

Informations S.C.F.

- 41 Assemblée annuelle 1976, du 24 au 26 mai à Grenoble
- 41 Réunions
- 41 Division de chimie analytique : Journées d'étude sur les sels fondus, du 24 au 26 mai à Marseille
- 45 Section d'Orléans : Séances du vendredi 21 mai et du jeudi 3 juin 1976
- 45 Section de l'Ouest : Symposium sur l'intervention des paires d'ions dans la réactivité des sels en chimie moléculaire, les 24 et 25 juin 1976, à Nantes
- 49 Communiqués
- 49 Division de chimie organique : VI^e Journées du Groupe français des glucides ; Groupe de photochimie (compte-rendu de la réunion du 7 février 1976)
- 52 Compte rendu des séances des Sections régionales
- 54 Nouveaux Membres
- 55 Demandes et offres diverses
- 56 Sommaires des fascicules de mars-avril 1976 du B.S.C.F.
- 59 Fiche d'inscription aux Journées de chimie organique d'Orsay

Assemblée annuelle 1976

Grenoble 24-26 mai

L'Assemblée annuelle se tiendra dans le Domaine universitaire de Grenoble, à Saint-Martin-d'Hères, les 24, 25 et 26 mai 1976.

Les transports seront assurés des hôtels au Domaine universitaire, par des cars.

Les repas (15 F) pourront être pris au restaurant universitaire. Les tickets seront en vente le matin à 10 h 30.

Un fascicule renfermant les résumés des communications sera remis aux participants.

Programme général

Lundi 24 mai 1976

9 h à 9 h 30, Ouverture de l'Assemblée annuelle.

9 h 30 à 10 h 30, Conférence de la Division de chimie physique et chimie minérale, par le Professeur E. Bertaut (Grenoble).

10 h 30, Pause.

11 h à 12 heures, Conférence de la Division de chimie organique, par le Professeur Burgi (Zurich).

14 h 30 à 16 heures, Séances de communications ou tables rondes des Divisions de la S.C.F.

16 heures, Pause.

16 h 30 à 17 h 30, Conférence de la Division de chimie analytique, par le Professeur G. Charlot (Paris).

21 heures, Conférence du Professeur L. Morin (Université du Québec à Trois-Rivières) :

De l'intérêt des erreurs dans la connaissance.

Cette conférence aura lieu à l'amphithéâtre Barbillon de l'Institut Polytechnique de Grenoble, Avenue Félix-Viallet (près gare S.N.C.F.).

Mardi 25 mai 1976

9 h à 10 heures, Conférence de la Division de l'enseignement de la chimie, par le Professeur G. Delacôte (Paris).

10 heures, Pause.

11 h à 12 heures, Conférence de la Division de chimie organique, par le Professeur M. Gielen (Bruxelles).

14 h 30 à 16 heures, Visites de laboratoires (*).

16 h à 18 heures, Séance de communications et tables rondes des Divisions de la S.C.F.

20 heures, Banquet de l'Assemblée annuelle.

Mercredi 26 mai 1976

9 h à 10 heures, Conférence de la Division de chimie physique et minérale, par le Professeur C. Wagner.

10 heures, Pause.

10 h 15 à 12 heures, Assemblée générale annuelle de la Société Chimique de France; approbation des comptes et remise des prix aux lauréats de la S.C.F.

Programme des Membres associés

Sont prévues : l'excursion de la Grande Chartreuse le lundi 24 mai (départ 14 heures, prix 30 F) et la visite du vieux Grenoble le mardi 25 mai (départ 9 heures, prix 22 F).

Hommage au Professeur G. Charlot

Le renouveau de la chimie analytique en France a été très largement l'œuvre du Professeur Charlot. Notre Division, première en date de la Société Chimique, lui doit sa création et son essor extrêmement rapide, sous son impulsion comme premier Président.

(* Les laboratoires suivants pourront être visités : Centre de recherches de P.U.K. de Voreppe, Centre de recherches de l'air liquide de Sassenage, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, Institut Laüe-Langevin de Grenoble, Laboratoire grenoblois de Résonance magnétique, Centre universitaire de Chambéry.

Pour la visite de ces laboratoires, s'inscrire d'urgence auprès de M. Mathieu, E.N.S.E.E.G., Domaine universitaire de Saint-Martin-d'Hères, B.P. 44, 38401 Saint-Martin-d'Hères.

L'actualité chimique - Mai 1976

Au moment où il vient de quitter ses fonctions à l'Université Pierre-et-Marie-Curie et à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris, un hommage lui sera rendu par la Division de chimie analytique, à l'occasion de l'Assemblée annuelle de la Société Chimique de France qui aura lieu à Grenoble, les 24 et 25 mai 1976. Le programme présenté par la Division à cette réunion comprendra :

1. La conférence plénière de la Division, dans le cadre du programme général de l'Assemblée de la S.C.F. :

Applicabilité des méthodes de la chimie analytique générale à divers secteurs de la chimie,

par le Professeur Charlot lui-même, lundi 24 mai à 16 h 30.

2. Trois conférences illustrant le même thème, qui se dégagent de l'ensemble de son œuvre scientifique :

Analyse des réactions en biochimie moderne, par le Professeur R. Buvet (Université Paris-Val-de-Marne), lundi 24 mai à 14 h 30;

Apport des méthodes électrochimiques d'analyse à l'étude des propriétés redox des composés organiques et organométalliques, par le Professeur G. Cauquis (Université Scientifique et Médicale de Grenoble), lundi 24 mai à 15 h 30;

Généralisation des méthodes de raisonnement de la chimie analytique : application à la métallurgie extractive, par M. J. Coursier (Directeur des programmes de métallurgie extractive, Société P.U.K.), mardi 25 mai à 16 heures.

3. Une table ronde : *Rôle actuel de la chimie analytique et enseignement de cette discipline au niveau universitaire,* mardi 25 mai à 17 heures.

La Division souhaite que ses Membres soient nombreux à venir s'associer à cet hommage.

B. Tremillon, Président de la Division.

Réunions

Division de chimie analytique

Journées d'étude sur les sels fondus Marseille 24-26 mai 1976

Ces Journées sont organisées par le Groupe de thermodynamique expérimentale de la Division de chimie analytique de la S.C.F. et par la Société Chimique de Belgique. On trouvera ci-dessous les titres des conférences et les résumés des communications. Pour tous renseignements contacter Mme M. Gaune-Escard, Laboratoire de thermodynamique des sels fondus, associé au C.N.R.S., Université de Provence, Centre Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4. Tél. (91) 98.09.01, poste 317 ou 314.

La réunion se tiendra au C.N.R.S., Groupe des laboratoires de Marseille, Chemin Joseph-Aiguier, 13009 Marseille.

Lundi 24 mai

9 h 45, Conférence :

Complexation equilibria in molten systems containing $AlCl_3$, $GaCl_3$, $MnCl_2$ and $CsCl$ from Raman and absorption spectroscopy, par M. le Professeur Oye (N. T. H. Trondheim).

11 à 13 heures, Communications :

(1) *Transitions de phase dans les solutions métal-sel fondu : étude en diffusion centrale de neutrons,*

par J. F. Jal, P. Chieux et J. Dupuy.

(2) *Étude de l'influence de la température sur la diffusion Raman et Brillouin dans les sels fondus,*

par R. Martin, J. P. Pahin, J. Cordonnier et J. Quinard.

(3) *Essais de caractérisation structurale des bains cryolithiques par spectrométrie optique (infra-rouge et Raman) et par hyper-trempe,*

par B. Piriou, J. P. Coutures, D. Phan-Xuan, J. Simonato et D. Billard.

14 h 30-18 heures, Communications :

(4) *Application de la spectroscopie Raman à l'étude de la structure d'espèces complexes en solution dans un bain fondu,* par B. Gilbert.

- (5) *Détermination des enthalpies et des entropies de mélange du système CdCl₂-KCl. Confrontation aux modèles existants*, par B. Bristol, J. Houriez et D. Balesdent.
- (6) *Étude du système réciproque de sels fondus Na⁺, Cs⁺/|SO₄²⁻, Cl⁻*, par G. Hatem, Y. Fouque et Mme Gaune-Escard.
- (7) *Solubility equilibrium of silver (I) oxide in molten alkali nitrates mixtures*, par G. A. Sacchetto, G. G. Bombi et C. Macca.
- (8) *Étude de la compressibilité des mélanges binaires, ternaires et quaternaires de sels fondus*, par P. Cerisier, G. Finiels et J. Marchisio.
- (9) *Comportement de l'étain dans le disilicate de sodium fondu*, par V. Moortgat-Hasthorpe et H. Van der Poorten.
- (10) *Propriétés électrochimiques du thorium dans les chlorures alcalins fondus*, par L. Martinot et G. Duyckaerts.

Mardi 25 mai

9 h 30, Conférence :

Potentiels thermoélectriques et de diffusion. Propriétés de transport dans les sels fondus, par M. le Professeur Ketelaar (Vant'Hoff Institute, Amsterdam).

11 à 13 heures, Communications :

- (11) *Diffusion potential and transport quantities in molten salts*, par MM. Murgulescu et Popescu (Bucarest).
- (12) *Description des propriétés de transport des silicates liquides par un modèle de sphère rigide*, par G. Urbain.
- (13) *Transport à l'état fondu et phénomènes superficiels en électrochimie impulsionnelle*, par F. Lantelme et M. Chemla.
- (14) *Autodiffusion dans le chlorure cupreux fondu*, par J. C. Poignet et M. J. Barbier.

14 h 30 à 18 heures, Communications :

- (15) *Électrolyse en bains d'oxydes fondus en vue d'élaborer du manganèse ; études depuis le laboratoire jusqu'à l'échelle industrielle*, par R. Winand.
- (16) *Research on the technical Hall-Heroult process for aluminium production*, par H. A. Oye et K. Grjotheim.
- (17) *Metal deposition on foreign substrates in molten (Na, K)SCN eutectic at 150 °C*, par M. Gusteri, R. Marassi, V. Bartocci et F. Pucciarelli.
- (18) *Conductivité électrique et densité de mélanges d'acétates alcalins fondus*, par D. Leonesi, A. Cingolani, G. Berchiesi et A. Lorenzotti.
- (19) *Électrode de platine dans le disilicate de sodium fondu*, par V. Moortgat-Hasthorpe et H. Van der Poorten.
- (20) *Effet magnétoélectrique dans le nitrate de sodium fondu*, par D. Guérin-Ouler et C. Nicollin.

Mercredi 26 mai

9 heures, Conférence :

Résultats d'études électroanalytiques récentes illustrant le traitement analytique de la chimie dans des chlorures fondus, par M. le Professeur Trémillon (E.N.S.C.P., Paris).

10 h 30 à 13 heures, Communications :

- (21) *Propriétés oxydo-réductrices des milieux fondus*, par A. de Haan et H. Van der Poorten.
- (22) *Utilisation du mélange sulfate-disulfate de potassium fondu comme solvant de catalyseur dans l'oxydation du dioxyde de soufre*, par M. Comtat et J. Mahenc.
- (23) *Comparaison des acidités dans les hydrogénosulfates et leurs eutectiques fondus*, par G. Picard, J. Vedel et A. Ben Hadid.
- (24) *Inhibition, par formation de phosphures, de la corrosion du fer dans les phosphates alcalins fondus et dans la vapeur de phosphore à 750 °C*, par S. Belcadi, J. J. Rameau et M. J. Barbier.
- (25) *Variations des propriétés oxoacido-basiques dans les mélanges fondus de chlorures alcalins et alcalino-terreux*, par R. Combes et B. Trémillon.

Résumés des communications

1. *Transitions de phase dans les solutions métal-sel fondu : étude en diffusion centrale de neutrons*, par J. F. Jal, P. Chieux et J. Dupuy.

Les métaux alcalins miscibles en toute proportion dans leurs halogénures fondus forment un système physiquement intéressant car ces solutions présentent deux types de transitions de phase : transition non-métal, métal et phénomène critique de séparation de phase. Nous présentons un programme d'étude de ces phénomènes en diffusion centrale de neutrons.

Nous analyserons successivement les performances de l'appareillage mis au point et l'étude du phénomène critique de séparation de phase. Nous préciserons en particulier l'extension de ce phénomène, la longueur de corrélation des fluctuations et nous comparerons ce comportement aux données existant pour d'autres systèmes liquides (les alliages métalliques par exemple).

Nous discuterons la possibilité d'étudier la transition non métal-métal par la technique mise au point.

(Département de physique des matériaux, Université Claude-Bernard, Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne.)

2. *Étude de l'influence de la température sur la diffusion Raman et Brillouin dans les sels fondus*, par R. Martin, J. P. Pahin, J. Cordonnier et J. Quinard.

L'influence de la température sur le spectre Raman des nitrates monovalents se traduit par un élargissement et un déplacement des fréquences de vibration.

Plus particulièrement les mesures faites sur la raie totalement symétrique V_1 de l'ion NO_3^- ont montré que ce déplacement s'explique par la vibration de potentiel électrostatique dû à l'éloignement des voisins constituant l'entourage de l'ion NO_3^- .

