_4$  et  $Na_4Ru_2O_7$  présentent sur le plan cristallographique une très grande analogie avec les niobates correspondants. La structure cristalline de  $Na_3RuO_4$  dérive du réseau c.f.c. de type NaCl; les atomes de sodium et de ruthénium présentent un type d'ordre original.

Une phase de type bronze oxygéné de ruthénium  $Na_{3-n}Ru_4O_9$  a été isolée et sa structure déterminée. Elle se caractérise par un réseau  $[Ru_4O_9]_n^{(3-n)-}$  au sein duquel existent des tunnels, parallèles à l'axe Oy, dans lesquels s'insèrent les atomes de sodium.

La phase  $NaRu_2O_4$  et son homologue  $NaFeRuO_4$ , résultant de la substitution formelle de  $Fe^{3+}$  à  $Ru^{3+}$  sont isotypes de  $CaFe_2O_4$ . L'étude structurale d'un monocristal de  $NaFeRuO_4$  a permis de déterminer la distribution des atomes de fer et de ruthénium dans les deux types de sites cristallographiques indépendants.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.)

23. *Classification structurale des composés oxygénés alcalins ou alcalino-terreux du chrome + V et du manganèse + V*, par MM. R. Olazcuaga, J. M. Reau et G. Le Flem.

Le degré d'oxydation + V du chrome et du manganèse peut être stabilisé dans des composés alcalins ou alcalino-terreux. Les structures sont alors isotypes des orthovanadates correspondants, le chrome et le manganèse y présentent un environnement tétraédrique d'oxygènes. Trois exemples illustrent cette propriété :

1.  $Na_2VO_4$ ,  $Na_2CrO_4$  et  $Na_2MnO_4$  existent sous deux formes allotropiques isotypes respectivement de  $Li_2PO_4\beta$  et  $Na_2CaSiO_4$ .

2.  $K_2VO_4$ ,  $K_2CrO_4$  et  $K_2MnO_4$  présentent également deux variétés allotropiques isotypes de  $K_2Cr(O_2)_4$  et  $Na_2CaSiO_4$ .

3. Les composés  $ABXO_4$  (A = Na, K; B = Sr, Ba; X = V, Cr, Mn) se rattachent tous au type structural  $K_2SO_4\beta$ .

Des mesures magnétiques confirment le degré d'oxydation + V du chrome et du manganèse.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.)

24. *Nouveaux développements dans l'étude des systèmes Li — M — O (M = Co, Ni, Cu)*.

par MM. H. N. Migeon, F. Jeannot, M. Zanne, C. Gleitzer et J. Aubry. En faisant varier la pression d'oxygène, les phases suivantes sont obtenues dans lesquelles le degré d'oxydation de M varie de I à IV. Degré I : avec Cu, sur la ligne  $Li_2O - Cu_2O$  un composé défini de formule  $LiCuO$  dont la maille, établie par microdiffraction électronique, est quadratique de mode I ( $a = 8,50 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,94 \text{ \AA}$ ); il est vert pâle et facilement hydrolysable.

Degré II : avec Co, sur la ligne  $Li_2O - CoO$ , le composé  $Li_6CoO_4$ . Il fait partie de la série  $Li_{8-n}M^{n+}O_4$  des composés obtenus par la substitution :  $nLi^+ = M^{n+} + (n-1)\square$  effectuée dans  $Li_8O$  et entraînant une surstructure comme dans  $Li_3FeO_4$ . Ces deux composés sont d'ailleurs miscibles. Le moment magnétique de  $Co^{2+}$  dans  $Li_6CoO_4$  est de  $5,1 \mu_B$ . L'hydrolyse est également facile ici.

Degré II-III : avec Ni, sur la ligne  $Li_2O - LiNiO_2$ , les travaux antérieurs sont repris avec caractérisation d'une non-stœchiométrie de part et d'autre de cette ligne, entraînant une importante variation des propriétés magnétiques.

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté des sciences, Université de Nancy, C.O. 140, 54037 Nancy Cedex.)

Degré III : les formes cubiques de  $LiCoO_2$  et de  $LiNiO_2$  métastables par oxydation ménagée à basse température de  $Li_6CoO_4$  et  $Li_2NiO_2$ . Degré III-IV : sur la ligne  $LiMO_2 - Li_2MO_3$  une phase  $Li_{1,5+0,5x}M_{1,5-0,5x}O_3$  rhomboédrique type  $NaFeO_2$  avec  $x < 0,7$  pour Co et  $x < 0,55$  pour Ni avec de plus de petites variations de la teneur en oxygène. Avec Ni on passe ensuite à une phase monoclinique qui va jusqu'à  $Li_2NiO_3$ . Ce dernier composé présente une variation importante de la teneur en oxygène sans changement de structure. Les propriétés magnétiques sont étudiées en fonction du degré d'oxydation moyen du Ni. Un diagramme des phases du système Li — Ni — O est proposé. (Faculté des sciences, 54 Nancy.)

25. *Propriétés structurales de quelques phases binaires : Fe — Ge, Fe — Ga, et ternaires : Fe — Ge — Ga*.

par MM. M. J. Philippe, B. Malaman et B. Roques.

Obtenues pour la première fois sous forme de monocristaux, les phases :  $Fe_6Ge_5$ ,  $Fe_6Ga_5$  et  $Fe_3Ga_4$ , ont fait l'objet d'une étude structurale.  $Fe_6Ge_5$  et  $Fe_6Ga_5$  ont des structures de même type mais ne sont pas isomorphes.  $Fe_6Ge_5$ , qui est antiferromagnétique, dissout très peu de gallium.  $Fe_6Ga_5$  est ferromagnétique et la substitution du gallium par le germanium, dont le taux atteint environ 70 at % à 650 °C, provoque une diminution de la température de Curie de 400 °C jusqu'à — 10 °C.

La variété B 35 du monogermanium de fer est stabilisée au-dessous de 600 °C, par alliage avec le gallium; à 400 °C, les solutions solides ont pour formule limite  $Fe_3GeGa$ .

La phase  $Fe_3Ga_4$  est isomorphe avec  $Cr_3Ga_4$  dont la structure a été également déterminée sur monocristal.

Une nouvelle phase ternaire,  $FeGaGe$ , a été isolée; sa structure et ses propriétés magnétiques ont été étudiées.

(Laboratoire de chimie du solide, associé au C.N.R.S., Service de chimie minérale B, Université de Nancy I.)

26. *Sur un nouvel hexafluorure du nickel trivalent  $Li_3NiF_6$* .

par MM. J. Grannec, L. Lozano, P. Sorbe et J. Portier. L'action du fluor sous 60 b à 500 °C sur des mélanges de fluorure de lithium et de nickel divalent conduit à l'hexafluorure  $Li_3NiF_6$  de couleur mauve. Il possède une structure de type  $Li_2AlF_6$ . L'étude

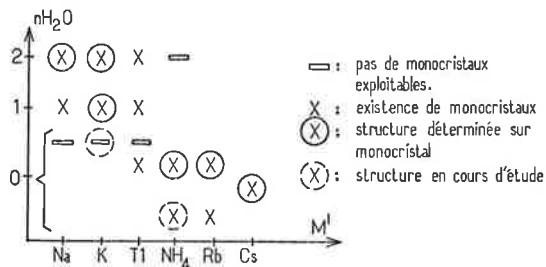


des propriétés magnétiques montre l'existence d'une transition spin faible  $\rightleftharpoons$  spin fort.

Les propriétés cristallographiques et magnétiques du nouveau composé seront comparées à celles d'autres hexafluorures du nickel trivalent. (Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

27. Filiations structurales dans les séries  $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  avec  $M^I = \text{Na}, \text{K}, \text{Ti}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$  et  $n = 0, 1, 2$ , par M. P. Gravereau.

Des composés nouveaux de formulation générale  $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ont été préparés par A. Bonnin (A. Bonnin, 1970, Thèse, Rennes). Le tableau suivant fait le point sur ces composés ainsi que sur les études radiocristallographiques auxquelles ils ont donné lieu.



Les filiations horizontales ont été étudiées par voies radiocristallographique et infrarouge conjuguées. La série des composés anhydres est particulièrement riche puisque quatre types structuraux y ont été actuellement mis en évidence.

Une filiation verticale descriptive est proposée pour les composés de  $M^I = \text{Na}, \text{K}, \text{Ti}$ . La chaîne simple  $n[\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$  des composés dihydratés apparaît dans ce cas comme l'élément constitutif des chaînes doubles  $n[\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  des composés monohydratés et des feuillettes des composés anhydres.

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

28. Structure cristalline du composé heptafluoruré d'uranyle de potassium dihydraté de formule  $\text{K}_3(\text{UO}_2)_3\text{F}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , par MM. H. Brusset, Nguyen Quy Dao et Sadok Chourou.

La structure cristalline du composé  $\text{K}_3(\text{UO}_2)_3\text{F}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a été résolue à l'aide de la diffraction des rayons X sur un monocristal. Le composé cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace  $P 2_1/m$ . Les dimensions de maille sont les suivantes :  $a = 9,275(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,592(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,225(2) \text{ \AA}$  et  $\beta = 94,56^\circ(2)$ . Il y a deux groupements formulaires par maille. L'affinement de la structure a conduit à un coefficient de fiabilité  $R = 0,069$  avec 1 531 réflexions indépendantes.

La structure est composée de chaînes d'ions complexes dont chaque maillon a pour formule  $[(\text{UO}_2)_2\text{F}_6 - \text{F}_{2/2}]_n^{3-}$ . La distance  $\text{U} - \text{O}$  est de  $1,76 \pm 0,03 \text{ \AA}$ , les distances  $\text{U} - \text{F}$  sont variables ; celle de  $\text{U} - \text{F}$  libre est égale à  $2,23 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . Celles de  $\text{U} - \text{F}$  ponté sont égales à  $2,37 \pm 0,03 \text{ \AA}$ .

Les atomes de potassium forment aussi des chaînes parallèles à celles de l'ion complexe. Les deux molécules d'eau relient entre elles les différents maillons de la chaîne d'ions complexes.

(Institut de Chimie, École Centrale des Arts et Manufactures, 92290 Chatenay-Malabry).

29. Étude de « l'effet cristal » sur les vibrations de l'ion  $\text{UO}_2\text{F}_6^{3-}$  dans les composés  $\text{M}_3\text{UO}_2\text{F}_5$  par spectroscopies d'absorption infra-rouge et de diffusion Raman, par MM. H. Brusset, Nguyen Quy Dao et M. Knidiri.

Les spectres de diffusion Raman et d'absorption infra-rouge des composés  $\text{M}_3\text{UO}_2\text{F}_5$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ) ont été réalisés dans le domaine spectral compris entre 4 000 et  $100 \text{ cm}^{-1}$ . L'étude des spectres de diffusion Raman polarisés des composés  $\text{K}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ ,  $\text{Rb}_3\text{UO}_2\text{F}_5$  et  $\text{Cs}_3\text{UO}_2\text{F}_5$  a permis d'attribuer complètement le spectre de diffusion Raman de l'ion  $\text{UO}_2\text{F}_6^{3-}$  de symétrie quasi-dipyramidale pentagonale ( $D_{3h}$ ) tel qu'il se présente dans la série des composés  $\text{M}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ .

Les spectres d'absorption infra-rouge et de diffusion Raman du composé  $\text{Cs}_3\text{UO}_2\text{F}_5$  ont montré que dans ce composé de structure cubique statistique, l'ion  $\text{UO}_2\text{F}_6^{3-}$  peut être considéré comme possédant la symétrie parfaite  $D_{3h}$  :  $\nu_1(A_1') = 819-784$ ,  $\nu_2(A_1') = 440-423$ ,  $\nu_3(A_2') = 885-850$ ,  $\nu_4(A_2') = 197-184$ ,  $\nu_5(E_1') = 380-350$ ,  $\nu_6(E_1') = 285-270$ ,  $\nu_7(E_1') = 235-211$ ,  $\nu_8(E_2') = 329-318$ ,  $\nu_9(E_2') = 219-209$  et  $\nu_{10}(E_2') = 271-250 \text{ cm}^{-1}$ . L'analyse dans les groupes facteur et de site des modes normaux de vibrations internes de l'ion dioxopentafluorurate a montré que pour les composés  $\text{K}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ ,  $\text{Rb}_3\text{UO}_2\text{F}_5$  et  $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ , l'effet du champ cristallin se manifeste par un éclatement des fréquences doublement dégénérées de cet ion. De plus, dans le composé  $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$  de structure monoclinique, l'ion subirait une légère distorsion par rapport à sa configuration idéale de dipyramide pentagonale due à la formation de liaisons hydrogène de type  $\text{F} \dots \text{H} - \text{N}$ .

Une analyse en coordonnées normales de l'ion  $\text{UO}_2\text{F}_6^{3-}$  dans le cadre du champ de forces de valence généralisée a permis de confirmer

l'attribution des bandes observées et de calculer les constantes de force des liaisons assurant la cohésion de cet ion.

L'influence du champ électrostatique du cation sur les constantes de force a été discutée.

(Institut de Chimie, École Centrale des Arts et Manufactures, 92290 Chatenay-Malabry).

30. Étude structurale de  $\text{CaPb}(\text{OH})_8$  par diffraction des rayons X et spectroscopie d'absorption infrarouge, par Mme C. Levy-Clement.

$\text{CaPb}(\text{OH})_8$  est un des premiers hexahydroxyplombates de métal divalent mis en évidence. Il est obtenu par une méthode de « précipitation contrôlée à partir d'une phase homogène » (Morgenstern-Badarau, Y. Billiet et A. Michel, C.R. Acad. Sci., 1966, Brevet français n° 66 691). L'analyse chimique conduit à la formule  $\text{CaPb}(\text{OH})_x\text{H}_2\text{O}$ , avec  $x < 0,5$ .

L'étude cristallographique montre qu'il cristallise dans le système cubique simple, le paramètre réticulaire vaut  $a = 8,252 \pm 0,002 \text{ \AA}$ , le groupe d'espace est  $Pn 3$ . Les intensités d'échantillons de poudres ont été mesurées par comptages diffractométriques. L'affinement cristallographique a été réalisé sur les intensités, par la méthode des moindres carrés, en utilisant un programme de calcul écrit pour UNIVAC 1108. Les valeurs des paramètres de positions obtenus pour l'oxygène et le facteur de fiabilité de 3,8 % confirment que  $\text{CaPb}(\text{OH})_8$  cristallise selon le même type structural que les hexahydroxystannates  $\text{M}^{II}\text{Sn}(\text{OH})_8$ . La structure est une surstructure de  $\text{ReO}_3$  et dérive de celle de  $\text{In}(\text{OH})_3$  par mise en ordre de  $\text{Ca}^{II}$  et  $\text{Pb}^{IV}$ . Parmi les renseignements déduits de cette étude, on montre que la taille des cavités dodécaédriques est suffisante pour « engager » en quelque sorte l'eau excédentaire de ces produits.

La spectroscopie d'absorption infrarouge permet de confirmer la présence de groupements hydroxyles OH, de montrer l'existence de liaisons hydrogène, de confirmer la présence d'eau supplémentaire sous forme moléculaire  $\text{H}_2\text{O}$ , de prouver que dans la structure cristalline existent des entités isolées octaédriques  $\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}$ . Cette étude a été réalisée, d'une part, en étudiant le spectre du composé obtenu après déshydratation de  $\text{CaPb}(\text{OH})_8$ , et d'autre part, par comparaison avec les spectres de composés de type  $\text{AB}(\text{OH})_8$  dont la structure dérive de  $\text{ReO}_3$ . Les vibrations du squelette sont étudiées par la méthode de « corrélation ».

(Laboratoire de chimie minérale, Bâtiment 420, Faculté des sciences d'Orsay).

31. Étude structurale de quelques complexes du ruthénium (II) de type  $[\text{RuX}_2(\text{C}_7\text{H}_8)_2\text{L}_2]$  et  $[\text{RuHX}(\text{C}_7\text{H}_8)_2\text{L}_2]$ , avec  $X = \text{Cl}$ ,  $L = \text{amine}$ , par MM. J. M. Manoli, C. Potvin et G. Pannetier.

En 1959, Wilkinson et ses collaborateurs ont préparé des complexes oléfines du ruthénium (II), les dioléfines chélatantes étant soit le bicyclo[2.2.1]heptadiène-2,5 ( $\text{C}_7\text{H}_8 = \text{nbd}$ ) ou norbornadiène soit le cyclooctadiène-1,5 ( $\text{C}_8\text{H}_{12} = \text{cod}$ ). Ces chercheurs ont synthétisé entre autres  $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})]_n$ , polymère dont la structure présumée nécessite des ponts halogène. D'après Wilkinson, seule la paratoluidine a été signalée comme provoquant la rupture des ponts chlore en donnant un composé  $[\text{RuCl}_2(\text{diène})\text{L}_2]$ .

Plus récemment l'un de nous a étudié la fission de ces mêmes ponts chlore avec d'autres amines, toute une nouvelle série de complexes organométalliques  $[\text{RuX}_2(\text{diène})\text{L}_2]$  (avec  $X = \text{halogène}$ ) ont été ainsi obtenus, d'autres complexes  $[\text{RuHCl}(\text{diène})\text{L}_2]$  peuvent également être formés à partir des composés précédents.

Dans le but de préciser la liaison des dioléfines sur le métal et de permettre l'interprétation des spectres I.R. et R.M.N., nous avons entrepris l'étude structurale d'un complexe dichloro du ruthénium (II) :  $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]$  ainsi que celle d'un complexe hydrido :  $[\text{RuHCl}(\text{cod})(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NH}_2)_2]$ .

$[\text{RuCl}_2(\text{nbd})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]$  est orthorhombique ( $\text{Cmc}2_1$ ), les paramètres de la maille étant  $a = 17,162 \text{ \AA}$ ;  $b = 12,589 \text{ \AA}$  et  $c = 8,522 \text{ \AA}$ . La géométrie des liaisons autour de  $\text{Ru}(\text{II})$  est celle d'un octaèdre déformé avec le norbornadiène lié par l'intermédiaire des deux doubles liaisons. La symétrie de site de  $\text{Ru}(\text{II})$  impose un miroir pour la molécule, avec les deux coordinats chlore en position *trans*, la sphère de coordination est complétée par les deux groupements aniline en position *cis*. La distance  $\text{C} = \text{C}$  du norbornadiène est de  $1,386(6) \text{ \AA}$ . On retrouve la même configuration dans  $[\text{RuHCl}(\text{cod})(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NH}_2)_2]$  de symétrie également orthorhombique ( $\text{P mcn}$ ), les deux groupements pipéridine sont aussi en position *cis*, les coordinats chlore et hydrogène étant en position *trans*. La dioléfine chélatante est le cyclooctadiène dont les doubles liaisons sont plus affectées que dans le cas précédent. Les autres caractéristiques structurales de ces deux complexes seront précisées.

(Laboratoire de cinétique chimique, Université de Paris VI).

32. Mise en évidence du caractère d'échangeur d'ions des apatites oxygénées, par M. C. Rey, Mme M. Vignoles, MM. J. C. Trombe et G. Montel.

Le caractère d'échangeur d'ions des apatites a fait l'objet de nombreux travaux, en particulier, par suite de l'importance qu'il revêt dans les processus biologiques, tels que la fluoruration de l'émail dentaire.

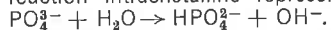
Les apatites oxygénées dont nous avons déjà signalé le caractère de composés d'insertion vis-à-vis de l'oxygène moléculaire, présentent également un caractère d'échangeur d'ion : comme nous le mon-

trons, ce dernier se traduit par la substitution des ions peroxyde du réseau par des ions hydroxyle, au cours du traitement de l'apatite oxygénée par l'eau distillée, à l'ébullition. (Laboratoire de physico-chimie des solides et des hautes températures, 38, rue des Trente-Six-Ponts, 31078 Toulouse Cedex).

33. Influence des ions carbonate sur l'hydrolyse des orthophosphates de calcium précipités, par MM. J. C. Heughebaert et G. Montel.

La substance minérale des tissus calcifiés et les phosphates de calcium précipités synthétiques peuvent se présenter soit à l'état amorphe, soit à l'état cristallisé apatitique.

On sait que le passage de l'état amorphe à l'état cristallisé est lié à une hydrolyse interne (J. C. Heughebaert et G. Montel, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, 270, série C, 1585) : cette hydrolyse conduit à la substitution d'une fraction des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  par des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ , et à la fixation d'ions  $\text{OH}^-$  sur l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, à la suite de la réaction intracristalline représentée par l'équation :



On sait également que certains cations tels que  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$  bloquent l'hydrolyse interne, responsable de la cristallisation du phosphate en apatite (J. C. Heughebaert et T. Baratali, *C.R. Acad. Sci.*, 1974, 278, série C, 247).

On montrera dans cette communication comment les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  qui sont également présents en proportion variable dans les apatites des tissus calcifiés, bloquent l'hydrolyse interne des phosphates de calcium précipité, et on proposera une interprétation à ces phénomènes.

(Département de chimie inorganique, Faculté des sciences, Toulouse).

34. Étude des systèmes formés par les alliages pseudobinaires de type  $\text{LaNi}_5$  avec l'hydrogène, par MM. L. Schlappbach, A. Percheron, J. C. Achard \* et M. R. Troupel, J. Sarradin, G. Bronoel \*\*.

Parmi les alliages terres rares-élément de transition dont le pouvoir d'absorption réversible de l'hydrogène est important, l'alliage  $\text{LaNi}_5$  a une capacité exceptionnelle.

Ces composés ont une structure hexagonale type  $\text{CaCu}_5$  et un domaine d'existence assez étendu. Les résultats présentés tentent par la comparaison des propriétés du composé  $\text{LaNi}_5$  avec celles des composés pseudobinaires isomorphes, de préciser les paramètres influençant l'absorption, en particulier : la stœchiométrie du composé, les dimensions de la maille, le nombre d'électrons de conduction.

Le comportement des composés vis-à-vis de l'hydrogène est caractérisé par deux types de mesures :

Étude de la réaction solide-gaz en fonction de la température et de la pression : détermination de l'absorption maximum et des pressions d'équilibre d'hydrogène.

Étude de la charge en hydrogène par voie électrochimique d'une électrode constituée par ces alliages.

(\* Laboratoire des terres rares du C.N.R.S., 1, place A.-Briand, 92190 Meudon et \*\* Laboratoire d'électrolyse du C.N.R.S., 1, place A.-Briand, 92190 Meudon).

35. Hétérodiffusion dans l'argent sous atmosphère oxydante, par MM. J. Bernardini, A. Combe-Brun et J. Cabane.

Les recuits oxydants sont souvent utilisés pour rassembler certaines impuretés par oxydation interne. Nous nous sommes intéressés à la cinétique de diffusion de différents solutés dans l'argent monocristallin 99,999 % sous atmosphère oxydante.

Les traitements thermiques sont effectués sous des atmosphères présentant des teneurs en oxygène variées (argon U, air, courant d'oxygène).

Les profils de pénétration des solutés sont déterminés en dissolvant les échantillons et en détectant l'hétéroélément soit par une analyse d'absorption atomique (magnésium), soit par un ensemble de comptage  $\gamma$  pour les radiotraceurs (fer, étain, zinc).

Quels que soient les éléments, les deux résultats suivants ont été obtenus en présence d'oxygène :

1. La solubilité du soluté est nettement plus faible que celle que l'on peut obtenir en l'absence d'oxygène. Elle est cependant très supérieure à celle que laisse prévoir un calcul thermodynamique relatif à la quantité de soluté qui peut exister à l'état libre dans le solvant en présence d'oxygène.

2. Les coefficients de diffusion sont entre dix fois et cent fois plus faibles que ceux mesurés sous des atmosphères inertes.

Ces deux résultats peuvent être expliqués par le fait que nous observons, sous atmosphère oxydante la migration de complexes  $\text{M}_n\text{O}_y$  dont la mobilité est faible par rapport aux atomes libres.

(Laboratoire de métallurgie, Université Aix-Marseille III, Centre Saint-Jérôme).

36. Détermination expérimentale de l'énergie de liaison des complexes (lacune-oxygène) dans l'argent, par M. G. Moya.

On trempe des échantillons d'argent polycristallin (Johnson Matthey) en utilisant un appareillage permettant d'opérer sous vide ou sous atmosphère d'oxygène. Une fois trempés, ces échantillons subissent un revenu à l'intérieur de la cellule laboratoire d'un microcalorimètre à conduction. La gamme des températures de revenu adoptées correspond à un domaine dans lequel les lacunes sont immobiles.

Le phénomène thermique enregistré est attribué à la migration des complexes lacune-oxygène. L'analyse des résultats obtenus permet d'avancer une valeur élevée pour l'énergie de liaison de ces complexes. (Laboratoire de métallurgie, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4 et Université du Tchad, Institut Universitaire des sciences exactes et appliquées).

37. Transitions métal-isolant : exemple de  $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  et  $\text{V}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ , par MM. G. Villeneuve et P. Hagenmuller.

Le comportement des électrons dans les solides dépend essentiellement de deux paramètres : l'énergie de transfert  $t$  qui favorise la délocalisation, et l'énergie de répulsion coulombienne intraatomique  $U$  qui tend à localiser les électrons sur chaque site cationique du réseau. Les propriétés magnétiques et électriques des matériaux sont examinées lorsque  $t \gg U$  et  $t \ll U$  ; on choisira l'exemple significatif d'un électron par orbitale atomique.

Ces résultats sont appliqués à une étude de  $\text{VO}_2$  dopé au chrome ou à l'aluminium et permettent de conclure à une localisation électronique au sein des phases isolantes du fait des corrélations entre électrons ( $t \ll U$ ). La nature particulière de la phase métallique sera également discutée, ainsi que celle des transitions métal-isolant.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

38. Transition isolant-métal dans  $\text{NiS}$ . Étude de l'influence de la non-stœchiométrie et des substitutions anioniques et cationiques, par MM. E. Barthelemy, M.-F. Gardette et O. Gorochov.

$\text{NiS}$  appartient au groupe de phases qui présentent une transition isolant-métal du type Mott-Hubbard. Phénoménologiquement il s'agit d'une transition du premier ordre accompagnée d'une discontinuité des propriétés physiques (cristallines, magnétiques, thermiques et électriques). La température de transition et l'amplitude de la discontinuité sont fonction du taux de lacunes et des substitutions anioniques (Se, As) ou cationiques (Fe). Nos phases sont caractérisées par des mesures magnétiques et par l'enthalpie de la transformation cristalline (A.T.D.). La mise au point de nouvelles techniques de préparation et de mesure des propriétés physiques sur petits monocristaux permettent de préciser le mécanisme de la transition.

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 5<sup>e</sup>.)

39. Étude de l'évolution de la transition semi-conducteur métal dans les chalcogénures de terres rares, par MM. C. Godart, D. Ravot, J. C. Achard \* et M. C. Llinares \*\*.

Parmi les chalcogénures de terres rares, dont les propriétés physiques sont exceptionnelles, nous avons étudié plus particulièrement le protoxyde d'euporium  $\text{EuO}$  monocristallin. Ce composé ferromagnétique à basse température est isolant lorsqu'il est stœchiométrique mais ses propriétés de transport varient de façon spectaculaire en fonction de la composition. En particulier, une transition semi-conducteur métal apparaît mais pour un écart à la stœchiométrie bien défini. Une transition analogue a été observée dans d'autres chalcogénures d'euporium et de samarium par de nombreux auteurs. L'interprétation de ce phénomène est très différente suivant le composé étudié ; les résultats obtenus pour  $\text{EuO}$  sont comparés à ceux relatifs aux autres chalcogénures.

(\* Laboratoire des terres rares du C.N.R.S., 1, place A.-Briand, 92190 Meudon et \*\* Laboratoire de physique des solides, C.E.S., place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier).

40. Propriétés électriques et magnétiques des hexaborures de terres rares, par MM. J. M. Mercurio, R. Naslain et J. Etourneau.

Les propriétés électriques et magnétiques des hexaborures de terres rares ont été étudiées dans un large domaine de température. Les phases  $\text{EuB}_6$  et  $\text{YbB}_6$  sont des semi-conducteurs. Dans le cas des solutions solides  $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$  une brusque transition semi-conducteur-métal a été observée entre  $x = 0$  et  $x = 0,01$ . Les propriétés physiques sont discutées sur la base d'un modèle de bandes dans lequel la bande de conduction est formée par la bande 5d-6s du sous-réseau des terres rares.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

41. Rôle de la lacune de Van der Waals sur certains aspects des propriétés conductrices et supraconductrices de chalcogénures lamellaires  $\text{IV}_B$  et  $\text{V}_B$ , par MM. P. Molinie \*, L. Trichet \*, J. Rouxel \* et D. Jerome \*\*.

Les chalcogénures lamellaires  $\text{TX}_2$  des éléments de transition présentent un réseau de symétrie hexagonale assimilable à un modèle bidimensionnel, avec succession perpendiculairement à l'axe d'ordre 6 de feuillets  $\text{TX}_2$  construits à partir de deux couches anioniques enserrant une couche cationique. L'espace interfeuillets est appelé « lacune de Van der Waals » par référence aux forces faibles qui s'y développent. Il est montré à l'aide d'exemples pris dans diverses séries comment cette lacune intervient dans les propriétés électriques de par sa symétrie et en relation avec la structure du sandwich [XTX] et la nature de l'élément T.

Les phases  $\text{A}_m\text{TiS}_2$  et  $\text{A}_m\text{ZrS}_2$  (1) à sandwich [XTX] octaédrique illustrent la première proposition. Suivant différents facteurs dont la taille de l'alcalin A, la teneur x en inséré, la nature de T, les sites inter-



feuillets sont de type octaédrique ou de type trigonal prismatique. Les études par R.M.N. permettent de préciser l'état sous lequel se trouve l'alcalin, mais surtout elles en établissent la mobilité. Suivant que la lacune de Van der Waals est une continuité de sites octaédriques ou, au contraire, de sites prismatiques, les résultats sont très différents. Les phases à « sandwich » prismatiques telles que  $NbSe_2$  et  $TaS_2$  ouvrent d'autres perspectives. Elles ont été étudiées récemment par divers auteurs dans le cadre de l'insertion de molécules organiques entre feuillets (2, 3). Cependant aucune étude structurale n'a été réalisée, on s'est contenté de mesurer les  $T_c$  de supraconductivité. Ces  $T_c$  sont peu élevés et sans intérêt. Par contre il y a dans la méthode une possibilité de découplage des feuillets entre eux. Nous avons exploité systématiquement cette perspective. Par ailleurs, nous avons provoqué la variation inverse en exerçant une pression sur des cristaux non insérés. Ceci met en relief le rôle important des orbitales  $d_{z^2}$  du niobium ou du tantale. Les renseignements obtenus concernent en outre la dépendance angulaire (Hc,  $C_0$ ), les variations de vitesse au niveau de Fermi, l'existence de polytypes (glissements feuillets sur feuillets), la présence d'impuretés paramagnétiques.

(1) J. Rouxel, L. Trichet, M. Danot et A. Leblanc, *M.R.B.*, 1974, 9, 191.

(2) R. F. Gamble, J. H. Osiecki et F. J. Disalvo, *J. of Chem. Phys.*, 1971, 55, 7, 3525.

(3) F. R. Gamble, J. H. Osiecki, R. Pisharody, D. F. Disalvo et T. H. Geballe, *Science*, 1971, 174, 493.

(\* Chimie minérale A, Université de Nantes, 38, boulevard Michelet, Nantes et \*\* Physique des solides, Université Paris-Sud, Orsay).

42. Application de la R.P.E. à l'étude du pentoxyde de vanadium obtenu par hyper-trempe.

par MM. L. Rivoalen, A. Kahn et J. Livage.

Le pentoxyde de vanadium non-stœchiométrique est un semi-conducteur dans lequel certains électrons peuvent sauter d'un site à un autre. Cette propriété est due à la présence d'ions  $V^{IV}$  dont la configuration électronique est  $3d$ . Une étude de cet ion par R.P.E. a été effectuée sur des monocristaux et des échantillons vitreux obtenus par hyper-trempe. Elle permet de préciser l'ordre à courte distance dans le verre et d'accéder à l'ordre à moyenne distance en comparant la mobilité des électrons  $3d$  dans le cristal et dans le verre.