L'influence de la température sur les raies Brillouin des nitrates et halogénures fondus met en évidence une variation de la vitesse hypersonore dans ces milieux en accord avec les mesures ultrasonores.

(Laboratoire de thermodynamique des sels fondus, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4.)

3. *Essais de caractérisation structurale des bains cryolithiques par spectrométrie optique (infrarouge et Raman) et par hypertrempe*, par B. Piriou *, J. P. Coutures **, D. Phan-Xuan ***, J. Simonato * et D. Billard ****.

Afin de mieux appréhender les espèces structurales présentes dans les bains cryolithiques, nous avons successivement utilisé des méthodes d'investigation *in situ* telles que la spectrométrie infra-rouge et Raman et des méthodes radiocristallographiques appliquées sur des produits liquides hypertrempés. En effet, l'hypertrempe provoquant des vitesses de refroidissement de 10^5 à 10^6 °C/s permet de « figer » le liquide et donc d'utiliser à l'ambiante les méthodes classiques de la chimie du solide.

Les études conjointes de spectrométrie infra-rouge et Raman constituent un excellent moyen direct d'identification des espèces présentes dans les bains cryolithiques. En complément à des données récentes par diffusion Raman, nous présentons ici une étude par réflexion infra-rouge de 300 à 1 500 cm^{-1} . Le spectre de la cryolithe présente du côté hautes fréquences, deux bandes correspondant à des modes dont les fréquences sont voisines de 800 et 530 cm^{-1} . Nous les attribuons aux deux modes F_{1U} (ν_3 et ν_4) de l'espèce octaédrique AlF_6^{3-} . Nous mettons par ailleurs, en évidence une excellente transmission du bain dans le proche infra-rouge jusqu'à 5 μ . L'influence des additions d'alumine sur l'allure des spectres de réflexion sera présentée. Deux types d'hypertrempe ont été employés, il s'agit d'une part de l'hypertrempe à l'air d'un globule hélium fondu grâce à un dispositif du type marteau-enclume et d'autre part, de distillation et trempe de vapeurs de produits héliofondus sous argon et sous oxygène. Les échantillons examinés étaient des mélanges $\text{NaAlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$, le pourcentage d'alumine (en mole) variant de 1 à 10 %. On note sur les produits hypertrempés deux phases cristallisées (la cryolithe et une phase non identifiée) ainsi qu'une phase amorphe. Cette phase inconnue se retrouve dans les spectres issus des produits vapo condensés à côté de NaAlF_4 ($a = 14,02$ Å et $c = 11,89$ Å). On note sa disparition progressive au cours du temps. Les résultats obtenus par les méthodes *in situ* et la trempe sont discutés.

(* C.R.P.H.T., C.N.R.S., 45045 Orléans Cedex ; ** Laboratoire des ultra-réfractaires, C.N.R.S., B.P. 5, 66120 Odeillo ; *** Laboratoire de chimie du solide, C.N.R.S., 351, Cours de la Libération, 33405 Talence ; **** U.E.R. Sciences Fondamentales et Appliquées, Université d'Orléans, 45045 Orléans Cedex.)

4. *Application de la spectroscopie Raman à l'étude de la structure d'espèces complexes en solution dans un bain fondu*, par B. Gilbert.

Une étude par spectrométrie Raman des solutions diluées de Th(IV), U(IV) et Np(IV) dans différents mélanges de chlorures alcalins fondus

a été entreprise en vue de déterminer l'éventuelle influence de la nature du solvant sur la coordination de l'actinide en solution. Les différents solvants investigués sont les mélanges LiCl-KCl (58-42 % en mole), LiCl-CsCl (55-45) et RbCl-CsCl (25-75). Dans tous les cas, la vibration totalement symétrique a pu être observée à 280 cm⁻¹ (Th IV), à 300 cm⁻¹ (U IV) et à 302 cm⁻¹ (Np IV). Si la position de cette raie est pratiquement indépendante de la nature du solvant, sa largeur est par contre fortement influencée par la nature du cation alcalin. Cet effet ne peut raisonnablement s'interpréter par une variation du nombre de coordination de l'ion actinide.

Les résultats concernant les spectres Raman de solutions d'Al₂O₃ dans la cryolite fondue et d'autres bains contenant du fluorure d'aluminium seront également présentés. Ces solutions ont été examinées en fonction de la composition du bain, de la température et de la quantité en Al₂O₃ dissoute. Les résultats ne peuvent pas s'interpréter en fonction d'une entité complexe du type généralement proposé (OAlF¹⁻²) mais en fonction d'une espèce contenant des liaisons Al-O-Al.

(Université de Liège, Laboratoire de chimie analytique, Sart Tilman, B 4000 Liège, Belgique.)

5. Détermination des enthalpies et des entropies de mélange du système CdCl₂-KCl. Confrontation aux modèles existants, par B. Bristol, J. Houriez et D. Balesdent.

Les propriétés des mélanges de sels fondus à anion commun et à cations différemment chargés ont fait l'objet de nombreuses études depuis une vingtaine d'années. Les résultats restent cependant insuffisants pour permettre une bonne description thermodynamique de ces solutions. En particulier si la connaissance des enthalpies totales de mélange s'est rapidement développée, celle des entropies d'excès reste pratiquement inexistante.

Nous proposons une méthode de détermination de l'ensemble des propriétés thermodynamiques des mélanges binaires MX₂-AX à partir de mesures calorimétriques et des diagrammes de phases comportant généralement plusieurs composés définis.

Les mesures ont été effectuées sur le système CdCl₂-KCl dont la structure est particulièrement discutée. Des déterminations de tension de vapeur effectuées dans un autre domaine de température confirment la précision des valeurs des enthalpies et entropies de mélange.

Les modèles existants ne permettent pas de rendre compte de l'ensemble de nos résultats. Certaines modifications des hypothèses sur lesquelles ils sont fondés se révèlent nécessaires.

(Laboratoire de thermodynamique chimique et appliquée, E.N.S.I.C., Institut National Polytechnique de Lorraine, 1, rue Grandville, 54042 Nancy Cedex.)

6. Étude du système réciproque de sels fondus Na⁺, Cs⁺//SO₄²⁻, Cl⁻, par G. Hatem, Y. Fouque et M. Gaune-Escard.

Dans le cadre d'une étude systématique du comportement thermodynamique de mélanges réciproques de sels fondus comportant des ions de valences différentes, nous avons déterminé expérimentalement l'enthalpie de mélange des systèmes CsCl-Na₂SO₄, NaCl-Cs₂SO₄ qui constituent les diagonales stable et instable du mélange réciproque Na⁺, Cs⁺//Cl⁻, SO₄²⁻.

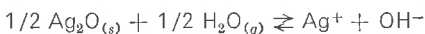
En raison de la différence existant entre la température de fusion des divers constituants, chacun de ces systèmes a été étudié à une température compatible avec la stabilité des sels. Le calorimètre utilisé, de conception différente de ceux du type Calvet, a été décrit antérieurement. Cependant, à cause des faibles effets thermiques recueillis, nous avons dû lui apporter quelques modifications visant à augmenter la précision de nos mesures. Nous avons comparé les valeurs expérimentales des enthalpies de mélange avec celles obtenues par estimation théorique.

(Laboratoire de thermodynamique des sels fondus, associé au C.N.R.S., Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4.)

7. Solubility equilibrium of silver (I) oxide in molten alkali nitrates mixtures,

par G. A. Sacchetto, G. G. Bombi and C. Macca'.

The solubility equilibrium of silver oxide :



has been investigated in molten LiNO₃-KNO₃ mixtures at different molar compositions in the range 0.30 < x_{LiNO₃} < 0.60, at temperatures between 415 and 525 K. To this purpose hydroxide solutions in nitrate melts, equilibrated with water at known partial pressure, were potentiometrically titrated with silver nitrate. The logarithm of the equilibrium constant (K_s) is found to be linearly dependent on the reciprocal of the absolute temperature, at constant composition of the solvent mixture. As regards the dependence of the constant

on the molar composition of the solvent mixture, it is found that the K_s data are satisfactorily described by the following isotherm :

$$z\sqrt{K_{s(\text{mix})}} = x_{\text{LiNO}_3} \cdot z\sqrt{K_{s(\text{LiNO}_3)}} + (1 - x_{\text{LiNO}_3}) \cdot z\sqrt{K_{s(\text{KNO}_3)}}$$

which has been recently derived by applying the quasi-lattice model to the salt solubility equilibria in molten salts.

G. A. Sacchetto et al., Gazz. Chim. Ital., in press, (Istituto di Chimica Analitica dell'Università, 35100 Padova, Italie.)

8. Étude de la compressibilité des mélanges binaires, ternaires et quaternaires de sels fondus,

par P. Cerisier, G. Finiels et J. Marchisio.

On a mesuré la célérité ultrasonore dans les binaires (LiAg)NO₃, (LiNa)NO₃, (NaAg)NO₃, (NaK)NO₃ et (AgK)NO₃, dans les ternaires (LiNaAg)NO₃ et (NaAgK)NO₃ dans le quaternaire (LiNaAgK)NO₃ et on en a déduit le coefficient de compressibilité adiabatique β_s.

D'autre part, on a utilisé le modèle du quasi-réseau pour calculer l'énergie de cohésion du liquide, puis β_s par une méthode analogue à celle utilisée dans les cristaux.

On compare les valeurs calculées et mesurées des coefficients de compressibilité adiabatique d'excès; l'écart est de 0,9 % au maximum pour les binaires et il atteint 1,5 % pour les mélanges d'ordre supérieur. (Laboratoire de thermodynamique des sels fondus, associé au C.N.R.S., Université de Provence, Centre Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4.)

9. Comportement de l'étain dans le disilicate de sodium fondu,

par V. Moortgat-Hasthorpe et H. Van der Poorten.

Étude électrochimique de l'étain en contact avec le disilicate de sodium fondu par des techniques de polarographie continue et alternative.

Influence de l'atmosphère et de la température sur les systèmes oxydo-réducteurs de l'étain dans le silicate fondu.

Examens du métal et du bain par diverses techniques d'analyse après refroidissement.

(Laboratoire d'électrochimie, Faculté Polytechnique de Mons, 56, rue de l'Épargne, 7000 Mons, Belgique.)

10. Propriétés électrochimiques du thorium dans les chlorures alcalins fondus,

par L. Martinot et G. Duyckaerts.

Nous présentons notre étude des propriétés électrochimiques du thorium dans l'eutectique (Li-K)Cl. Ce travail conduit aux résultats suivants :

1. Les mesures dynamiques de voltamétrie montrent que la réduction du thorium tétravalent est partiellement irréversible;
2. Les mesures statiques de f.e.m. permettent de calculer les paramètres thermodynamiques de solvation;
3. Les états d'oxydation intermédiaires n'apparaissent pas.

(Laboratoire de chimie analytique et radiochimique, Université de Liège, Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique.)

12. Description des propriétés de transport des silicates liquides par un modèle de sphère rigide,

par G. Urbain.

Un modèle simple (sphères dures) permet une description raisonnable de la viscosité de silicoalumineux liquides appartenant aux systèmes SiO₂-Al₂O₃-MO où M = Mg, Fe, Mn, Ca, Sr ou Ba. Les mesures de viscosité associées aux volumes molaires conduisent aux dimensions moyennes des entités (polyanions) en équilibre dans le liquide pour une température et une concentration fixées. Le modèle fait apparaître à concentration croissante en silice une dimension critique des polyanions qui correspond à la démixtion. Associé au schéma de polymérisation le modèle donne une interprétation simple de l'anomalie des viscosités isothermes autour de la composition correspondant aux orthosilicates.

(I.R.S.I.D., 78100 Saint-Germain-en-Laye.)

13. Transport à l'état fondu et phénomènes superficiels en électrochimie impulsionnelle,

par F. Lantelme et M. Chemla.

La mesure des coefficients de transport en milieu fondu a été effectuée au laboratoire par marquage isotopique ou par chronopotentiométrie. Cette dernière technique présente l'avantage d'une mise en œuvre plus commode, l'interprétation des résultats reste cependant liée aux phénomènes se produisant à l'interface. La comparaison avec les mesures effectuées par traceurs radioactifs permet de séparer l'influence du transport ionique en phase liquide et d'accéder ainsi au mécanisme des réactions superficielles. Différents exemples sont donnés concernant des dépôts métalliques, des réactions redox ou des réactions avec dégagement gazeux.

(Laboratoire d'électrochimie, E.R.A. 310, Université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.)

14. Autodiffusion dans le chlorure cupreux fondu,

par J. C. Pognet et M. J. Barbier.