(Laboratoire de chimie appliquée à l'état solide, C.E.C.M., 15, rue Georges Urbain, 94 Vitry-sur-Seine).

43. Application de la spectroscopie Raman à l'étude de quelques structures dérivées de la fluorite,

par MM. D. Michel et M. Perez y Jorba.

Certaines solutions solides entre oxydes possèdent des structures apparentées à celle de la fluorite.

En diffusion Raman, les règles de sélection pour la structure fluorite ne s'appliquent plus à ces phases en raison de la présence d'un nombre important de défauts ponctuels (lacunes anioniques, cations en substitution, ...).

Par contre, pour les surstructures obtenues lorsque ces défauts sont complètement ordonnés, les modes de vibration actifs sont ceux permis pour la symétrie de la maille cristalline.

Des exemples seront choisis dans les systèmes  $Zr_{1-x}M_xO_{2-x}$  ( $M = Mg, Ca$ ) et  $Zr_{1-x}Ln_xO_{2-x}$  ( $Ln$  élément lanthanide).

(Laboratoire de chimie appliquée à l'état solide, C.E.C.M., 15, rue Georges Urbain, 94 Vitry-sur-Seine.)

44. Application de la R.M.N. du sodium à l'étude des électrolytes solides de type alumine  $\beta$ ,

par MM. J. P. Boillot et J. Thery.

Les temps de relaxation nucléaire spin-réseau ont été mesurés dans l'alumine  $\beta$  au sodium entre 120 et 800 K. On a montré que la relaxation était due à la modulation de l'hamiltonien quadrupolaire par la diffusion des ions par translation. La R.M.N. permet d'atteindre directement la fréquence de saut des ions. Les résultats suggèrent l'existence de 2 sortes de mouvements locaux caractérisés par les énergies d'activation 0,2 et 0,1 eV.

(Laboratoire de chimie appliquée à l'état solide, C.E.C.M., 15, rue Georges Urbain, 94 Vitry-sur-Seine.)

45. Application du tracé des diagrammes d'impédance complexe à la détermination de la conductivité ionique de  $PbF_2\beta$ ,

par MM. C. Deportes, D. Ravaine, J. L. Souquet \*, MM. J. M. Reau, J. Clavier et G. Campet \*\*.

La représentation graphique de l'impédance complexe d'un électrolyte solide mesurée en courant alternatif permet de séparer, au niveau des mesures, le rôle de l'électrolyte solide proprement dit de celui des électrodes. Pour une température donnée, les points représentatifs s'inscrivent sur un arc de cercle, quelle que soit la fréquence, la résistance de l'électrolyte correspondant au déphasage nul.

Cette méthode appliquée au fluorure de plomb nous a permis de déterminer de manière précise l'énergie d'activation de  $PbF_2\beta$  ( $\Delta E = 0,40$  eV).

(\* Laboratoire d'électrochimie des solides, École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de Grenoble, Domaine Universitaire, 38041 Saint-Martin-d'Hères et \*\* Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

46. Analyse des cycles d'hystérésis dans  $LiN_2H_5BeF_4$ , par MM. J. M. Palau \*, S. Vilminot \*\*, L. Cot \*\*, L. Lassabatère \* et M. Maurin \*\*.

L'observation de cycles d'hystérésis dans les mesures diélectriques de  $LiN_2H_5BeF_4$  est expliquée par l'intermédiaire de la conductivité protonique, essentiellement à une dimension, ainsi que par l'extrême influence sur cette conductivité des barrières résultant de défauts de structure.

La structure par diffraction des rayons X rend compte de la conductivité unidimensionnelle.

(Université des Sciences et Techniques du Languedoc, \* Centre d'étude électronique des solides et \*\* E.R.A. 314, Chimie des matériaux, Laboratoire de chimie minérale C, place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex).

47. Étude des propriétés ferroélectriques de quelques oxydes de type pyrochlore,

par MM. G. Desgardin, G. Jeanne et B. Raveau.

De nouveaux oxydes ternaires de type pyrochlore ont été synthétisés et caractérisés : les pyrochlores  $Cd_{2-x}Bi_x(Nb_{2-x/3}Cd_{x/3})O_7$ ,  $Zn_{2-x}Bi_x(Nb_{2-x/3}Zn_{x/3})O_7$  et leurs solutions solides; les pyrochlores  $Cd_{2-x}(Nb_{2-x}Sb_x)O_7$ ; les pyrochlores  $Cd_{2-x}Bi_x(Nb_{2-x}Ti_x)O_7$ .

La constante diélectrique en fonction de la température et de la fréquence, et la réalisation de cycles d'hystérésis, ont permis de mettre en évidence des transitions paraélectriques-ferroélectriques et de déterminer les températures de Curie de ces phases. L'influence de la nature des ions A et B sur l'évolution des propriétés ferroélectriques des pyrochlores  $A_2B_2O_7$  est discutée.

(Groupe de cristallographie et chimie du solide, Laboratoire de chimie minérale industrielle, E.R.A. 305, Université de Caen).

48. Propriétés spectroscopiques des fluorozirconates de terres rares, par MM. M. Poulain, M. Poulain, P. Brun et J. Lucas.

Les propriétés spectroscopiques des fluorures  $LnZrF_7$  nouvellement isolés sont étudiées pour apprécier les qualités optiques de cette nouvelle matrice. Les spectres d'absorption et de fluorescence de  $NdZrF_7$  seront discutés, ainsi que la mesure du temps de vie de fluorescence qui constitue un test plus significatif pour apprécier la protection de  $Nd^{3+}$  vis-à-vis des desexcitations non radiatives.

La fluorescence verte d'un matériau ( $Yb, Er$ ) $ZrF_7$  est étudiée sous excitation IR (effet Auzel) et sous excitation UV. La détermination des temps de vie confirme les qualités de la matrice en tant que protection de la terre rare, mais montre également que corrélativement le transfert d'énergie  $Yb \rightarrow Er$  est peu favorable.

Ces données seront commentées au vu de la structure cristallographique et en particulier de l'environnement de la terre rare dans le réseau.

(Université de Rennes, U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière, Laboratoire de chimie minérale D. Équipe de recherche associée au C.N.R.S., Laboratoire d'électronique quantique, avenue du Général-Leclerc, 35031 Rennes Cedex).

49. Émission  $f \rightarrow f$  de l'euprium divalent,

par MM. B. Latourrette, J. Grannec, B. Tanguy et C. Fouassier.

Mise en évidence pour la première fois en 1971 dans les fluor-aluminates, l'émission  $f \rightarrow f$  de l'euprium divalent a été observée dans de nouveaux réseaux hôtes, comportant pour la plupart des anions fluorure. A la différence des transitions  $d \rightarrow f$ , usuellement observées, auxquelles correspondent de larges bandes de fluorescence, les transitions  $f \rightarrow f$  s'accompagnent de l'émission de rayonnements monochromatiques, d'intensité élevée, situés dans le proche ultraviolet. L'étude a permis de préciser les conditions d'apparition de l'émission  $f \rightarrow f$ . L'influence du caractère ionocovalent de la liaison, de la coordination et de la symétrie du site sera discutée.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

50. Étude structurale et thermomagnétique des oxydes ternaires de type  $LnFe^{II}Fe^{III}O_4$  ( $Ln = Ho$  à  $Lu, Y$ ),

par MM. O. Evrard, N. Tannières et J. Aubry.

Les caractéristiques cristallines de ces oxydes ont été établies à partir d'un monocristal d'une phase mixte ( $Yb, Eu$ ) $Fe_2O_4$  : système monoclinique; groupe Cm ou C 2/m;  $a = 6,038 \text{ \AA}$ ;  $b = 3,486$ ;  $\beta = 115,82^\circ$ ;  $c = 9,228$ ;  $d = 6,66$ ;  $Z = 2$ .

La détermination des positions atomiques dans la maille a été résolue. La terre rare a une coordination 6, les atomes de fer, quel que soit leur degré d'oxydation, ont la coordination 5 (bipyramide à base triangulaire).

Les bipyramides ont une arête commune et la distance fer-fer la plus petite est de 3,1 Å.

Ces composés présentent des transitions para-ferri et ferri-anti-ferromagnétiques.

Les températures de Curie sont comprises entre  $-16$  et  $-68$  °C. Les possibilités de substitution des différents éléments métalliques seront discutées.

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté des sciences, Université de Nancy, C.O. 140, 54037 Nancy Cedex.)

51. Cristallographie et étude magnétique des webérites fluorées,

par MM. A. Tressaud, J.-M. Dance et J. Portier.

Les rapports existant entre les phases de type webérite  $A_2M^{II}M^{III}F_7$  et les structures bronze hexagonal de tungstène et pyrochlores seront décrits.

A l'aide de substitutions cationiques appropriées, il est possible de rendre compte de la nature et de l'importance relative des divers couplages magnétiques mis en jeu dans les wébérîtes fluorées. Suivant les cations divalent et trivalent envisagés les composés peuvent être soit paramagnétiques, soit antiferromagnétiques, soit ferri-magnétiques. L'influence du cation diamagnétique monovalent a été également étudiée.

L'obtention par la méthode de flux de monocristaux de taille importante a permis l'étude de l'anisotropie magnétique.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

#### 52. Interactions magnétiques d'échange entre ions vanadium dans deux perovskites.

par MM. C. Chauvel \*, O. Kahn \*\* et J.-C. Bernier \*\*\*.

Deux nouvelles perovskites de formules  $Sr_2TaVO_6$  et  $Ba_2NbVO_6$  ont été synthétisées et étudiées. L'étude radiocristallographique permet de leur attribuer le groupe d'espace  $Pm3m$  et ne met pas en évidence d'ordre cationique à longue distance. Cependant, le comportement magnétique particulier de ces deux oxydes amène l'hypothèse d'interactions d'échange par paires entre ions  $V^{3+}$  en champ cubique, afin d'interpréter la variation de  $\mu_{eff}$  en fonction de la température. Un modèle simplifié H.D.V.V. d'interactions d'échanges entre deux triplets de spin conduit à une interprétation semi-quantitative en excellent accord, entre 400 et 1 200 K, avec les résultats expérimentaux et au calcul de J constante d'échange magnétique.

(\* Laboratoire de chimie minérale, Université Paris-Sud, Bâtiment 420, 91400 Orsay, \*\* E.N.S.C.P., rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05 et \*\*\* Département science des matériaux, E.N.S.C.S., B.P. 296 R/8, 67008 Strasbourg Cedex).

#### 53. Étude des propriétés magnétiques du système $Fe_{2-2m}Co_{1+m}Sn_mO_4$ .

par Mmes F. Basile, A. Baniadr, C. Djega-Mariadassou et M. P. Poix.