Les coefficients d'autodiffusion des espèces Cu(I) et Cl(-I) dans le chlorure cupreux fondu, entre 450 et 750 °C, ont été mesurés par la méthode du capillaire, au moyen des radioéléments ⁶⁴Cu et ⁸⁶Cl. Les variations de ces coefficients en fonction de la température obéissent à des lois d'Arrhénius :

$$D_{Cu(I)}_{cm^2.s^{-1}} = 4,99 \cdot 10^{-4} \exp - \frac{1583}{T}$$

$$D_{Cl(-I)}_{cm^2.s^{-1}} = 7,17 \cdot 10^{-4} \exp - \frac{2727}{T}$$

L'examen de ces résultats, joints aux valeurs publiées d'autres paramètres de transport (viscosité, conductivité), suggère l'existence, dans le sel fondu, d'anions complexes CuCl_n⁽ⁿ⁻¹⁾⁻ et d'ions Cu⁺ libres; la concentration de ces espèces diminue lorsque la température augmente.

(Laboratoire des transferts électrochimiques, E.R.A. C.N.R.S. n° 388, École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie, Domaine Universitaire, 38401 Saint-Martin-d'Hères.)

15. Électrolyse en bains d'oxydes fondus en vue d'élaborer du manganèse. Études depuis le laboratoire jusqu'à l'échelle industrielle, par R. Winand.

Sur la base de considération à caractère fondamental, il a été jugé intéressant de tenter d'élaborer du manganèse par électrolyse de mélange d'oxydes fondus contenant principalement MnO-CaO et SiO₂.

Il a pu être démontré au laboratoire qu'on pouvait de la sorte élaborer du manganèse relativement pur. Les essais ont ensuite été effectués à des échelles progressivement croissantes jusqu'à un four pilote industriel de 50 000 A.

Les éléments théoriques, économiques et de pratique de conduite de four, seront évoqués dans le cas particulier de la récupération du manganèse contenu dans une scorie riche provenant du four électrique de réduction.

(Université Libre de Bruxelles, Service métallurgie-électrochimie.)

16. Research on the technical Hall-Heroult process for aluminium production, par Harald A. Oye et K. Grjotheim *.

Current efficiency and convection has been studied in technical cells. Current efficiency, CE, can be described by the following formula :

$$CE (\%) = -0,1388t + 0,69 X_{AlF_3} + 58,9 \sin (3h) - 0,032 A + 163,7$$

where *t* is the bath temperature (°C), *X*_{AlF₃} excess AlF₃ (wt%), *h* height of metal pound (cm) and *A* cell age (months). (Multiple correlation coefficient = 0,70.)

The convection pattern due to coupling between magnetic and electric forces is found to vary with the life time of the cell and 4 distinct patterns have been identified.

Finally, some results on Al₄C₃-formation between Al and C in the presence of molten cryolite is discussed.

(Institutt for uorganisk kjemi, Norges tekniske hogskole, Universitetet i Trondheim, N-7034 Trondheim-NTH et * Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo, Blindern, Oslo 3.)

17. Metal deposition on foreign substrates in molten (Na, K) SCN eutectic at 150 °C,

par M. Gusteri, R. Marassi, V. Bartocci et F. Pucciarelli.

The electrodeposition of several metals from (Na, K) S.C.N. eutectic at 150 °C has been studied using platinum or glassy carbon as electrode materials.

For all the metals tested so far (Ag, Hg, Tl, Cd) it has been found that nucleation reactions, occurring in the early stage of the electrochemical process, play an important role in determining the kinetic of the overall reaction mechanism.

For Silver, for instance, the electrochemical results indicate that the kinetic of the overall process is determined by the diffusion controlled three-dimensional growth of hemispherical nucleation sites that are formed instantaneously.

Similar conclusions seem to apply to the deposition of the other metals although for Cd and Tl the instability of the deposit introduces additional complications in the interpretation of the electrochemical results.

(Istituto Chimico dell'Università, 62032 Camerino, Italie.)

18. Conductivité électrique et densité de mélanges d'acétates alcalins fondus,

par D. Leonesi, A. Cingolani, G. Berchiesi et A. Lorenzotti.

La conductivité électrique, la densité et l'énergie d'activation de transport, ont été déterminées à différentes températures, pour les mélanges fondus (Na, Rb)CH₃COO et (Na, Cs)CH₃COO.

Pour les mesures de conductivité, le même appareillage précédemment employé a été utilisé, au contraire pour les mesures de densité un nouveau système de mesure a été mis au point par nous.

Des relations empiriques entre la conductivité *K*, la fraction molaire *X* et la température *T*, et entre le volume molaire *V_m* et la température *T* du système fondu, ont été déterminées.

Les déviations des volumes molaires *V_m*, des conductivités équivalentes *Δe* et des énergies d'activations apparentes *E_A*, de la loi de l'additivité ont été examinées dans les systèmes (Na, X)CH₃COO, X étant K, Rb, Cs.

(Istituto Chimico della Università, Via S. Agostino, 1, 62032 Camerino, Italie.)

19. Électrode de platine dans le disilicate de sodium fondu, par V. Moortgat-Hasthorpe et H. Van der Poorten.

Impédances de l'électrode de platine en contact avec le disilicate de sodium fondu mesurées par diverses techniques en courant alternatif. Étude de l'effet de la fréquence, de la nature, de l'atmosphère, de la température et de la présence de composés de soufre dans le bain de silicate sur les diagrammes d'impédance.

Proposition de schémas équivalents et de mécanismes de réactions d'électrode.

(Laboratoire d'électrochimie, Faculté Polytechnique de Mons, 56, rue de l'Épargne, 7000 Mons, Belgique.)

20. Effet magnétoélectrique dans le nitrate de sodium fondu,

par D. Guérin-Ouler et C. Nicollin.

L'action combinée d'un champ électrique constant \vec{E} dirigé suivant \vec{Ox} et d'un champ magnétique constant \vec{H} selon la direction \vec{Oy} appliqués sur un électrolyte fondu contenu dans une cellule parallélépipédique, engendre un déplacement dans le même sens de tous les porteurs de charge suivant la troisième direction perpendiculaire \vec{Oz} . Cet effet magnétoélectrique crée une inhomogénéité de l'électrolyte et par suite une tension électrique mesurée suivant \vec{Oz} .

Nous exposons ici les résultats obtenus avec le nitrate de sodium fondu en fonction d'une part de la densité du courant d'électrolyse et d'autre part de la température.

(Laboratoire d'électrochimie, Faculté des Sciences de Reims, B.P. 347, 51062 Reims Cedex.)

21. Propriétés oxydo-réductrices des milieux fondus,

par A. de Haan et H. Van der Poorten.

A haute température, les sels et oxydes fondus subissent une décomposition thermique partielle qui conditionne leur comportement oxydo-réducteur en fixant le potentiel redox.

Ce phénomène qui se répercute sur les équilibres mis en œuvre dans ces solvants, est étudié par différentes techniques électrochimiques et spectroscopiques en milieu chlorures et silicates fondus.

(Laboratoire d'électrochimie, Faculté Polytechnique de Mons, 56, rue de l'Épargne, 7000 Mons, Belgique.)

22. Utilisation du mélange sulfate disulfate de potassium fondu comme solvant de catalyseur dans l'oxydation du dioxyde de soufre, par M. Comtat et J. Mahenc.

Le travail présenté concerne la détermination de la cinétique d'oxydation du dioxyde de soufre par l'oxygène dans un mélange de sulfate et de disulfate de potassium fondu renfermant du pentoxyde de vanadium. Ce mélange fondu a une composition relativement voisine de la couche liquide microscopique mise en évidence par Boreskov en surface des catalyseurs industriels dans lesquels les sulfates alcalins sont utilisés comme promoteurs de catalyse.

Dans un premier temps nous montrons comment les méthodes électrochimiques d'analyse ont été utilisées pour déterminer des grandeurs relatives :

1. au mélange fondu (domaine d'électroactivité);
2. aux divers solutés introduits (coefficients de diffusion des composés du vanadium aux degrés d'oxydation + IV et + V, de l'oxygène; solubilité de l'oxygène et du dioxyde de soufre);
3. au transfert des gaz à l'interface gaz-liquide.

Dans un deuxième temps ces grandeurs sont utilisées pour l'étude de la cinétique d'oxydation du vanadium (+ IV) par l'oxygène; quelques corrélations sont ensuite établies avec la cinétique observée sur les catalyseurs solides.

(Laboratoire de chimie-physique et électrochimie, Laboratoire associé C.N.R.S. n° 192, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse.)

23. Comparaison des acidités dans les hydrogénosulfates et leurs eutectiques fondus,

par G. Picard, J. Vedel et A. Ben Hadid *.

L'acidité dans les hydrogénosulfates purs NaHSO₄, KHSO₄, NH₄HSO₄ et dans leurs eutectiques (Na-K)HSO₄, (K-NH₄)HSO₄ et (NH₄-Na)HSO₄

a été étudiée, à la température de 200 °C et sous une pression de vapeur d'eau $P(\text{H}_2\text{O}) = 0.03 \text{ atm.}$, en utilisant une électrode de verre, indicatrice du pH. Les valeurs des constantes d'autoprotolyse et des solubilités des sulfates alcalins et d'ammonium ont été déterminées pour chacun des sels fondus considérés. Les domaines d'acidité accessibles dans ces solvants ont ensuite été comparés au moyen d'une échelle d'acidité unique, qui utilise comme référence, l'acide sulfurique pur. Cette comparaison a pu être réalisée en mesurant, par une méthode de transport, les pressions de vapeur de l'acide sulfurique au-dessus de ses solutions dans les hydrogénosulfates et leurs eutectiques. Il a pu ainsi être montré que les milieux les plus acides sont obtenus dans l'eutectique (Na-K)H₂SO₄, et les milieux les plus basiques dans NH₄H₂SO₄.
(Laboratoire d'électrochimie analytique et appliquée, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05 et * Laboratoire de chimie, I.N.S.T.N., Centre d'Études Nucléaires de Saclay, B.P. n° 6, 91190 Gif-sur-Yvette.)

24. Inhibition, par formation de phosphures, de la corrosion du fer dans les phosphates alcalins fondus et dans la vapeur de phosphore à 750 °C,

par S. Belcadi, J. J. Rameau et Mme M. J. Barbier.

Une électrode de fer pur immergée dans le métaphosphate de sodium fondu à 750 °C est le siège d'une tension mixte résultant de l'oxydation du métal $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$ et de la réduction du solvant selon $\text{PO}_4^{3-} + 5e \rightarrow \text{P} + 4\text{O}^{2-}$.

Le phosphore ainsi libéré réagit avec le fer de l'électrode pour former des phosphures qui inhibent la réaction de corrosion. Diverses méthodes (analyse chimique, rayons X, microsonde électronique, potentiométrie, etc...) ont été utilisées pour suivre la corrosion et l'évolution des dépôts de phosphures en fonction du temps. Nous avons pu montrer ainsi qu'il se forme Fe₂P et FeP au début de la corrosion, puis qu'il apparaît FeP₂ pour des temps assez longs (supérieurs à 8 heures) lorsque l'électrode est totalement recouverte par le dépôt.

Par polarisation cathodique de l'électrode de fer dans le même milieu (phosphuration électrochimique) et par action de la vapeur de phosphore sur le fer (corrosion sèche), nous avons mis en évidence un recouvrement (formation de deux couches successives : Fe₂P contre le métal, puis FeP) analogue à celui observé lors de la corrosion à l'abandon pour des temps d'immersion inférieurs à 8 heures.

L'ensemble des résultats concernant la croissance des couches est interprété par la diffusion du fer de la masse métallique vers le milieu extérieur.

(Laboratoire de transferts électrochimiques, E.R.A. C.N.R.S. n° 388, École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie, Domaine Universitaire, 38041 Saint-Martin-d'Hères.)

25. Variations des propriétés oxoacido-basiques dans les mélanges fondus de chlorures alcalins et alcalino-terreux,

par R. Combes et B. Trémillon.

Afin de comparer les échelles de $p\text{O}^{2-}$ dans les mélanges de chlorures alcalins et alcalino-terreux, il a été fait appel à un procédé similaire à celui utilisé dans le cas des échelles de pH dans les solvants ordinaires. En effet, en considérant que l'équilibre :



fait intervenir deux corps gazeux dont l'activité est exprimable par leur pression partielle, nous avons défini une *fonction d'oxoacidité* :

$$\Omega = 13,7 + \log \frac{P^2(\text{HCl})}{P(\text{H}_2\text{O})}$$

telle qu'elle soit confondue avec $p\text{O}^{2-}$ dans NaCl-KCl fondu (à 727 °C). Les valeurs de Ω expriment donc l'oxoacidité dans n'importe quel mélange ramenée à l'échelle de $p\text{O}^{2-}$ dans le mélange binaire NaCl-KCl. Les résultats trouvés ont montré ainsi que l'origine de l'échelle de $p\text{O}^{2-}$ à 1 000 °K, dans les mélanges LiCl-KCl *, NaCl-KCl-CaCl₂, NaCl-KCl-MgCl₂, correspondent respectivement à $p\text{O}^{2-} = 8,10$ et 14 dans le mélange NaCl-KCl pris comme référence.