L'examen des propriétés magnétiques du système  $Fe_{2-2m}Co_{1+m}Sn_mO_4$  met en évidence deux domaines particuliers dans la solution solide, le premier pour lequel  $x > 0,3$ , où les courbes  $\sigma = f(T)$  sont des courbes d'aimantation de type P, le second pour lequel  $0 \leq x \leq 0,3$ , où la loi d'aimantation ne peut être trouvée ni à partir de données paramagnétiques, ni à partir des mesures de moments magnétiques. Toutefois, l'ensemble de la solution solide peut être interprétée en prenant 3,7 et 3,95  $\mu_B$  respectivement pour moment de l'ion  $Co^{2+}$  en site B et en site A. Le mécanisme global de la distribution est proposé.

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté des sciences, 91 Orsay).

#### 54. Étude des propriétés magnétiques du monogermanium de fer monoclinique et de ses solutions solides avec le cobalt et le nickel.

par MM. C. Max \*, G. Le Caër \*\* et B. Roques \*.

La phase étudiée, stable entre 903 et 1023 K, est l'une des trois variétés allotropiques du monogermanium de fer. Elle comporte trois types de fer en positions 4(i), 2(a) et 2(c) respectivement.

Des mesures d'aimantation révèlent l'existence de deux points de transition :  $T_c = 122 \pm 3$  K et  $T_N = 342 \pm 3$  K, ainsi qu'un comportement antiferromagnétique non totalement compensé au-dessous de  $T_N$ .

La spectrométrie Mössbauer confirme la présence de trois sites de fer, notés I, II et III, qui sont tous magnétiques au-dessous de  $T_c$ ; à cette température, le champ du  $Fe_{III}$  s'annule et seuls les  $Fe_I$  et  $Fe_{II}$  restent magnétiques jusqu'à  $T_N$ . Les sites Mössbauer sont identifiés aux sites cristallographiques; les valeurs des champs hyperfins et des déplacements isomériques sont discutées en terme d'hybridation  $spd$ .

Les spectres de diffraction X à 77 et 296 K, les mesures dilatométriques et les variations d'effet quadrupolaire avec la température, permettent de conclure à une rotation des spins des  $Fe_I$  et  $Fe_{II}$  à 122 K.

La spectrométrie Mössbauer renseigne également sur les interactions magnétiques des trois sous-réseaux de fer. Ces informations sont confirmées par les effets de la substitution du fer par le cobalt et le nickel.

(\* Laboratoire de chimie du solide, associé au C.N.R.S., Service de chimie minérale B, Université de Nancy I et \*\* Laboratoire de métallurgie, associé au C.N.R.S., École des Mines, 54000 Nancy).

## Section d'Orléans

### Journée du jeudi 3 octobre 1974

#### Applications de la spectrométrie de photoélectrons (E.S.C.A.)

Une réunion nationale organisée par la Section orléanaise de la Société Chimique de France et par le G.A.M.S. aura lieu à Orléans le jeudi 3 octobre 1974 pour présenter les possibilités d'emploi de la spectrométrie de photoélectrons en chimie du solide et en catalyse.

Le programme prévu pour cette journée est le suivant :

A 9 h 30, sous la Présidence de M. Tousset (Institut de Physique Nucléaire, Université de Lyon I), les exposés suivants seront présentés : *Principe de la spectrométrie de photoélectrons*, par M. Abelard (Laboratoire de géochimie et minéralogie, Université d'Orléans).

*L'E.S.C.A. méthode d'étude des surfaces*, par Mme J. Escard (C.N.R.S.-I.R.C.H.A.).

*Application de l'E.S.C.A. à l'étude de platinoïdes déposés sur des oxydes métalliques*, par Mme J. Escard, MM. B. Pontvianne (I.R.C.H.A.), F. Bozon-Verduraz (Université de Paris VI) et J. P. Contour (Université de Paris VII).

A 14 h 30 sous la Présidence de Mme J. Escard (C.N.R.S., Institut National de Recherche Chimique Appliquée) les exposés suivants seront présentés :

*Application de la spectroscopie E.S.C.A. à l'étude de solides inorganiques*, par MM. G. Hollinger et Tran Minh Duc (Institut de Physique Nucléaire, Université de Lyon I).

*L'E.S.C.A. et l'étude de catalyseurs*, par M. J. Grimblot (Université de Lille).

*Quelques applications industrielles de la méthode E.S.C.A. par M. Legras* (Société Alstom, Massy).

En outre une discussion générale aura lieu pour répondre à des questions particulières. Une visite du Laboratoire E.S.C.A. de l'Université d'Orléans, complètera cette journée.

Pour tous renseignements complémentaires et pour les inscriptions s'adresser à B. Blaise, Laboratoire de chimie des solides, U.E.R. de Sciences, 45045 Orléans-Cédex (Tél. : 66.07.25, Poste 681.)

#### Résumés des exposés

*Principe de la spectrométrie de photoélectrons (E.S.C.A.)*

par M. Abelard.

La spectrométrie de photoélectrons est une nouvelle méthode. Il s'agit de l'analyse magnétique ou électrique à grande résolution des électrons émis par une substance sous l'effet d'une irradiation aux photons X ou UV. Elle permet d'étudier n'importe quel atome dans une phase gazeuse, liquide ou solide, en analysant les niveaux internes de ces atomes (niveaux s), leurs déplacements en fonction du site occupé, de la nature des liaisons chimiques... L'E.S.C.A. permet aussi l'étude des bandes de valence. La profondeur d'extraction des électrons analysés est de l'ordre de quelques dizaines d'angström. La méthode E.S.C.A. est donc essentiellement une méthode d'étude des surfaces. Elle peut néanmoins renseigner également sur les propriétés de volume, dans la mesure où celles-ci sont peu modifiées au voisinage de la surface.

(Laboratoire de géochimie-minéralogie, U.E.R. de Sciences, 45045 Orléans Cedex.)

*L'E.S.C.A., méthode d'étude des surfaces : son application au domaine de l'oxydation, et des altérations superficielles*

par Mme J. Escard.

Étant donné la faible épaisseur concernée, l'E.S.C.A. est une méthode de choix pour l'étude des oxydations, et en général des altérations superficielles. Deux exemples seront examinés : d'une part l'oxydation spontanée du germanium, du tellure, et de leurs composés binaires qui intéressent le domaine des semi-conducteurs amorphes, et d'autre part l'altération par l'eau des verres silicatés. Dans ce dernier cas; les variations de la composition superficielle résultant de cette attaque, ainsi que le retour vers la composition de départ observé après repos à sec pour divers verres, ont pu être suivis quantitativement en fonction du temps.

(C.N.R.S., I.R.C.H.A., Centre de recherche, 91710 Vert le Petit).

*Application de l'E.S.C.A. à l'étude des platinoïdes déposés sur des oxydes métalliques*

par Mme J. Escard, MM. B. Pontvianne \*, F. Bozon-Verduraz\*\* et J.P. Contour\*\*\*.

Les possibilités de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X dans l'étude des métaux déposés sont examinés d'après les principaux travaux publiés. A titre d'exemple, les résultats que nous avons obtenus dans le cas de l'iridium et du palladium déposés sur l'aluminium, l'oxyde de titane, la silice, l'oxyde de zinc et les silices-alumines seront développées et discutées, en insistant plus particulièrement sur le problème de l'étalonnage et de la correction de l'effet de charge.

(\*I.R.C.H.A. 91710 Vers-le-Petit;

\*\*Université Paris VI, Laboratoire de cinétique chimique, 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris;

\*\*\*Université Paris VII, Laboratoire de physico-chimie instrumentale, 2, place Jussieu, 75005 Paris.)

*Application de la spectroscopie E.S.C.A. à l'étude de solides inorganiques*

par MM. G. Hollinger et Tran Minh Duc.

Les possibilités offertes par la spectroscopie E.S.C.A. concernant la caractérisation de composés solides inorganiques sont exposées. Les conditions d'obtention des valeurs absolues des énergies de liaison referées au niveau de Fermi de l'échantillon sont discutées (calibration du spectromètre, mesure et atténuation de l'effet de charge, état de surface, etc...). L'interprétation des déplacements chimiques des niveaux de cœur s'effectue à l'aide d'un modèle électrostatique à charges ponctuelles et les effets de relaxation y sont commentés. La validité de ce modèle a été vérifiée en analysant une série de composés de magnésium et de germanium de structures connues. Une illustration des capacités de la méthode est donnée en notant les

informations apportées par l'E.S.C.A. concernant la structure de composés mal connus tels que les verres amorphes du type  $\text{GeAs}_2\text{S}_3-x\text{Te}_x$  et les oxydes de silicium non stœchiométriques.  
(Institut de Physique Nucléaire, Université Claude Bernard, 43, boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne.)

L'E.S.C.A. et l'étude de catalyseurs,  
par M. J. Grimblot.

L'interaction gaz-solide et la composition superficielle de ce dernier sont d'un intérêt majeur lorsqu'il s'agit de mieux comprendre l'action d'un catalyseur, de définir la notion de site actif, le rôle de promoteurs... L'E.S.C.A., technique d'analyse essentiellement de surface (la profondeur analysée d'un solide ne dépasse pas 100 Å) présente donc un intérêt évident pour ces problèmes. A titre d'exemple, citons les résultats obtenus sur quelques catalyseurs d'oxydation : on détecte deux espèces oxygénées dont on peut espérer que chacune d'elle aura une action différente en milieu réactionnel. Les catalyseurs, dont l'étude par E.S.C.A. est également particulièrement bien adaptée, sont les métaux déposés sur supports. On peut aussi connaître l'environnement et l'état chimique d'éléments tels que le platine, le molybdène, le cobalt... déposés sur alumine, silice ou autre supports. Une analyse cristallographique classique, dans ce cas, serait peu efficace à cause de la grande dispersion de l'élément actif.

Cependant, dans tous les problèmes abordés, il ne faut pas perdre de vue les limites expérimentales et les conditions opératoires : l'échantillon sous vide, soumis à un bombardement X peut évoluer d'une façon telle que l'analyse du solide ne sera plus représentative du catalyseur en condition de fonctionnement.

(Laboratoire de catalyse et physicochimie des surfaces. Equipe de recherche associée au C.N.R.S., B.P. 36, 59650 Villeneuve d'Ascq.)

Applications industrielles de l'E.S.C.A.,  
par M. C. Legras.

Depuis qu'il a été largement démontré que la spectrométrie d'électrons était une nouvelle méthode d'analyse des surfaces solides, les retombées pratiques, en particulier dans le domaine industriel, ont commencé à se manifester à travers certaines publications.

Parmi celles-ci on relève, quoique en petit nombre, quelques aspects intéressants, concernant les problèmes d'oxydation, de corrosion, de pollution, ou de diffusion interfaciale.

L'objet de la présente sera d'apporter, au travers de quelques exemples caractéristiques, une idée plus précise du potentiel de l'E.S.C.A. en des domaines aussi variés que peuvent l'être la métallurgie, l'électrocatalyse, les composants électroniques, l'industrie des fibres, les verres.  
(Alstom, Laboratoire de recherches, D.R.E., 9, rue Ampère, 91301 Massy.)

## Communiqués

### Division de chimie analytique

#### Création du club lyonnais de chromatographie liquide

La création de ce club a eu lieu le 20 juin 1974. Les participants : MM. Fridmann (Rhône Progil, St-Fons), Lamotte (Chimie analytique, Université de Lyon), Pailhes (Rhône Progil, Saint-Fons), Porthault (Chimie analytique, Université de Lyon), Révillon (Chimie macromoléculaire, Université de Lyon), Sofia (Rhône Progil, Décines) et Untz (Péchiney Ugine Kuhlmann, Pierre Bénite) ont défini quelques objectifs immédiats et à long terme : échange d'informations, coordination des activités...

Le club est ouvert à toutes les personnes intéressées ; elles peuvent obtenir des informations complémentaires en écrivant à M. Lamotte, Laboratoire de chimie analytique, École Supérieure de Chimie (E.S.C.I.L.), Université de Lyon I, 69621 Villeurbanne (Téléphone : 52-07-04, poste 3538).

La première réunion générale aura lieu le jeudi 17 octobre 1974 à 14 h 30 dans les locaux de l'École de Chimie (adresse ci-dessus)

#### Journées des Sections du sud de la S.C.F.

La réunion annuelle des Sections du Sud de la Société Chimique de France aura lieu à la Faculté des Sciences de Nice, les 5 et 6 décembre

1974. Les personnes intéressées sont priées de faire parvenir aux organisateurs, une fiche d'inscription avant le 5 novembre 1974 (elle se trouvera dans le numéro d'octobre de « l'Actualité »). Cette manifestation, ouverte à tous les chimistes intéressés, acceptera des communications couvrant tous les domaines de la chimie. Pour tous renseignements nécessaires, s'adresser à : M. Aimé Cambon, Laboratoire de chimie structurale, I.M.S.P., Faculté des Sciences, Campus Valrose, 06034 Nice Cedex (Tél. 84.60.29, P. 340).

Ces journées auront lieu simultanément avec la réunion d'étude sur la chimie des aziridines 1974.

## Section de Marseille-Nice

### Journée d'étude sur la chimie des aziridines, 1974

La Journée d'étude sur la chimie des aziridines 1974 sera organisée le jeudi 5 décembre 1974 (et éventuellement, le vendredi 6) à la Faculté des Sciences de Nice par M. M. Azzaro et sous le patronage de la Société Chimique de France, Section Marseille-Nice.

Les communications, d'une durée de 30 minutes (discussion comprise) sont, de préférence, souhaitées sur les thèmes suivants :

Synthèses des aziridines.  
Réactivités des aziridines.  
Propriétés physico-chimiques et études structurales.  
Propriétés biologiques.

Tous les renseignements nécessaires à l'inscription peuvent être obtenus en écrivant à : M. Serge Gëribaldi, Laboratoire de chimie physique organique, U.E.R.D.M., Faculté des Sciences, Campus Valrose, 06034 Nice Cedex, Tél. 84.60.29, poste 459.

Les frais d'inscription sont fixés à 100 francs.

Cette journée aura lieu simultanément avec la réunion des Sections du Sud de la Société Chimique de France. »

## Section de Strasbourg

Une session de formation permanente pour des professeurs des enseignements secondaire et technique a été organisée par la Section de Strasbourg de la Société Chimique de France en collaboration avec la Section locale de l'Union des Physiciens sur le thème général « Cinétique chimique et mécanismes de réaction », les 2, 3 et 4 mai 1974 à l'Institut de Chimie de Strasbourg.

Quatre demi-journées ont été consacrées à des exposés ou à des projections de films suivis de discussion entre conférenciers et participants. Une demi-journée a été consacrée à un séjour par petits groupes dans des laboratoires. Des chercheurs, après un exposé introductif, ont présenté à leurs visiteurs des expériences sur leurs travaux de recherche en cours. L'intérêt des participants à cette séance a été marqué par de nombreuses questions et discussion.

Les exposés ont porté successivement sur :

*Cinétique chimique et mécanismes réactionnels.*

*Introduction, généralités.*

*Mécanismes de réaction en chimie organique.*

*Méthodes d'étude non cinétiques de mécanismes de réaction en chimie organique : stéréochimie, marquage isotopique.*

*Réaction d'oxydo-réduction et acide-base. Méthodes d'étude des réactions rapides en solution.*

*Catalyse homogène par les métaux de transition.*

*Catalyse enzymatique.*

*Catalyse hétérogène et adsorption.*

Un questionnaire d'enquête et de prospective a permis de mettre en évidence, au delà du témoignage presque général de satisfaction, le besoin profond de formation permanente des professeurs concernés, ce que montrait également le nombre élevé de participants (de 100 à 120 suivant les séances soit environ la moitié des professeurs de la discipline de l'Académie).

D'autres actions sont envisagées pour l'avenir soit du même type, soit suivant d'autres formules.

Les organisateurs de cette session ont été pour la Société Chimique de France Mme M. Brini et M. J. L. Leibenguth, et pour l'Union des Physiciens M. J. L. Mosser et M. Schmitt, professeurs au Lycée Kléber de Strasbourg.



## Demandes et offres diverses

Maître assistant chimie Paris cherche collègue Montpellier intéressé par échange poste. Écrire S.C.F. n° 202.

A vendre :

Matériel d'exposition. Neuf avec garantie. 1 appareil d'analyse thermique différentielle Linseis, support, four et tête de mesure pour travaux de la température ambiante à + 1 550 °C.

1 dilatomètre Linseis complet pour température 1 550 °C.

1 thermobalance Linseis complète 1 550 °C.

1 enregistreur Linseis 2 voies à tracé continu avec contretension manuelle et automatique. Également disponibles avec ces équipements toutes les pièces de rechange souhaitées. Écrire S.C.F. n° 203.

A vendre :

Bull. Soc. Chim. 1963-1973 inclus. Écrire Soc. Chim. n° 204.

Pour service documentation, recherchons technicien ou technicienne chimiste, niveau

B.T.S. ou D.U.T., connaissant l'anglais et si possible l'allemand. Une formation de documentaliste est souhaitable mais non obligatoire. Lieu de travail environ 50 km nord de Paris. Écrire Soc. Chim. n° 205.

Possibilités pour Ing. ou Doct. 3<sup>e</sup> cycle (Chim. Org.), Chim. organo métal. de préparer un Doct. ès-Sci. sous contrat, Sud de la France, Écrire et envoyer curriculum vitæ à la Soc. Chim., N° 206.

Jeune homme 30 ans, diplômes études supérieures de chimie, certificat du C.N.A.M., 5 ans 1/2 d'expérience, recherche situation technicien chimiste. Écrire à Y. Meinel, 93, rue du Général de Gaulle, 78740 Vaux-sur-Seine.

A vendre (ensemble ou séparément) : Bull. Soc. Chim. 1955-1969 (inclus) relié. Bull. Soc. Chim. Biologique 1945-1970 (inclus) relié toile. Téléphoner à 577.28.38.

A vendre :

Bull. Soc. Chim. 1926 à 1974 complet. Téléphoner à 702.74.44.

Ing. chim., 35 ans, doct. 3<sup>e</sup> cycle 10 ans expérience labo. industrie, méthodes phys. analyse, caoutchouc et élastomères, mousses polyuréthane (formulation, mise en œuvre), essai des matériaux, cherche sit. respons. + avenir, rech. appl., mise au point fabrication, contrôle, assistance technique écrire à : Soc. Chim. F. N° 207.

A vendre :

Évaporateur sous vide J.E.E. 4 B avec accessoires J.E.E. R.T.S., acheté en 1972, état neuf. S'adresser Carnaud Basse-Indre, Scea « Approvisionnements », 65, avenue Édouard-Vaillant 92103 Boulogne-sur-Seine. Tél. 604.91.11