* Travail réalisé en collaboration avec Régis Lysy du Laboratoire du Professeur Duyckaerts de l'Université de Liège (Belgique).
(Laboratoire d'électrochimie analytique et appliquée, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05.)

Section d'Orléans

Séance du vendredi 21 mai 1976, à l'U.E.R. des sciences.

La réunion aura lieu à 17 heures.

Au cours de cette séance, le Professeur W. K. Hall (Laboratory for

L'actualité chimique - Mai 1976

Surfaces Studies, University of Wisconsin at Mill Waukee), présentera la conférence suivante :

The fischer tropesch synthesis and its relation to the energy requirements of the U.S.A.

Séance du jeudi 3 juin 1976

Au cours de cette séance, qui aura lieu à 17 heures à l'U.E.R. des sciences, le Professeur E. Brown (Laboratoire de synthèse organique, Centre Universitaire du Mans, France), présentera la conférence suivante :

Immobilisation et chromatographie d'affinité des enzymes.

Section de l'Ouest

Symposium : Intervention des paires d'ions dans la réactivité des sels en chimie moléculaire

Le programme de ce symposium, organisé à l'U.E.R. de chimie de Nantes (38, boulevard Michelet), est le suivant :

Jeudi 24 juin 1976

9 heures, Ouverture du Symposium.

9 h 15, Conférence de M. G. Bram (Laboratoire de chimie organique biologique, Orsay) :

Réactivité nucléophile des paires d'ions.

11 heures, (1) A. Loupy, M. C. Roux-Schmitt et Mme J. Seyden-Penne (G.R. n° 12, C.N.R.S., Thiais) :

Influence de la mise en paires d'ions de nucléophiles anioniques sur leur réactivité vis-à-vis des composés carbonyles.

11 h 30, (2) J. M. Lefour (Laboratoire de chimie théorique, Orsay) :
Influence d'un cation métallique sur la structure et la réactivité des énoles.

12 heures, (3) R. Lapouyade, Mlle M. Daney et H. Bouas-Laurent (Laboratoire de chimie organique, Université de Bordeaux I) :

Rôle de l'association carbanion-cation dans la régiosélectivité et la stéréosélectivité de la réduction de l'antracène et d'alkylantracènes.

12 h 45, Déjeuner au restaurant universitaire.

14 h 15, Conférence de M. le Professeur Viehe (Laboratoire de chimie organique, Université de Louvain) :

La réactivité des sels d'iminium en fonction de la N-substitution et du contre-ion.

16 heures, (4) J. Metzger et G. Soula (I.P.S.O.I., Université d'Aix-Marseille III) :

Rôle de paires d'ions (alcoolate alcalin) dans la régiosélectivité de l'alcoxylation de substrats halogénobenzènesulfoniques.

16 h 30, (5) A. Reliquet et F. Reliquet-Clesse (Laboratoire de chimie organique II, U.E.R. de Chimie, Nantes) :

Réaction des sels d'(amino-3 allylidène)ammonium sur les carbanions.

17 heures, (6) J. Cousseau et L. Gouin (Institution Recherches Scientifiques et Techniques, Angers) :

L'hydrogénodichlorure de triéthylammonium Et_3NH^+ , HCl_2^- utilisé comme agent d'addition de HCl à la triple liaison acétylénique.

17 h 30, (7) H. Ginsburg, G. Née et Mlle B. Tchoubar (G.R. n° 12, Thiais) :

Influence de la nature du cation sur la vitesse de cyclisation du ω -bromo-propylmalonate de méthyle sous l'action de méthylates alcalins.

18 heures, (8) C. Detellier et P. Laszlo (Institut de Chimie, Université de Liège, Sart-Tilman, Liège) :

Interaction du cation sodium avec les solvants oxygénés et les sucres : étude par R.M.N. du sodium-23.

18 h 30, Vin d'honneur, Salle des Examens, offert par M. le Professeur Sparfel, Président de l'Université.

20 heures, Dîner (Hôtel « Frantel »).

Vendredi 25 juin 1976

9 h 15, (9) A. Persoons (Laboratoire de dynamique chimique et biologique, Université de Louvain) :

Relaxation kinetics of ion-pair formation and dissociation in non-aqueous solutions.

9 h 45, (10) A. Loupy et J. Corset (G.R. n° 12, Thiais) :

Étude par spectrographie infrarouge de la structure des solutions de cyanures en relation avec leur réactivité nucléophile.

10 h 15, (11) H. Vytterhoeven, J. Vanzegbroeck, A. Persoons et

M. Van Beylen (Laboratorium voor Macromoleculaire en Organische Scheikunde, Université de Louvain) :

Étude de la dissociation et de la solvation du fluorenyllithium par modulation du champ électrique.

11 heures, (12) P. Huyskens (Laboratorium voor Fysicochemie en Stralingschemie, Université de Louvain) :

Solvation des paires d'ions par des ligands.

11 h 30, (13) Mlle D. Paoli et M. Chabanel (Laboratoire de spectrochimie moléculaire, U.E.R. de Chimie de Nantes) :

Étude infrarouge et Raman de AgSCN en solution dans le N,N-diméthylthioformamide.

12 heures, (14) A. Foucaud, G. Morel et S. Khamsitthideth (Groupe de chimie structurale, Université de Rennes) :

Évolution de paires d'ions comportant un anion mésomère et un cation halophosphonium ou azasulfonium.

12 h 45, Déjeuner au restaurant universitaire.

14 h 15, Conférence de M. le Professeur Abraham (Department of Organic Chemistry, Université de Liverpool) :

Some N.M.R. studies of ion pairing in solution.

16 heures, (15) R. Merenyi, M. W. Baum, J. Galloy, M. L. Hougardy, B. H. Patwardhan et R. Yerbругgen (Laboratoire de chimie organique, Université de Louvain) :

Constantes de couplage R.M.N. 1H - 1H , 1H - ^{13}C , 1H - ^{14}N des sels d'iminium.

16 h 30, (16) C. Rabiller, J. P. Renou et G. J. Martin (Laboratoire de chimie organique physique, U.E.R. de Chimie de Nantes) :

Contribution à l'étude de la structure ionique des sels d'immonium. Temps de relaxation ^{13}C et effet de concentration sur le déplacement chimique.

17 heures, Clôture.

Pour tous renseignements complémentaires, s'adresser à Mme M.-L. Filleux, U.E.R. de Chimie, Laboratoire de chimie organique physique, 38, boulevard Michelet, B.P. 1044, 44000 Nantes. Tél. (40) 74.50.70.

Résumés des conférences

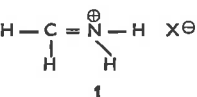
Réactivité nucléophile des paires d'ions, par G. Bram.

La réactivité des nucléophiles anioniques Nu^-M^+ dépend fortement de l'état d'association nucléophile-cation. Les différentes méthodes qui permettent d'évaluer les réactivités respectives des formes associées et dissociées des nucléophiles anioniques et les différents facteurs de la réactivité de ces formes associée et dissociée seront discutés; en particulier le rôle des complexants des cations comme les poly-éthers « couronnes » ou « cryptants » sera précisé. L'influence de l'association en paires d'ions sur le cours de certaines réactions sera discutée.

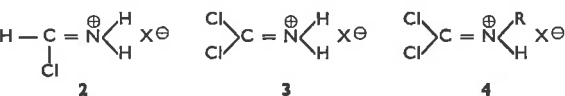
(Université Paris-Sud, Centre d'Orsay.)

La réactivité des sels d'iminium en fonction de la N-substitution et du contre-ion, par H. G. Viehe.

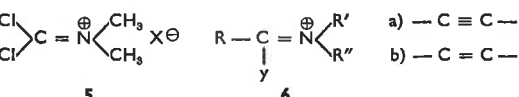
Le sel d'iminium le plus simple **1** est substitué seulement par des hydrogènes :



Son niveau d'oxydation est inférieur à celui du dérivé monochloré du type Vilsmeier **2** qui est lui-même inférieur à celui des phosgène iminium de structure générale **3** étudiés dans nos laboratoires.

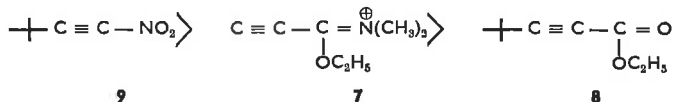


Ces trois composés **1-3** ainsi que ceux de la série N-monosubstituée **4** ont une réactivité décevante, en comparaison avec les dérivés N,N-disubstitués **5**. En effet, les substances **1-4** sont très facilement déprotonées et perdent alors leur réactivité tandis que **5** la maintient naturellement même envers les bases les plus fortes.



Toutefois, quelle que soit la nature des substituants liés à l'azote, le groupement iminium confère une activation aux liaisons doubles ou triples conjuguées.

Ainsi, les acétylènes iminium éthers **7** sont plus fortement diénophiles que les dérivés carbonylés **8** correspondants. Seuls les nitroacétylènes **9** sont encore plus réactionnels.



L'influence des anions dans les sels d'iminium mérite un intérêt particulier.

(Laboratoire de chimie organique, Université de Louvain.)

Some N.M.R. studies of ion-pairing in solution, par R. J. Abraham.

The detection of ion-pairing by N.M.R. techniques is briefly discussed. The methods may be classified into direct, i.e. the direct detection of ion-pairs under conditions of slow exchange, and indirect; the detection of ion-pairing under conditions of rapid exchange by the measurement of nuclear chemical shifts, coupling constants and relaxation times.

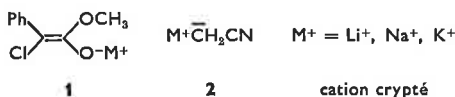
Examples of these will be considered with particular emphasis on the determination of the complexing of unchanged solutes to ions and ion-pairs in chloroform solution and the possible use of the M.O. theory of coupling constants to detect ion-pairing in aromatic systems.

(Dep. of organic chemistry, University of Liverpool.)

Résumés des communications

1. Influence de la mise en paires d'ions de nucléophiles anioniques sur leur réactivité vis-à-vis des composés carbonyles, par A. Loupy, M.-C. Roux-Schmitt et Mme J. Seyden-Penne.

La vitesse et la stéréosélectivité de la réaction du benzaldéhyde et de nucléophiles anioniques de type **1** sont étudiées en fonction de la nature du cation associé dans le tétrahydrofuranne. Une étude parallèle est effectuée avec les réactifs de type **2** et le benzaldéhyde ou la *t*-butyl-4 cyclohexanone.



Dans le cas de **1**, la réaction est d'autant plus rapide que la paire d'ions est plus lâche. C'est l'inverse avec **2**.

Une interprétation en terme de perturbations, qui tient compte de la compétition entre association anion-cation et assistance électrophile par complexation cation — C=O, est proposée.

Ces résultats sont rapprochés de l'effet de complexation de l'ion Li^+ lors de la réduction des composés carbonyles par LiAlH_4 . (G.R. 12 du C.N.R.S., B.P. 28, 94320 Thiais.)

2. Influence d'un cation métallique sur la structure et la réactivité des énoles, par J. M. Lefour.

Nous avons étudié par une méthode *ab initio* STO-3G la structure des énoles métalliques lithiés et sodés les plus simples dérivant de l'acétaldéhyde, du propionaldéhyde, de la butanone et de l'isopropylméthylcétone. Une interprétation perturbative des géométries et conformations des différents énoles est donnée : Ces résultats sont appliqués :

1. A l'étude de la réactivité ambivalente des énoles : la compétition C et O nucléophilie s'explique mieux si on admet que l'énole est dans son ensemble une entité nucléophile molle.

2. A l'interprétation des résultats de Housé sur le rôle du cation sur la position de l'équilibre des énoles dérivant des cétones dissymétriques : le cation lithium apparaît comme plus sélectif que le cation sodium.

3. A la stéréochimie de la protonation des énoles. Cette étude a été effectuée sur les propénolates. Les états de transition de type Felkin dans lesquels la liaison partielle C-H⁺ est antiperiplanaire à une liaison C-X voisine sont énergétiquement les plus probables. Le rôle du cation dans la protonation des énoles en série exocyclique du tertiobutylcyclohexane a été élucidé.

(Laboratoire de chimie théorique, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay.)

3. Rôle de l'association carbanion-cation dans la régiosélectivité et la stéréosélectivité de la réduction de l'anthracène et d'alkylanthracènes,

par R. Lapouyade, Mlle M. Daney et H. Bouas-Laurent.

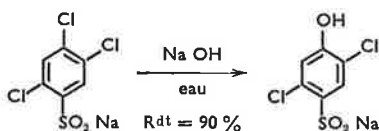
L'anthracène et le tétracène sont facilement réduits en dérivés dihydrogénés en *méso* par les métaux alcalins (Li, Na/ dans le HMPT même si le métal est employé en gros excès à température ordinaire). Une série de dérivés monoalkylés et dialkylés de l'anthracène peut subir la même réaction. La difficulté à poursuivre la réaction, dans ces conditions, au-delà du stade dihydrogéné, nous a suggéré de modifier le milieu afin de favoriser la formation de paires d'ions capables de stabiliser les ions-radicaux : à basse température, avec le lithium dans le THF-HMPT, la réduction atteint le stade hexahydrogéné. Ces résultats seront comparés à ceux obtenus dans NH₃ liquide.

La stéréochimie de la réduction des dialkyl-9,10 anthracène doit dépendre de l'association interionique : en particulier, le diéthyl-9,10 anthracène est réduit stéréospécifiquement en dérivé mésodihydrogéné *cis* ou *trans* selon la nature du métal (Li, Na, K) ou du solvant. Une explication basée sur le rôle des paires d'ions est étayée par les effets de sel et de dilution. (Laboratoire de chimie organique et E.R.A. 167, Université de Bordeaux I, 33405 Talence.)

4. Rôle des paires d'ions (alcoolate alcalin) dans la régiosélectivité de l'alkoxylation de substrats halogénobenzènesulfoniques,

par J. Metzger et G. Soula.

Le groupement sulfonate a été utilisé pour faciliter les réactions de substitution nucléophile sur les polychlorobenzènes avec la soude en milieu aqueux.

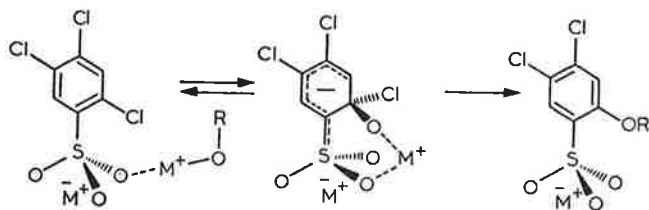


Quels que soient les polychlorobenzènesulfonates de sodium étudiés, la substitution s'effectue sélectivement en *para* du groupement sulfonate. Nous avons étudié le comportement du trichloro-2,4,5 benzène-sulfonate alcalin en présence de différents alcoolates alcalins dans plusieurs solvants. Nous observons une substitution quasi sélective en position *ortho* dans les solvants apolaires peu solvatants. L'existence de la catalyse interne du groupement sulfonate en présence de paires d'ions de contact est démontrée par :

l'augmentation de la constante de vitesse en position *ortho*, pour tous les cations, lors du passage du méthanol au butanol-2 ainsi que par la vitesse supérieure de l'alcoolate de lithium comparée à celle de l'alcoolate de potassium ; l'augmentation de la réactivité en *ortho* par accroissement de la concentration en réactif ; les différentes variations de sélectivité (*ortho/para*), en fonction du cation, suivant le solvant :

$S_{Li^+} > S_{Na^+} > S_{K^+}$ dans le méthanol,
 $S_{K^+} > S_{Na^+} > S_{Li^+}$ dans le T.H.F. et D.M.E. ;

l'inversion de sélectivité, dans le butanol-2 lorsque les ions sont complexés par un éther couronne.



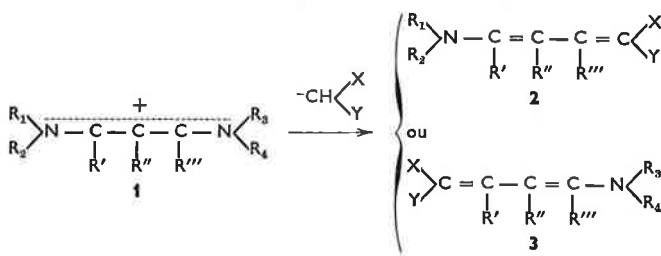
Ces résultats ont été appliqués en synthèse pour préparer différents *ortho*-alcoxy ou hydroxy benzènesulfonates alcalins halogénés. (I.P.S.O.I., Université d'Aix-Marseille III, Rue Poincaré, 13397 Marseille Cedex 4.)

5. Réactions des sels d'(amino-3 allylidène) ammonium sur les carbanions,

par A. Reliquet et F. Reliquet-Clesse.

Les enchaînements **1** sont des électrophiles ambidents réagissant par l'un ou l'autre des carbones extrêmes suivant la nature des groupe-

ments aminés et des substituants du squelette carboné :



La structure des composés **2** ou **3** a été établie sur la base de synthèses indépendantes.

Dans certains cas, l'échange des substituants aminés — NR₁R₂/— NR₃R₄ a été mis en évidence.

(Laboratoire de chimie organique 2, Université de Nantes.)

6. L'hydrogénodichlorure de triéthylammonium Et₃NH⁺, HCl₂⁻ utilisé comme agent d'addition de HCl à la triple liaison acétylénique,

par J. Cousseau et L. Gouin.

Par son anion HCl₂⁻, l'hydrogénodichlorure de triéthylammonium (HDTA) peut se comporter à la fois comme un nucléophile énergétique et comme une source de HCl en vertu de l'équilibre :



Ce double caractère en fait un réactif de choix dans l'addition de HCl à la triple liaison — C ≡ C —, et permet d'observer une stéréosélectivité remarquable d'anti-addition vis-à-vis de composés acétyléniques sensibles aux attaques électrophiles, y compris lorsque ces composés sont connus pour conduire à des carbocations vinyliques intermédiaires relativement stables. Nous rapportons ici les résultats obtenus en opposant à HDTA les composés suivants : chlorure de propargyle, phényl-acétylène, phényl-1 propyne, phényl-tertiobutyl-acétylène, et acétylène dicarboxylate de méthyle. Ces résultats, par comparaison avec d'autres travaux réalisés sur l'addition de HCl à certains de ces composés dans d'autres conditions (voir bibliographie) font ressortir l'intérêt de l'anion HCl₂⁻ utilisé comme entité réactive tant du point de vue de la synthèse que de celui du mécanisme réactionnel dont nous proposons une interprétation.

H. G. Viehe, Chemistry of Acetylenes, M. Dekker, New York, 1969.

J. Cousseau et L. Gouin, Bull. Soc. Chim., 1974, p. 2955, 1976, sous presse.

R. Maroni, G. Melloni et G. Modena, J. Chem. Soc., Perkin I, 1973, p. 2491.

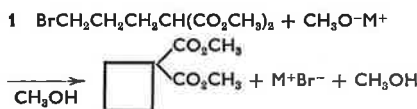
R. C. Fahey, M. T. Payne et D. J. Lee, J. Org. Chem., 1974, 39 (8), 1124.

(Laboratoire de chimie organique, Institut de Recherches Scientifiques et Techniques, Université d'Angers.)

7. Influence de la nature du cation sur la vitesse de cyclisation du ω-bromopropylmalonate de méthyle sous l'action de méthylates alcalins,

par H. Ginsburg, G. Née et Mlle B. Tchoubar.

Nous avons constaté que la réaction de cyclisation **1** est plus rapide avec CH₃OLi qu'avec CH₃ONa. Ce résultat nous a amené à étudier par U.V. l'équilibre **2** qui est le premier stade de la réaction.



Pour R = BrCH₂(CH₂)₂, BrCH₂(CH₂)₄, M = Li, Na

Cette étude a montré qu'à la même concentration CH₃OLi se comporte vis-à-vis de ces substrats acides comme une base plus forte que CH₃ONa. Ce résultat va à l'encontre des données de la littérature basées sur la mesure de la fonction H₊ de Hammett.

L'interprétation de ce phénomène sera discutée. (G.R. n° 12, Thiais.)

8. Interaction du cation sodium avec les solvants oxygénés et les sucres : étude par R.M.N. du sodium-23, par C. Detellier et P. Laszlo.

En résonance magnétique nucléaire du sodium-23, les déplacements chimiques de NaClO_4 dans des mélanges binaires de solvants oxygénés mettent en évidence la tétracoordination du cation sodium. L'étude de la compétition des glymes avec l'alcool tétrahydrofurique indique la formation d'intermédiaires monocycliques dans le cas du monoglyme et d'un intermédiaire bicyclique unique dans le cas du diglyme et du triglyme. L'analyse indépendante des largeurs de raie confirme cette conclusion.

Dans la pyridine, la largeur de raie du signal observé est extrêmement sensible à la présence de faibles quantités d'un sucre : une molécule de sucre remplace une molécule de pyridine dans la couche de coordination du cation sodium, y provoquant une dissymétrie importante. (Institut de Chimie, Université de Liège, Sart-Tilman par 4000 Liège, Belgique.)

9. Relaxation kinetics of ion-pair formation and dissociation in non-aqueous solutions, par A. Persoons.

A new relaxation method is presented which allows the investigation of ion-pair formation, ionic aggregation and solvation phenomena in organic media. The new technique is based on the non-Ohmic behaviour of electrolytic resistances under high electric field strength. This non-linearity, due to an increase in ionic dissociation upon the application of an electric field, is known as the field-dissociation effect or second Wien effect. It is clear that this effect allows for the possibility of using pulsed high voltage fields to modulate the conductivity of ionic solutions. In our experimental set-up a square-wave, modulated high frequency (0.1-5 MHz) voltage of high amplitude (1-10 kV) obtained from a power oscillator is used to modulate the conductivity of a sample solution. The extent of this conductivity modulation is measured with a superposed sinusoidal signal obtained from a generator running in synchrony with the square wave that modulates the high voltage. We have here essentially a modulator circuit where, as the result of the different intermodulation products, signals appear which have frequencies not originally present. For convenience we have chosen to measure the d.c. intermodulation signal. Because the conductivity modulation is due to a shift in ionic equilibrium the intermodulation signals are a direct measure of this shift. At modulation frequencies around the reciprocal relaxation time of the ionic equilibrium the conductivity increase will lag behind the electric field perturbation. As a result the modulation efficiency will decrease and we therefore observe a dispersion in the intermodulation signals with increasing frequencies. This dispersive behaviour can be related directly to the relaxation time of the ionic equilibrium. The kinetic, and thermodynamic, parameters describing this ionic equilibrium can be calculated from this relaxation time and the given experimental conditions. Due to the inherent sensitivity of modulation and frequency conversion techniques the method presented is to date the most accurate technique to measure relaxation kinetics of ionic equilibria in media of low permittivity. (Department of Chemistry, K.U. Leuven, B-3030 Heverlee, Belgique.)

10. Étude par spectroscopie infrarouge de la structure des solutions de cyanures en relation avec leur réactivité nucléophile, par A. Loupy et J. Corset *.

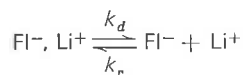
Les cyanures alcalins ou alcalinoterreux ne sont appréciablement solubles dans les solvants aprotiques (0,1 M) que si ceux-ci sont fortement dissociants : diméthylformamide (DMF), diméthylsulfoxyde (DMSO) ou hexaméthylphosphotriamide (HMPT). Dans le DMF la réactivité nucléophile des cyanures alcalins ou d'alkylammonium varie beaucoup avec la nature du cation, l'addition de sels d'un même cation possédant un anion peu basique ou d'un polyéther cyclique (dicyclohexyl-18-Crown-6). L'étude par spectrométrie infrarouge des solutions de cyanures dans le DMF ou le DMSO montre que contrairement aux autres sels les cyanures à cette concentration sont notablement associés à l'état de paires d'ions, d'ions triples et d'agrégats. La structure de ces entités sera discutée en relation avec leur réactivité. Le comportement particulier de l'ion cyanure doit être relié à sa très forte basicité, telle que mesurée à partir de l'abaissement de fréquence $\Delta\nu(\text{OH})$ du méthanol.

(G.R. 12, C.N.R.S., 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais et * Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman, C.N.R.S., 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais.)

11. Étude de la dissociation et de la solvation du fluorényllithium par modulation du champ électrique, par H. Uytterhoeven, J. Vanzegbroeck, A. Persoons et M. Van Beylen.

Les sels de fluorényl sont particulièrement appropriés pour l'étude des phénomènes de solvation de paires d'ions grâce à leur grande sensibilité spectrophotométrique à l'état de solvation.

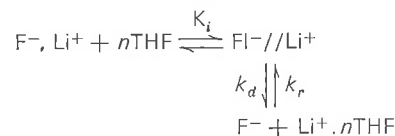
L'étude de ces phénomènes a fait l'objet de recherches intensives surtout par J. Smid et T. Hogen-Esch *et al.* Les techniques employées jusqu'ici n'ont cependant permis que la détermination des équilibres de dissociation et de solvation. Dans le présent travail ces problèmes ont été examinés par une nouvelle technique notamment la modulation du champ électrique, permettant non seulement de déterminer les équilibres dans différentes conditions de solvation mais également les vitesses de dissociation et de recombinaison de la réaction :



dans les différentes conditions.

Ainsi il a pu être démontré que l'ionisation du Fl^-Li^+ dans l'éther diéthylique et en présence de faibles quantités de tétrahydrofurane (THF), ne se passe guère par la dissociation directe des paires d'ions intimes, présentes en grande quantité, mais bien par l'intermédiaire d'une faible quantité de paires d'ions séparées par le THF, dont la présence n'a même pas pu être détectée par voie spectroscopique, sauf à basse température.