# Bulletin de la Société Chimique de France

## Juillet-Août 1974

### SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

#### CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

BOUVIER-CAVORET (R.) et LAMOTTE (A.). La chromatographie préparative. I. — La chromatographie sur couches minces (Mise au point) .....	1337
VRICEL (M.) et LAMOTTE (A.). La chromatographie préparative. II. — La chromatographie liquide en colonnes (Mise au point) .....	1346
ARIGUIB-KBIR (M <sup>me</sup> N.), STAHL-BRASSE (M <sup>me</sup> R.) et GUERIN (H.). Sur les orthoarsénates doubles alcalins-alcalino-terreux. III. — Étude des systèmes $\text{Na}_3\text{AsO}_4 - \text{M}_3^{\text{II}}(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ à 22 °C .....	1221
BLAISE (B.), GENTY (A.) et BARDOLLE (J.). Contribution à l'étude du phénomène de germination lors de l'attaque du fer dans des mélanges $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{S}$ . I. — Étude thermodynamique .....	1229
BOISSELIER (A.), CARALP (F.) et DESTRIAU (M.). Étude cinétique de la synthèse du fluoborate de strontium. Évolution de la texture du solide en cours de réaction. I. — Mise en évidence expérimentale de la modification texturale .....	1233
BOKRA (Y.). Stabilités comparées des complexes de la 4,7-diphénylphénanthroline (4,7-DPP) en milieu eau-éthanol et eau-acétone .....	1267
BOKRA (Y.). Étude potentiométrique des complexes de certains dérivés de l'orthophénanthroline avec quelques métaux. I. — Étude des complexes d'argent en milieu aqueux .....	1269
CADIOT (M.) et VISSAT (B.). Étude de la décondensation du décanadate en milieu acide .....	1264
CLIN (B.), JOUSSEAUME (B.) et DUBOUDIN (J.-G.). Identification et dosage par RMN des isomères de configuration d'éthanes substitués de formule $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHD} - \text{CHR} - \text{C}_6\text{H}_5$ .....	1293
CORRIU (R.) et REYE (C.). Catalyse par les sels en solvant acide dichloracétique. Mise en évidence d'agrégats solvant/sel responsables de l'acidité et de la réactivité du milieu .....	1327
DA SILVA (J.-C.) et MARÉCHAL (E.). Polymérisation cationique des alcoxy propényl benzènes. III. — Réactivité des monomères. Étude expérimentale et théorique .....	1272
DUPONT (A.), PECQUE (M.), PETIT (F.) et RICHET (G.). Hydrogénolyse du tricyclène sur platine-alumine .....	1311
EON (C.), POMMIER (C.) et GUIOCHON (G.). Sur l'utilisation des équations de Wohl et de Wilson pour la détermination de coefficients d'activité d'espèces en solution « pseudo-ternaire ». Application à la chromatographie gaz-liquide .....	1277
GARY (A.-M.) et LAGRANGE (P.). Générateur de fonctions exponentielles pour la détermination analogique des concentrations analytiques de deux ou plusieurs espèces participant à des réactions simultanées du premier ordre (Note de laboratoire) .....	1219
GENIN (R.) et SCHARFF (J.-P.). Étude des interactions en solution aqueuse entre les ions manganèse (II) et l'acide pyrocatecholdisulfonique-3,5 .....	1307
GHORBEL (A.), D'YVOIRE (F.) et DORÉMIEUX-MORIN (C.). Composés à structure dérivée de la forme haute température de $\text{Na}_3\text{PO}_4$ : le phosphate $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et ses produits de déshydratation .....	1239
GLEIZES (A.), JEANNIN (Y.) et MAIRE (M <sup>me</sup> N.). Étude cristallographique du disulfure et de l'oxysulfure cubique de zirconium .....	1317
UILLEME (J.) et WOJTKOWIAK (B.). Étude par spectrophotométrie infrarouge de l'autoassociation de l'acide propionique en phase gazeuse .....	1282
HOANG-VAN (C.), COMPAGNON (P. A.) et TEICHER (S. J.). Sur un nouveau catalyseur au platine déposé sur l'alumine amorphe. I. — Préparation et composition du catalyseur .....	1226
JANIER-DUBRY (J.-L.) et DEVIN (C.). Cryoscopie dans le nitrobenzène influence de l'eau résiduelle .....	1243
LASPERAS (M.), TAILLADES (J.) et COMMEYRAS (A.). Systèmes de Strecker et apparentés. V. — Utilisation du pH stat dans l'hydrolyse des $\alpha$ -aminonitriles secondaires. Influence du solvant et de la force ionique .....	1322
MAIRESSE (G.), BARBIER (P.) et HEUBEL (J.). Les chlorosulfates alcalino-terreux .....	1297
MAUREL (R.) et TRIKI (A.). Réaction catalytique de transfert d'hydrogène entre l'éthylbenzène et l'éthylène .....	1302
MOREAU (G.). Lipophilie et hydrophilie. Modèle de molécule à deux composantes .....	1247
MOREAU (G.) et BOLLA (P.). Modèle de la molécule à deux composantes. Calcul des composantes. Application au calcul des logarithmes des coefficients de partage .....	1251
PETIT-RAMEL (M. M.) et KHALIL (I.). Études des complexes mixtes bimétalliques. I. — Détermination des constantes de stabilité de l'acide citrique et des citrates de cuivre .....	1255
PETIT-RAMEL (M. M.) et KHALIL (I.). Étude des complexes bimétalliques. II. — Détermination des constantes de stabilité des citrates d'yttrium et du citrate bimétallique de cuivre et d'yttrium .....	1259
PICOTIN (G.) et VITSE (P.). Hydrates successifs du pentachlorure d'antimoine. Équilibres liquide-solide .....	1291
ROZIÈRE-BORIES (M.-T.), CALMEL (A.), ROZIÈRE (J.) et POTIER (A.). Hydrates successifs du tribromure de gallium. Équilibres liquide-solide .....	1285
SCRÉPEL (M.), D'YVOIRE (F.) et GYÉRIN (H.). Sur les arsénates doubles d'un métal trivalent et de sodium. I. — Préparation et étude de phases solides appartenant aux systèmes $\text{Na}_2\text{O} - \text{M}_2\text{O}_3 - \text{As}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ (M = Al, Fe) .....	1207
TUDO (J.), LAPLACE (G.) et THEOBALD (F.). Sur l'hydro-sulfate $\text{VOHSO}_4$ : mise en évidence de l'hydrate $\text{VOHSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . (Note de laboratoire) .....	1275
WENDLING (E.) et KESRI (R.). Étude comparée des diagrammes de charges calculés pour 41 halogénocomplexes tétraédriques dans le cadre des méthodes de DAUDEL et de JØRGENSEN. Amendement des relations reliant caractère ionique partiel et différence d'électronégativités .....	1330
YVOIRE (d' F.), RONIS (M.) et GUÉRIN (H.). Sur une nouvelle famille de composés de formule $\text{M}_2^{\text{III}}\text{As}^{\text{III}}(\text{XVO}_4)_3$ avec M = Fe, Cr; X = As, P .....	1245
YVOIRE (F. d') et SCRÉPEL (M.). Sur les arsénates doubles d'un métal trivalent et de sodium. II. — Données cristallographiques sur les composés $\text{Na}_x\text{M}^{\text{III}}\text{H}_{3-x}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 1$ à $1,5 \text{H}_2\text{O}$ ( $0,6 < x < 2$ ) et $\text{NaM}^{\text{III}}\text{As}_2\text{O}_7$ , avec $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Fe}$ .....	1211

## SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

## CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

ALBAGNAC (G.) et BRUN (B.). Étude par spectroscopie IR et RMN de dérivés sodés de nitriles aliphatiques possédant en $\alpha$ du CN un groupement phényle.....	1469	DEMERSEMAN (P.), EGYED (J.) et ROYER (R.). Réactions induites par le chlorhydrate de pyridine. XVII. — Effets comparés du chlorhydrate et du bromhydrate de pyridine sur le diméthyl-2,2 propane diol-1,3.....	1364
ASPISI (C.), PETRUS (C.) et PETRUS (F.). Cycloaddition de l'oxyde de benzonitrile sur les aryl-3 pyrazolines-3; synthèse et caractérisation des phényl-3 diméthyl-5,6 aryl-6a pyrazolidino[4,3-d]isoxazolines-2 .....	1479	DEMORTIER (Y.) et AGUIRRE (I. de). Étude cinétique des propriétés catalytiques du tris(triphénylphosphine)chlororhodium. I. — Mise en évidence des équilibres en solution .....	1614
BABOULÈNE (M.) et STURTZ (G.). Aminométhyl-1 benzoyl-2 cyclopropanes. I. — Synthèse .....	1585	DEMORTIER (Y.) et AGUIRRE (I. de). Étude cinétique des propriétés catalytiques du tris(triphénylphosphine)chlororhodium. II. — Interprétation quantitative des résultats cinétiques .....	1619
BARTHÉLÉMY (M.) et BESSIÈRE-CHRÉTIEN (M <sup>me</sup> Y.). Addition d'acide bromhydrique sur des dérivés du $\beta$ -pinène : isomérisation. Transposition. Ouverture .....	1703	EL BORAI (M.), GUILARD (R.) et FOURNARI (P.). Synthèse de cyclohepta (c ou b) furannones-6 .....	1383
BOUCHOULE (C.) et BLANCHARD (M.). Condensation catalytique des esters et des amides sur thorine.....	1455	EMPTOZ (G.) et HUET (F.). Réaction d'organocadmiums sur des halogénures de benzyle .....	1695
BOUDJEBEL (H.), GONÇALVES (H.) et MATHIS (F.). Réactions entre le sulfure de carbone et quelques aminophosphines comportant une ou deux liaisons P — S .....	1671	ÉTIENNE (A.), LE BERRE (A.) et GIORGETTI (J.-P.). Thiadiazine-1,2,4 dioxides-1,1. III. — Alkylation, acylation, acylation cyclisante .....	1395
CADET (J.) et TÉOULE (R.). Chimie des acides nucléiques. I. — Oxydation permanganique de la thymidine en solution aqueuse à pH 3,9 .....	1565	ÉTIENNE (A.) et BONTE (B.). Diméthyl-3,5 trioxo-2,4,6 perhydro-oxadiazine-1,3,5 et dérivés.....	1497
CALLOT (H. J.). Bromation de la <i>m</i> -tétraphénylporphine. Préparation d'alkyl- et de polycyanoporphines.....	1492	ÉTIENNE (A.), LE BERRE (A.), LONCHAMBON (G.), LOCHEY (G.) et CUCUMEL (B.). $\Delta$ -2 Thiadiazoline-1,2,4 dioxides-1,1. I. — Synthèse de dérivés substitués en 3 et 4 par cyclisation acylante de chlorométhylsulfonyliso-urées et iso-thio-urées .....	1580
CARD (A.), GAUTHERON (B.) et BESANÇON (J.). Recherches dans la série des métallocènes. XXIX. — Synthèse de benchrotrenocyclohexénones substitués par un reste isopropyle .....	1607	FABRE (J. M.), CALAS (B.) et GIRAL (L.). Étude stéréochimique de la cyclisation de dérivés dibromés sur le phénylacétonitrile et la phénylacétone .....	1473
CAUBÈRE (P.) et MOURAD (S.). Condensations aryriques d'énolates de cétones. XI. — Cas de naphtyne-1 .....	1415	FIGINI (J.), DURÉAULT (A.), d'ANGELO (J.) et BARBARA (C.). Réactions des organolithiens sur les énamines polychlorées: synthèse d'halogéno-ynamines X — C $\equiv$ C — NRR' .....	1528
CHALCHAT (J. C.) et THERON (F.). Substitution nucléophile sur la double liaison carbone-carbone. XII. — Réaction des halogéno-3 butène-3 oate d'éthyle et nitrile et des méthyl-2 halogéno-3 butène-3 oates d'éthyle. Action de quelques nucléophiles oxygénés, sulfurés et azotés .....	1543	FIGINI (J.) et DURÉAULT (A.). Action des réactifs de Grignard sur des énamines polychlorées, synthèse d' $\alpha,\alpha$ -dichlorocétones .....	1533
CHANET-RAY (J.) et VESSIÈRE (R.). Réactivité nucléophile de la double liaison carbone-carbone. Action des nucléophiles sulfurés sur les diahalogéno-2,3 butène-2 nitriles ..	1661	FIGINI (J.), BARBARA (C.), d'ANGELO (J.) et DURÉAULT (A.). Synthèse d'une dichloroényne-diamine et de diyne-diamines .....	1535
CHASTRETTE (M.) et AMOUROUX (R.). Effets de sels dans les réactions organométalliques. Stéréochimie et orientation des réactions de l'iode de méthylmagnésium et du bromure de <i>n</i> -propylmagnésium avec la <i>t</i> -butyl-4 cyclohexanone .....	1555	FONTAINE (M.), RIVAT (C.), ROPARTZ (C.) et CAULLET (C.). Réduction électrochimique des immunoglobulines. Étude polarographique des IgA humaines. I. — Forme monomérique .....	1613
CHEMINAT (B.) et MEGE (B.). Sur une méthode de synthèse simple de dérivés de la bicyclo[3.2.1]octène-3 one-2 (Note de laboratoire) .....	1638	FOURNIE-ZALUSKI (M.-C.) et CHATAIN-CATHAUD (C.). Synthèse d'acylfurannes .....	1571
CHRISTOL (H.), CRISTAU (M.-J.) et JOUBERT (J.-P.). Synthèse des sels de vinylène-1,2 bistriphénylphosphonium ..	1421	GERVAL (P.), FRAINNET (É.), LAIN (G.) et MOULINES (F.). Étude de la synthèse de dihydrogéné-1,2 disilanes par action du magnésium ou du sodium sur des chlorohydrogénéosilanes .....	1548
CONAN (J. Y.), NATAT (A.), GUINOT (F.) et LAMATY (G.). Dédoublment de cétones racémiques. I. — Dédoublment partiel par formation de dioxolannes-1,3 .....	1400	GOURMELON (C.) et GRAFF (Y.). Étude des $\gamma$ -spirodilactones dans les réactions de Friedel et Crafts et de Grignard .....	1715
CONAN (J. Y.) NATAT (A.), GUINOT (F.) et LAMATY (G.). Dédoublment de cétones racémiques. II. — Résolution cinétique de cétones par hydrolyse de leurs dioxolannes-1,3. Détermination de leur pouvoir rotatoire. ....	1405	GUERRET (P.), JACQUIER (R.), LOPEZ (H.) et MAURY (G.). Nouveaux hétérocycles de la série des azaindolizines: les imidazo [4,5- <i>b</i> ]triazines-1,2,4 (Note de Laboratoire) .....	1453
CORRIU (R.) et HENNER (M.). Mécanisme de la racémisation des chlorosilanes. Étude des effets électroniques..	1447	JACQUIER (R.), OLIVE (J.-L.), PETRUS (C.) et PETRUS (F.). Protonation et quaternisation des amino-3 isoxazolines-2. ....	1651
CUSSAC (M.), BOUCHERLE (A.) et PIERRE (J.-L.). Cétones pyridiniques d'intérêt biologique analogues aux chalcones. II. — Propriétés spectroscopiques et stéréochimie ..	1427	JAOUEN (G.) et DABARD (R.). Contribution à l'étude des métallocènes. XIV. — Cyclisation des acides méthyl-2 et méthyl-3 (phényl chrome tricarbonyl)-3 propanoïques. Stéréosélectivité. Isomérie endo-exo .....	1646
CUSSAC (M.) et BOUCHERLE (A.). Cétones pyridiniques d'intérêt biologique analogues aux chalcones. III. — Particularités de l'hydrogénation catalytique des aza-chalcones .....	1433	JOSSE (A.), STAVAU (M.) et LOZAC'H (N.). Composés sulfurés hétérocycliques. LXXII (*). — Réarrangement de trithia-1,6,6a $\lambda^4$ pentalènes en (mercapto-2 vinyl)-5 thiophénethiols-3 .....	1723
CUSSAC (M.) et BOUCHERLE (A.). Cétones pyridiniques d'intérêt biologique analogues aux chalcones. IV. — Particularités de la réduction des aza-chalcones .....	1437	JOSSE (A.) et STAVAU (M.). Composés sulfurés hétérocycliques. LXXIII (*). — Synthèse d' $\alpha$ -(méthylthio-4 $\Delta$ 3-thiolénylidène-2) thiocétones par réarrangement de trithia-1,6,6a $\lambda^4$ pentalènes .....	1727
CUSSAC (M.), BOUCHERLE (A.) et PIERRE (J.-L.). Cétones pyridiniques d'intérêt biologique analogues aux chalcones. V. — Transformation en pyridyl aryl-cyclopropylcétones .....	1442	JULIA (M.) et MANSUY (D.). Oxydations d'anions benzoates par le persulfate d'ammonium en présence de sels de cuivre : application à l'oxydation des oléfines .....	1678
DABARD (R.) et JAOUEN (G.). Contribution à l'étude des métallocènes. XIII. — Cyclisation d'acides (phényl chrome tricarbonyl)-3 propanoïques substitués sur le noyau. Interactions greffon substituants .....	1639	KÄMMERER (H.) et AHMAD SEYED-MOZAFFARI. Contribution à l'étude du dosage des groupes terminaux des polystyrènes obtenus par polymérisation cationique par les perchlorates.....	1378
DANION (D.) et CARRIE (R.). Addition nucléophile de l'ion cyanure aux esters cyano-1 vinylphosphoniques; synthèse et propriétés physicochimiques d'esters dicyano-1,2 éthyphosphoniques .....	1538	KHALIFE EL SALEH (M.), PASTOR (G.), MONTGINOUL (C.), TORREILLES (E.), GIRAL (L.) et TEXIER (A.). 1H, 3H quinazolinediones-2,4. Étude de leurs spectres RMN .....	1667