Les résultats expérimentaux peuvent être interprétés par le mécanisme réactionnel suivant :



où $\text{F}^-//\text{Li}^+$ représente la paire d'ions séparée par le THF intervenant avec un nombre n de molécules. Les temps de relaxation mesurés se rapportent à l'ionisation des paires d'ions séparées par le THF et il faut en conclure que le processus de solvation, conduisant à ces paires d'ions, doit être rapide ou bien, s'il est lent, que la perturbation, dont on mesure le temps de relaxation, ne comporte qu'un changement négligeable dans la concentration des paires d'ions séparées par le THF.

(Laboratoire de chimie macromoléculaire et organique, K. Universiteit Leuven, Celestijnenlaan 200 F, B-3030 Heverlee, Belgique.)

12. Solvation de paires d'ions par des ligands, par P. Huyskens.

L'intervention de paires d'ions dans les mécanismes réactionnels peut être affectée par leur solvation par des ligands présents dans le milieu. Cette solvation utilise les sites spécifiques laissés libres lors du contact des deux ions qui forment la paire.

Dans les milieux peu polaires où la dissociation des paires reste négligeable, cette solvation peut être mise en évidence par calorimétrie directe (1). C'est ainsi que, dans le toluène, les paires ioniques entre l'ion dibutylammonium et divers ions phénolates substitués sont susceptibles de capter une molécule de dibutylamine. L'enthalpie du lien paire ionique-ligand est ici de l'ordre de -25 kJ par mole. Les paires ioniques entre l'ion butylammonium et les mêmes anions peuvent fixer une seconde molécule de base. L'enthalpie du second lien est de l'ordre de -11 kJ.mole $^{-1}$. Dans les milieux plus polaires ces interactions paires ioniques-ligand peuvent être étudiées par conductimétrie (2). La mesure de la conductivité spécifique en fonction de la concentration formelle en « ionophore » (paires d'ions + cations ou anions) permet de déterminer la constante de dissociation apparente K_d de la paire ionique. K_d dépend de la concentration en ligand libre L . S'il s'agit d'un ligand pouvant solvater les cations, on peut montrer qu'en bonne approximation le rapport entre la constante de dissociation en présence et en absence du ligand obéit à l'équation :

$$r \equiv \frac{K_d}{K_d^0} = \frac{1 + k_1^+L + k_1^+k_2^+L^2 + k_1^+k_2^+k_3^+L^3 \dots}{1 + K_1L + K_1K_2L^2 \dots}$$

où k_1^+ , k_2^+ , k_3^+ sont les constantes d'addition successive du ligand au cation et K_1 , K_2 les constantes d'addition du ligand à la paire. Cette méthode a été utilisée avec succès pour la détermination des valeurs de k_1^+ , k_2^+ et K_1 dans la complexation de divers sels de dialkylammonium par des bases azotées en milieu nitrobenzénique. Dans le cas où le ligand est une molécule parente de la paire, on a développé une autre méthode qui utilise respectivement l'influence de la concentration du donneur en excès d'accepteur et de celle de l'accepteur en excès de donneur sur la conductivité des solutions (3). Cette méthode a permis de déterminer la constante d'addition de l'iode moléculaire sur la paire $\text{C}_6\text{H}_5\text{NI}^+\dots \text{I}^-$ dans le nitrobenzène.

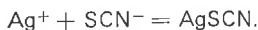
(1) P. Huyskens, *Ind. Chim. Belg.*, 1972, 37, 15.

(2) M.-C. Haulait et P. Huyskens, *J. Phys. Chem.*, 1975, 79, 1812.

(3) G. Poskin et P. Huyskens, *Bull. Soc. Chim. France*, 1976, sous presse.
(Katholieke Universiteit te Leuven, Celestijnenlaan 200-F, 3030 Heverlee, Belgique.)

13. Étude infrarouge et Raman de AgSCN en solution dans le N,N-diméthylthioformamide,
par D. Paoli et M. Chabanel.

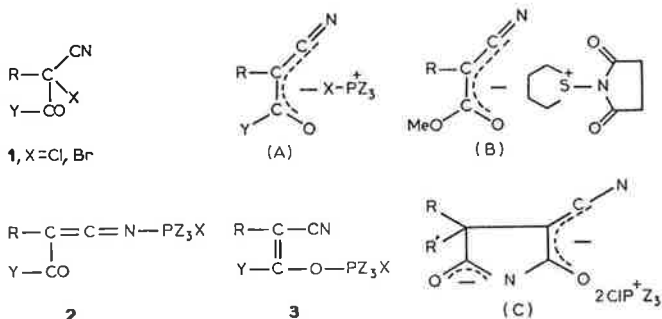
AgSCN, insoluble dans l'eau et dans les solvants usuels, se dissout facilement dans le N,N-diméthylthioformamide (DMTF). Les spectres infrarouge et Raman des solutions permettent de mettre en évidence l'équilibre :



Les vibrations étudiées sont $\nu(\text{CS})$ et $\nu(\text{CN})$ du groupement SCN. Pour l'ion SCN^- , $\nu(\text{CS}) = 738 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu(\text{CN}) = 2056 \text{ cm}^{-1}$. Pour la paire d'ions AgSCN, $\nu(\text{CS}) = 721 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu(\text{CN}) = 2080 \text{ cm}^{-1}$. L'abaissement de la fréquence $\nu(\text{CS})$ dans AgSCN indique que cette paire d'ions est sous forme thiocyanate, contrairement aux paires d'ions MNCS formées par les cations alcalins (isothiocyanates). Ceci est dû aux fortes interactions argent-soufre qui expliquent également la solubilité élevée de AgSCN dans le DMTF. Le calcul approché de la variation des constantes de force $k(\text{CS})$ et $k(\text{CN})$ est possible à condition de faire une hypothèse sur la valeur de $k(\text{AgS})$. Quelle que soit l'hypothèse choisie il y a abaissement de $k(\text{CS})$ (-5 à -10%) et élévation de $k(\text{CN})$ (+3 à +4%).
(Laboratoire de spectrochimie moléculaire, U.E.R. de Chimie, Nantes.)

14. Évolution de paires d'ions comportant un anion mésomère et un cation halophosphonium ou azasulfonium,
par A. Foucaud, G. Morel et S. Khamsitthideth.

La réduction de certains dérivés halogénés par une phosphine ou un phosphite PZ_3 conduit à divers intermédiaires dont certains, très réactifs, sont intéressants en synthèse. L'évolution de ces réactions, en milieu apolaire, fait intervenir des paires d'ions. Ainsi, l'action de PZ_3 sur un composé α -cyano carbonyle **1** conduit à la paire d'ions (A) qui se réarrange en **2** ou **3**. Les paires d'ions qui comportent un cation azasulfonium évoluent, dans certains cas, en donnant des radicaux (paires d'ions B). Enfin, le réarrangement de sel de type C qui comportent deux cations halophosphonium et un dianion, conduit à une phosphobétaïne.

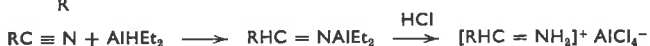
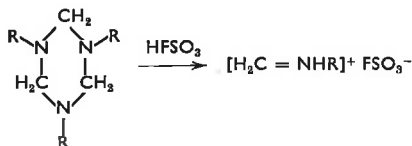


(Groupe de chimie structurale, Université de Rennes.)

15. Constantes de couplage R.M.N. ^1H - ^1H , ^1H - ^{13}C et ^1H - ^{14}N des sels d'iminium,

par R. Merenyi, M. W. Baum, J. Galloy, M.-L. Hougardy, B. H. Patwardhan et R. Verbruggen.

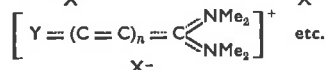
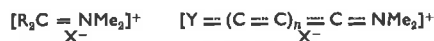
La spectroscopie R.M.N. nous a permis l'étude structurale de nombreux sels d'iminium synthétisés dans notre laboratoire. Nous avons en outre pour compléter ces études synthétisé un certain nombre de sels N-monosubstitués et non substitués :



Parmi les paramètres R.M.N. les constantes de couplage suivantes sont caractéristiques : $^1J_{\text{CH}}$ des N^+CH_3 et des $\text{H}_2\text{C}=\text{N}^+$, $^1J_{\text{CN}}$, $^1J_{\text{NH}}$, $^2J_{\text{HH}}$. D'autres montrent une analogie aux dérivés de l'éthylène comme les couplages $^3J_{\text{HC}=\text{NH}_2}$.

L'actualité chimique - Mai 1976

La dépendance de $^1J_{\text{CH}}$ des groupements $=\text{N}^+\text{CH}_3$ vis-à-vis de la localisation de la charge positive a été examinée dans la série suivante :



R = H, alkyl, aryl, hlg., Y = NMe₂, Oalkyl, X = Cl, HCl₂, BF₄, SbCl₆

Nous avons essayé de relier ce paramètre à une valeur d'électro-négativité effective.

(Unité de Chimie Organique, Université de Louvain, 1, place Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.)

16. Contribution à l'étude de la structure ionique des sels d'immonium. Temps de relaxation ^{13}C et effets de concentration sur le déplacement chimique,

par C. Rabiller, J. P. Renou et G. J. Martin.

Dans le cadre d'une étude sur les relations entre la structure ionique

des sels d'immonium $\text{R} \begin{matrix} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{matrix} \pm \text{C} \begin{matrix} \diagup \\ \text{X} \\ \diagdown \end{matrix} \text{B}^-$ et leur réactivité, nous avons

déterminé les paramètres R.M.N. ^1H et ^{13}C de ces intermédiaires réactionnels dans divers solvants et à différentes concentrations. Nous étudierons le comportement des sels par l'intermédiaire des déplacements chimiques (^1H et ^{13}C) et des temps de relaxation spin-réseau (T_1 ^{13}C) en tentant d'associer ces paramètres aux mouvements moléculaires. La mesure de l'effet nucléaire Overhauser ^{13}C montre la contribution majoritaire d'une relaxation dipôle-dipôle des groupes méthyles des sels d'immonium. Ces résultats sont discutés en fonction d'une structure en paires d'ions.

(L.C.O.P., E.R.A. C.N.R.S. n° 315, U.E.R. de Chimie, B.P. 1044, 44037 Nantes.)

Communiqués

Division de chimie organique

VI^e Journées du Groupe Français des Glucides

Les VI^e Journées annuelles du Groupe Français des Glucides seront organisées du 23 au 25 septembre 1976 à l'Université de Grenoble sous le patronage de la Société Chimique de France et de la Société de Chimie Biologique.

Des conférences, des communications d'une durée de 20 minutes, des tables rondes ainsi que des séances par affichages sur des thèmes touchant à la chimie organique et à la biochimie des glucides et des glycoconjugués sont prévues. Aucune limitation de thème n'est imposée, mais les communications sont préférentiellement souhaitées dans les domaines de la réactivité anomérique, la synthèse oligo et polysaccharidique par couplage anomérique ou modification sélective chimique ou enzymatique, les méthodes physicochimiques d'études structurales, les nucléosides, les polysaccharides végétaux et bactériens, la purification et le mode d'action des glycosyl-transférases et des glycosidases, l'interaction lectine-glucide.

Le logement sera assuré, au gré des participants, en résidence universitaire ou en hôtel. Les inscriptions définitives ainsi que les résumés des communications devront parvenir avant le 15 juin à M. Jacques Defaye, Président du Groupe, Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, C.N.R.S., 53 X, 38041 Grenoble Cedex.

Groupe de photochimie

Au cours de sa réunion qui s'est tenue le 7 février dernier à l'École de Physique et de Chimie de Paris, le Groupe a présenté deux conférences.

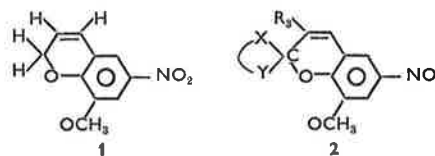
La première par le Professeur Boué, de Bruxelles : *Propriétés des diènes conjugués acycliques électroniquement excités*, et la seconde, par le Professeur Salem, d'Orsay : *La polarisation soudaine en photochimie. Application à la transformation d'un photon en signal électrique dans le processus de la vision*.

Par ailleurs, les communications suivantes ont été présentées :

R. Lesclaux et Pham Van Khe (Bordeaux) : *Études cinétiques de réactions du radical NH_2 par photolyse à éclairs en phase gazeuse*.

J. P. Desvergne, R. Lapouyade et H. Bouas-Laurent (Bordeaux) : *Photochimie des solides organiques : rôle des imperfections dans la photodimérisation d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires.*

L'école israélienne a rendu familier le concept de topochimie pour les réactions de l'état solide. Dans le cas de la photodimérisation, une réaction topochimique implique que la stéréochimie des produits est contrôlée par l'orientation et la distance mutuelles des monomères dans la maille cristalline. Les auteurs montrent que, dans le cas de l'acide acénaphthylène-1 carboxylique la photodimérisation topochimique observée peut débiter aux zones de dislocations. On montrera aussi le rôle des différentes dislocations (révélées par décapage et observation microscopique), dans la photodimérisation non topochimique de deux dérivés anthracéniques isomères. La fluorescence de ces composés, en solution et à l'état cristallin, a été étudiée et le rôle des « excimères », dans la réactivité sera discuté. (Une partie de ce travail a été réalisée en collaboration avec le professeur J. M. Thomas, Pays de Galles.)



D'abord nous proposons un classement des différents niveaux énergétiques singulet et triplet de plus basse énergie de type n, π^* et π, π^* pour la molécule de chromène **1**, en essayant de relier la répartition des niveaux aux propriétés photochromes en général. Puis nous discutons de façon critique le concept de transfert d'énergie intramoléculaire avancé par plusieurs auteurs, en comparant les spectres d'absorption et d'émission de phosphorescence de spiropyranes et de leurs éléments constitutifs (partie hétérocyclique de « gauche » et partie chromène).

A. Després et E. Migirdicyan (Orsay) : *Effets de température sur les durées de vie et les spectres de phosphorescence des diméthylbenzaldéhydes dispersés dans le durène cristallin.*

A. Braun, J. Schultz et J. Faure (Mulhouse) : *Rendements quantiques de photoisomérisation de phénylfuroxannes.*

G. Vermeersch, N. Febvay-Garot, S. Caplain et A. Lablache-Combié (Lille) : *Photo-C.I.D.N.P. de l'acridine et de quelques dérivés.*

La C.I.D.N.P. a permis de montrer que lors de la photoréaction de l'acridine, l'état réactionnel variait avec le solvant : état singulet dans les alcools et éthers, état triplet (vraisemblablement n, π^*) dans le diphenylméthane.

D'autre part, cette technique a permis de mettre en évidence dans le cas des benzo (*a*) et (*c*) acridines (pour la formation des produits d'addition avec le solvant), deux voies réactionnelles — soit recombinaison directe des radicaux dans la paire radicalaire — soit recombinaison après diffusion, dont l'importance relative semble liée à la position du groupement benzo et à la réactivité du solvant.

J. Audureau, C. Filiol, P. Boule et J. Lemaire (Clermont) : *Photolyse et photooxydation du phénol en solution aqueuse.*

P. Appriou et R. Guglielmetti (Brest) : *Discussion à propos des spectres d'absorption et d'émission de spiropyranes photochromes et de chromènes correspondants.*

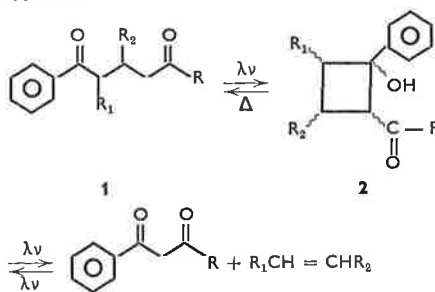
Dans les molécules spiropyraniques, la partie benzopyranique (ou chromène) semble responsable de la photocoloration, par suite de l'ouverture photochimique au niveau de la liaison C-spiroannique-oxygène.

D'autre part, la présence de groupements NO_2 et OCH_3 sur la partie benzopyranique confère aux spiropyranes de bonnes propriétés photochromiques.

Nous avons réussi à synthétiser le nitro-6 méthoxy-8 (2H) chromène **1** qui représente donc le modèle précis pour la partie de « droite » d'une molécule spirannique **2** convenablement photocolorable.

P. F. Casals, J. Ferard et R. Ropert (Le Mans) : *Photoaddition de dicétones-1,3 aromatiques sur divers styrènes : orientation et spécificité.*

L'irradiation (benzène, 310-320 nm) de dicétones-1,5 aromatiques du type **1** conduit à côté des fragmentations classiques (« Norrish I et II ») à une coupure en dicétones-1,3 et alcène le plus substitué selon :



Cette fragmentation, qui possède un parallèle très étroit en spectrométrie de masse, ne peut s'expliquer que par la formation d'acyl-2-cyclobutanols du type **3** qui sont ensuite scindés photochimiquement. Nous avons étudié la synthèse de ces acyl-2-cyclobutanols par photoaddition inverse de dicétones-1,3 aromatiques (dibenzoylméthane et benzoylacétone) sur des alcènes eux-mêmes aromatiques (styrène, α -méthyl styrène, β -méthyl styrènes Z et E, stilbènes Z et E). Cette photoaddition, qui conduit en réalité aux dicétones-1,5 **1** de décyclisation des acylcyclobutanols **2**, présente à la fois une stéréospécificité et une orientation très nettes : il ne se forme qu'un seul diastéréoisomère d'une seule des dicétones **1** possibles. Ces deux aspects de la photoaddition sont discutés et un mécanisme proposé.

La prochaine réunion est prévue dans les mêmes locaux le 22 mai 1976. Pierre Courtot, Secrétaire.

Sur les Journées de Chimie Organique d'Orsay

15-16-17 septembre 1976

Les organisateurs des Journées d'Orsay 1976, désireux, malgré la conjoncture défavorable, de maintenir et si possible d'améliorer encore cette belle manifestation de la chimie organique française, ont décidé d'apporter les quelques innovations suivantes :

- les conférences seront au nombre de neuf : *trois conférences générales et six* (trois + trois) *données* dans le cadre de deux symposiums ;
- toutes les communications seront faites par « affiches » comme l'an dernier ;
- comme l'an dernier également une contribution financière sera demandée à chaque participant.

Conférences générales

C. W. Rees, Liverpool : Some New Nitrogen Heterocyclic Structures and Reactions ;

D. J. Cram, U.C.L.A. : Host-Guest Chemistry, Rational Racemate Resolution, Transport and Catalysis through Complexation.

L'accord définitif du 3^e conférencier prévu n'est pas encore parvenu au moment où nous mettons sous presse.

Symposium

Métaux de transition et synthèse organique

H. Felkin, Gif : Activation des réactifs de Grignard par les complexes du nickel ;

R. Pettit, Austin : Homogeneous Catalysts for the Direct Conversion of Carbon Monoxide and Water to Methanol and Hydrogen ;

C. P. Casey, Madison : Model Studies of the Olefin Metathesis Reaction.

Symposium

R.M.N. du ¹³C

G. J. Martin, Nantes : Applications structurales et dynamiques de la R.M.N. du carbone à l'étude d'intermédiaires réactionnels ioniques ;

A. I. Scott, Yale : Biosynthesis of Porphyrins and of Vitamin B₁₂ ;

W. V. Philipsborn, Zurich : ¹³C-N.M.R. of transition metal complexes and their structure and dynamics in solution.

Communications

1. Toutes seront données par « affiches ». Elles seront regroupées en cinq séances d'une vingtaine de communications chacune, qui dureront 1 h 30 et occuperont cinq des six demi-journées. Ces séances seront décalées par rapport aux conférences des symposiums et permettront l'assistance aux unes et aux autres. Elles auront lieu dans le

Renseignements importants

Hébergement : Une convention de location de chambres dans une résidence du campus est en cours d'engagement avec le CROUS, mais n'est toutefois pas encore acquise de façon définitive. Elle porte sur un centaine de chambres, et implique que les participants intéressés se fassent connaître le plus rapidement possible afin que l'engagement puisse être renégocié en vue d'un réajustement éventuel.

Participation aux frais : Comme l'an dernier la participation aux frais, impérative pour pouvoir communiquer, recevoir les résumés des conférences et communications, etc., est fixée à 50 F, sauf pour les étudiants, assistants et attachés de recherche, pour lesquels elle est limitée à 20 F (voir fiche d'inscription et d'hébergement).

Informations à paraître : Dans *L'actualité chimique* de juin, on trouvera les horaires et les titres des conférences et communications. Aux Journées d'Orsay, dès la veille de l'ouverture, à savoir le 14 septembre 1976 à 16 heures, il sera remis aux participants inscrits un fascicule broché comportant notamment, avec l'organigramme détaillé de cette manifestation, les photos des conférenciers, les résumés des conférences et des communications, etc.

Accueil : L'accueil des participants aura lieu dans le hall d'entrée du Bâtiment des Colloques (Bât. 338).

Bâtiment 338 dit Bâtiment des Colloques où aura lieu l'accueil des participants et où se tiendra également l'exposition de livres des différentes maisons d'édition.

2. Un panneau de contre-plaqué * de 1,20 × 1,20 m sera à la disposition de toute personne ou de groupe de personnes présentant une communication ; celle-ci y sera « affichée » le plus astucieusement possible et son auteur ou l'un des auteurs se tiendra près d'elle pendant la durée de l'exposition (— 1 h 30) à la disposition des congressistes pour répondre à leurs questions et participer aux discussions.

Sur une hauteur de 20 cm environ, la partie supérieure du panneau devra comporter, en grosses majuscules, écrites par exemple sur trois feuilles de papier 21 × 30 cm disposées horizontalement et bout à bout, et fixées au moyen d'un ruban adhésif *, le titre de la communication et les noms du (ou des) auteur(s) et du laboratoire. Au-dessous il restera assez d'espace pour placer par exemple une douzaine d'autres feuilles 21 × 30 cm ou une surface de papier équivalente, qui comporteront les éléments essentiels de la communication. Bien sûr, celle-ci devrait être d'autant plus efficace qu'elle aura un caractère publicitaire : peu de texte, mais surtout des formules, des graphiques, des titres et des sous-titres, l'essentiel devant être déchiffrable à 2 ou 3 m de distance. Comme pour les communications orales on peut prévoir que clarté et concision devraient être les qualités principales de ces « affiches ».

3. Toute demande de communication « par affiche » reste assortie de l'obligation d'envoi du résumé traditionnel destiné à être publié et qui devra parvenir

avant le 20 juin 1976

à M. Leyendecker, Secrétaire de la Division de Chimie Organique, Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

* Fourni par les organisateurs.

J. M. CONIA
F. LEYENDECKER
M. MAUMY

Compte rendu des séances des Sections régionales

Section de Montpellier

Réunion du vendredi 20 juin 1975

Présidence : M. Lamaty

Au cours de cette réunion, M. le Professeur Lindmann Bjorr a prononcé la conférence suivante :
Étude par R.M.N. des liaisons entre ions et molécules d'eau dans des solutions de tensio-actif.

Réunion du lundi 7 juillet 1975

Présidence : M. Lamaty

Au cours de cette réunion, la conférence suivante a été prononcée par M. Portier :
Chimie du fluor, bilan et perspectives.

Réunion du mardi 30 septembre 1975

Présidence : M. Lamaty

Au cours de cette réunion, M. le Professeur Hadzia a prononcé la conférence suivante :
Liaison hydrogène symétrique.

Réunion du jeudi 2 octobre 1975

Présidence : M. Lamaty

Au cours de cette réunion, le Professeur Livage a prononcé la conférence suivante :
R.P.E. et champs de ligands. Applications à la chimie du solide et à la chimie moléculaire.

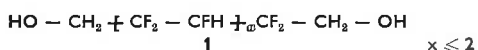
Réunion du vendredi 19 décembre 1975

Présidence : M. Lamaty

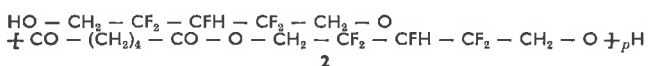
Au cours de cette réunion, les communications suivantes ont été présentées :

Synthèse de polymères fluorés,
par B. Boutevin et Y. Pietrasanta.

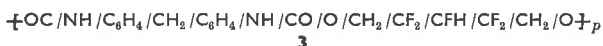
Par transformation chimique des extrémités des télomères du chlorotrifluoroéthylène et du tétrachlorure de carbone, nous avons préparé des diols fluorés de structure **1**.



Ces diols ont été utilisés comme précurseurs dans la synthèse de polyesters et de polyuréthanes. L'action du dichlorure de l'acide adipique sur un excès connu de diol **1** conduit à des polyesters dihydroxylés fluorés **2** de masses moléculaires comprises entre 1 000 et 10 000.



Avec le diphenyl méthane-4,4' diisocyanate et les diols **1** et **2**, nous obtenons respectivement des polyuréthanes rigides **3** et des élastomères.



(Laboratoire de chimie appliquée, E.N.S.C.M., Montpellier.)

Télomérisation par catalyse redox : addition du tétrachlorure de carbone sur des monomères diéthyléniques,
par M. Corallo et Y. Pietrasanta.

Nous effectuons la synthèse des composés d'addition 2 : 1 du tétrachlorure de carbone sur des monomères diéthyléniques du type :



Q étant un groupement alkyle ou aryle possédant diverses fonctions ou hétéroatomes. Les produits d'addition ont pour formule générale :



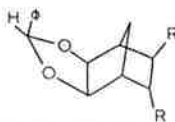
Nous observons cependant dans certains cas la formation prépondérante de composés de monoaddition, ainsi que l'existence de réaction de dégradation ou de polymérisation.
(Laboratoire de chimie appliquée, École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cedex.)

Ouverture acidocatalysée de l'acide exo tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octane-6 exo, -7 endo dicarboxylique,
par L. Chiche, J. Coste, F. Plenat et H. Christol.