LACOUR (A.), ANCHER (J. F.), FAURAN (C.), MIOCQUE (M.) et GAUTIER (J. A.). Réaction des N-benzyl diaryl cétones en présence d'amidures alcalins dans l'ammoniac liquide .....	1444	Réactivité de divers halogéno-indènes en polymérisation cationique .....	1605
LARCHEVEQUE (M.), DEBAL (A.) et CUVIGNY (T.). Nouvelle préparation de nitriles $\omega$ -halogénés. Application à la synthèse de $\Delta^1$ -pipéridéines .....	1710	PARIS (C.), TORRI (G.), ÉLÉCANT (L.) et AZZARO (M.). Étude comparative par résonance magnétique nucléaire de cyclohexénonés et de leurs complexes avec le trifluorure de bore .....	1449
LEBOUC (A.). Chlorohydroxylation d'alcools primaires $\gamma$ -éthyléniques <i>trans</i> .....	1559	PETIT (B.) et MARÉCHAL (E.). III. — Synthèse et étude de monomères colorants dihydroxy .....	1591
LE GUILLANTON (G.). Étude de la réduction électrochimique de systèmes hétérocycliques oxygénés insaturés. II. — Réduction d'esters de méthyl (ou phényl)-6 hydroxy-4 pyrones-2 .....	1699	PETIT (B.) et MARÉCHAL (E.). Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. IV. — Synthèse et étude des polyuréthanes colorés par copolycondensation en masse et en solution .....	1597
LE MEN (J.), POTIER (P.), LE MEN-OLIVIER (L.), PANAS (J.-M.), RICHARD (B.) et POTRON (C.). Alcaloïdes du <i>gabunia eglandulosa</i> : eglandine et eglandulosine .....	1369	PETIT (B.) et MARÉCHAL (E.). Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des monomères dérivés de colorants. V. — Synthèse et étude de polyuréthanes colorés par copolycondensation interfaciale .....	1602
MALETRAS (C.), DECROIX (B.), MOREL (J.) et PASTOUR (P.). Réactions d'Ullmann en série séléno-phénique .....	1575	POCHAT (F.). Synthèse d'aldéhydes diéniques polyhalogénés à conjugaison croisée .....	1373
MALISSARD (M.), SICSIC (S.), WELVART (Z.), CHIARONI (A.), RICHE (C.) et PASCARD-BILLY (C.). Énergie libre conformationnelle de groupements d'hybridation $sp_2$ en fonction de substituants géminés sur le noyau cyclohexanique .....	1459	ROBBA (M.) et BOUTAMINE (N.). Thiénoypyrimidines III. Étude des thiéno[3,4- <i>d</i> ]pyrimidines .....	1629
MARTIN (R.). Études sur la réaction de Fries. XII. — Mécanismes engendrés dans les réactions acido-catalysées II. — La migration des groupes alkyles .....	1519	ROUVIER (E.) et CAMBON (A.). Études en spectrométrie de masse. VII. — Prédominance de l'induction de la fragmentation par l'atome d'azote dans certaines amines polyfonctionnelles .....	1351
MARTIN (R.). Études sur la réaction de Fries. XIII. — Mécanismes engendrés dans les réactions acido-catalysées. III. — Les acides de Lewis .....	1523	ROYER (R.), DEMERSEMAN (P.) et RISSE (S.). Sur la synthèse de dérivés nitrés par remplacement du groupe acétyle .....	1691
MAUMY (M.) et RIGAUDY (J.). Oxydation des stéroïdes. I. — Photo-oxygénation sensibilisée d'estradiènes-5(10), 9(11) .....	1487	SAULEAU (A.), MABON (F.), BOUGET (H.) et HUET (J.). Formamides dérivés d'amino-3 pyridines: préparations, études en résonance magnétique nucléaire .....	1509
MENDOZA (J. de) et ELGUERO (J.). Systèmes aromatiques à 10 électrons $\pi$ dérivés de l'aza-3 $\alpha$ -pentalène. X. — série du <i>s</i> -triazolo[4,3- <i>a</i> ]benzimidazole .....	1675	SAVIGNAC (P.) et LAVIELLE (G.). Monodéalcoylation d'esters phosphoriques et phosphoniques par les thiolates et thiophénates .....	1506
MERTZ (R.) et FLEURY (J.-P.). Carboacides polycyanés VI. Le dicyanométhylènehydrazinomalononitrile .....	1625	SICSIC (S.) et WELVART (Z.). Sur l'élimination d'Hoffmann d'un sel d'amine tertiaire en série cyclohexanique .....	1477
MLADENOVA (M.), BLAGOEV (B.) et KURTEV (B.). Sur la stéréochimie de la réaction de Reformatsky .....	1464	TORRI (J.) et AZZARO (M.). Résonance magnétique nucléaire du $^{13}\text{C}$ . Effets des substituants méthylés sur les déplacements chimiques du $^{13}\text{C}$ dans une série de cyclohexène-2 ones-1 .....	1633
NGUYEN-HOANG-NAM, BEAUCOURT (J. P.), HOELLINGER (H.) et PICHAT (L.). Synthèse du (dihydroxy-3,5 phényl)-1 pentane $^{14}\text{C}$ — 1 ou olivétol $^{14}\text{C}$ — 7 (chaîne latérale) .....	1367	TROLLIET (M.), LONGERAY (R.) et DREUX (J.). Obtention de pyrones-2. Par déshydrogénation de lactones d'énol .....	1484
NGUYEN KIM SON, PINEL (R.) et MOLLIÉ (Y.). Composés sulfurés hétérocycliques. LXXIV. — Réactivité de thio-pyranthiones-2 .....	1356	VECCHIONACCI (J.-P.), CANÉVET (J.-C.) et GRAFF (Y.). Réactions de Friedel et Crafts du benzène, de l'anisole et du <i>méta</i> -diméthoxybenzène sur des styrènes $\beta,\beta$ -disubstitués par des groupements électroattracteurs .....	1683
NGUYEN KIM SON, PINEL (R.) et MOLLIÉ (Y.). Composés sulfurés hétérocycliques. LXXV. — Réactivité d'amino-2 thioaroyl-5 thiophènes diversement substitués .....	1359	VILLIÉRAS (J.), BACQUET (C.) et NORMANT (J.-F.). Compétition entre éliminations $\alpha$ et $\beta$ sur des $\beta$ -alkoxy-carbénoides (Lettre à la Rédaction) .....	1731
NORMANT (J.-F.), CAHIEZ (G.), BOURGAIN (M.), CHUIT (C.) et VILLIÉRAS (J.). Vinyl-cuivres. I. — Étude de l'addition stéréospécifique d'organocuiivreux aux alcynes-1 .....	1656	ZECCHI (V.), GARUTI (L.), GIOVANNINETTI (G.), RODRIGUEZ (L.), AMOROSA (M.) et DEFAYE (J.). Homoanalogues des aldofuranosyl-nucleosides. IX. — 3,6-anhydro-1-désoxy-1-(pyrimidin-1-yl)-D-glucitols. (Bis-homonucléosides) .....	1389
OLIVIER (M.) et MARÉCHAL (E.). Étude de monomères halogénés et de leur polymérisation cationique. IX. —			