L'acide exo tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octane-6 exo, -7 endo dicarboxylique, traité par l'acide formique, conduit à 58 % de composés résultant de la rupture de la liaison -2,4 avec isomérisation en oléfines diacides bicyclo[3.2.1]octanique (20 %) ou attaque nucléophile externe en formiates diacides bicyclo[3.2.1]octaniques (80 %). On isole également 12 % de composés à squelette méthyl bicyclo[2.2.1]heptanique, provenant d'une rupture de la liaison -2,3 ou -3,4; on obtient enfin 30 % de lactones bicyclo[3.2.1]octaniques résultant de l'attaque nucléophile intramoléculaire du groupe carboxylique endo avec rupture de la liaison -2,4.
(École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cedex.)

Phényl-2 dioxolannes-1,3 de cis exo bicyclo[2.2.1]heptanes diols fonctionnels : participation à l'ouverture,
par A. Bazbouz, J. Coste, F. Plenat et H. Christol.

L'action du N.B.S. sur le composé **1a** conduit à 89 % de bromo-2 endo benzoyloxy-3 exo bicyclo[2.2.1]heptane et à 11 % de bromo-2 exo benzoyloxy-7 syn bicyclo[2.2.1]heptane provenant d'une transposition de Wagner-Meerwein. La même réaction effectuée sur le composé **1b** conduit uniquement à la benzoyloxylactone résultant de la participation du groupement carbométhoxyle à l'ouverture du dioxolanne.

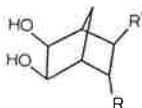


- 1a** R = R' = H
1b R = CO₂Me; R' = H
1c R = CH₂Cl; R' = CO₂Me

A partir du composé **1c**, on obtient le carbométhoxy-2 exo chlorométhyl-3 endo benzoyloxy-5 exo bromo-6 endo bicyclo[2.2.1]heptane : il n'y a pas de participation du chlore à l'ouverture. La structure de ces composés est prouvée par R.M.N. et par voies chimiques.
(École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'École Normale, 34075 Montpellier Cedex.)

Phényl-2 dioxolannes-1,3 de cis exo bicyclo[2.2.1]heptanes diols : équilibrage et structure,
par A. Bazbouz, J. Coste, F. Plenat et H. Christol.

L'action du benzaldéhyde sur les cis exo-2,3 bicyclo[2.2.1]heptanes diols **1**, en présence d'acide *p*-toluène sulfonique, conduit aux phényl-2 dioxolannes correspondants possédant le groupement phényle en position syn par rapport au pont méthylénique. L'équilibrage de ce composé montre que le produit cinétique est également le produit thermodynamique. Les structures respectives de ce composé et de son isomère, possédant le groupement phényle en position anti



- a** : R = R' = H
b : R = COOCH₃, R' = H
c : R = CH₂Cl, R' = COOCH₃

par rapport au pont, sont prouvées par action de l'ion hydrure sur les cations correspondants, et étayées par les données spectrographiques R.M.N.

(École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cedex.)

Section de Reims

Réunion du 6 novembre 1975

Présidence : Mme Laforgue

Au cours de cette séance, la conférence suivante a été présentée par le Professeur Noninski (Université de Sofia) :

Applications théoriques et pratiques d'une électrode tournante à surface continuellement renouvelée.

Description de l'électrode. Applications. Détermination du potentiel et charge nulle des métaux solides. Identité des concepts de potentiel de charge nulle du métal et du potentiel de demi-vague de ses cations déterminé à l'aide de cette électrode. Utilisation en polarographie, en corrosion. Détermination directe des courants partiels des réactions électrochimiques, etc.

Réunion du jeudi 4 décembre 1975

Président : M. Lacoume

Au cours de cette réunion, M. J. Bolte (Université de Clermont-Ferrand) a prononcé la conférence suivante :

Sur le mode d'action de composés antimalariaux. Étude de modèles du complexe chloroquine-A.D.N.

Réunion du jeudi 18 décembre 1975

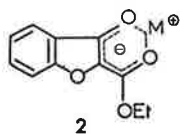
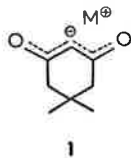
Présidence : M. Pete

Au cours de cette réunion la conférence suivante a été prononcée :

Réactivité ambidente d'énolates β -dicarboxylés,
par Dr G. Bram.

Trois aspects de la nucléophilie ambidente d'énolates β -dicarboxylés sont discutés :

La comparaison des effets de sels sur la réaction avec IMe des énolates **1** et **2** met en évidence l'importance de la conformation de l'énolate.



La réaction dans le DME et l'énolate de sodium de $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ avec une série d'électrophiles éthylants EtX ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{SO}_4\text{Et}, \text{TsO}, \text{FSO}_3, \text{CF}_3\text{SO}_3$) permet de discuter l'effet du groupe partant sur la réactivité globale de l'énolate et sur l'orientation de la réaction d'alcoylation.

L'influence de complexants des cations comme les glymes, le poly-éther couronne « 18-couronne-6 » et le cryptant « 2.2.2 » sur la nucléophilie ambidente de l'énolate de sodium de $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$. (Université de Paris-Sud).

Les communications suivantes ont ensuite été présentées :

L'effet magnétoélectrolytique sur la formation de bulles cathodiques,
par M. Fahidy.

L'influence des champs magnétiques homogènes sur le processus du transfert de matière cathodique dans une cellule de laboratoire pour raffinage électrolytique (Ni) est étudiée. Cet effet se manifeste par l'existence de trois régions de rendement différent, ce qui est

L'actualité chimique - Mai 1976

interprété par l'importance relative entre les forces magnétohydro-dynamiques et la force de poussée sur les bulles de gaz. (Université de Waterloo, Canada).

Mécanisme de l'oxydation acéto-chromique du méthoxy-3 œstratriène-1,3,5 (10).
par P. Aclinou et B. Gastambide.

L'oxydation du composé mentionné dans le titre conduit, d'après la littérature, à un cétole (oxo-11 HO β - β). Pour expliquer la formation de ce composé, d'autres auteurs ont proposé la séquence suivante : attaque en α du noyau avec formation d'un alcool en 9 se déshydratant aussitôt pour donner un tétraène avec double liaison en 9 (11); l'époxyde formé ensuite se transformerait selon une voie non précisée en cétole. L'étude des divers produits intermédiaires isolables montre que cette séquence est plausible : en particulier la formation d'un ceto-aldéhyde provenant d'une scission 9-11 est en faveur du passage par le tétraène.

L'isolement d'un oxo-11 ayant un hydrogène en 9 α (moins stable que 9 β) amène cependant à se demander s'il n'existe pas une deuxième séquence que l'on essaye actuellement de mettre en évidence. (Laboratoire de chimie organique de la Faculté des Sciences de Reims).

Coupage de glycosides aromatiques par l'ozone : analyse par spectrométrie de masse de chaînes oligosaccharidiques complexes,
par M. Gastambide-Odier.

Cette nouvelle méthode de coupage des glycosides aromatiques a été appliquée avec succès à l'étude de la chaîne trisaccharidique du mycoside A.

L'anhydride peracétylé résultant de l'oxydation du mycoside A peracétylé par l'ozone a un poids moléculaire de 1 216. Le pic le plus élevé du spectre de masse, m/e 751, résulte de la perte d'une chaîne latérale acyle fixée sur le carbone 2 du désoxyfuranose terminal de ce trisaccharide. La coupure de ce composé est caractéristique de la structure proposée. Cette dernière est confirmée par l'examen du spectre de masse du mycoside A peracétylé et par les résultats de méthylation par l'ICD $_3$. La chaîne trisaccharidique du mycoside A contient 3 désoxyhexoses dont 2 sont monométhylés. (Laboratoire de biochimie microbienne. Faculté des Sciences de Reims).

Coordination du soufre sur les métaux de transition : structure cristalline et moléculaire d'un complexe du nickel avec l'acide thio (diacétique),
par J. Delaunay et Ch. Kappenstein.

Le soufre sous forme de thioéther dans un acide carboxylique se coordonne fortement aux métaux de transition, en particulier au nickel. Dans le cas de l'acide thio (diacétique) $\text{S}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, il se forme un solide $\text{Ni}[\text{S}(\text{CH}_2\text{COO})_2]_2\text{K}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ dont la structure cristalline et moléculaire a été résolue par diffraction de rayons X, en utilisant la méthode photographique de Weissenberg : la maille est monoclinique (groupe de symétrie $\text{P}2_1/\text{c}$) et contient 4 molécules.

Le nickel possède un environnement octaédrique, les deux atomes de soufre étant en position *cis*. Les ions K^+ sont coordonnés aux molécules d'eau et aux atomes d'oxygène des groupements carboxyliques.

Les distances et angles des liaisons sont donnés et comparés à ceux de structures analogues.

(Laboratoire de chimie minérale).

Dérivés 2,7-dihydrogénés d'alcaloïdes indoliques : préparation, configuration, intérêt,
par M. Doe de Maindreville, J. Levy et J. Le Men.

Les dérivés 2,7-dihydrogénés de plusieurs alcaloïdes indoliques sont préparés au moyen de CNBH_3Na en présence de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$. La configuration des deux nouveaux centres d'asymétrie est déterminée par I.R., R.M.N. et C.D. Les composés du titre donnent accès aux dérivés N-méthylés et N-acétylés des alcaloïdes-parents, ainsi qu'à des composés 10-hydroxylés. (Faculté de Pharmacie de Reims).

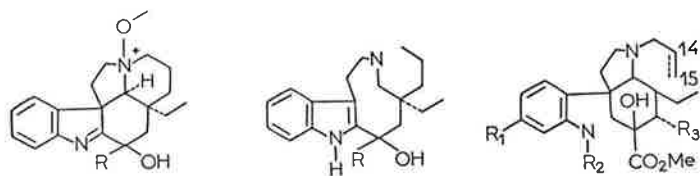
Sur les réarrangements oxydatifs de la tabersonine,
par B. Gourdiér, G. Hugel, J. Le Men et J. Levy.

Les résultats de l'oxydation chimique de la tabersonine et photochimique de la vincadifformine, sont présentés. L'un des composés obtenus, la déhydro-14,15 vincamine, après oxydation par l'iode fournit un intéressant dérivé iodé insaturé dont la structure est établie. (Faculté de Pharmacie de Reims).

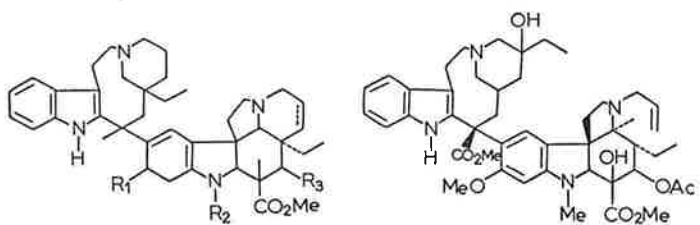
Sur l'hémisynthèse d'alcaloïdes doubles apparentés à la vincaléukoblastine,

par J. Levy, G. Hugel, D. Royer et J. Le Men.

L'hydroxy-16 déhydro-1,2 aspidospermidine N-oxyde **1** fournit, par hydrogénation catalytique et selon les conditions opératoires, l'hydroxy-16 vincadine **3** et l'hydroxy-16 méthoxy carbonyl-16 aspidospermidine **5**, aisément transformée en dérivé N-méthyle **6**. Dans les mêmes conditions l'hydroxy-16 déhydro-1,2 aspidospermidine **2** fournit l'hydroxy-16 aspidospermidine **4**.



Les dérivés **3** et **4**, condensés avec la vindoline naturelle **7** ou son analogue hémisynthétique **6**, fournissent des alcaloïdes doubles de structure générale **8**, analogues structuraux de la vincaléukoblastine **9**.



8

9

(Faculté de Pharmacie de Reims).

Transposition thermique de phényl vinyl aziridines,

par J. C. Pommelet et J. Chucho.

Des phényl vinyl aziridines *cis* et *trans* sont préparés de façon stéréospécifique. Leur thermolyse conduit à des pyrrolines-2 dont la stéréochimie dépend de la configuration *cis* ou *trans* de l'aziridine de départ. Les résultats sont comparés à ceux obtenus en série époxydique. (Laboratoire de chimie organique physique.)

Photolyse d'un alkyl N-aryl sulfonyl énamino cétones,

par J. Cossy et J. P. Pete.

Le photoréarrangement de ces composés peut être apparenté à la réaction de photo fries. Nous discuterons le mécanisme de cette réaction, et son intérêt synthétique sera mis en évidence. (Laboratoire de photochimie.)

Section de Toulouse

Réunion du mardi 21 octobre 1975

Présidence : Monsieur Poilblanc, Président

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

La liaison As-N dans quelques composés de l'arsenic trivalent. Étude en spectrographie infrarouge du vibreur (As)N—H", par N. Ayed *, M. Haddad *, B. Baccar *, R. Mathis ** et F. Mathis **.

L'absorption I.R. du vibreur (As)N—H dans les aminoarsines montre l'existence de deux bandes de valence $\nu_{0-1}(\text{NH})$ dont l'écartement est plus grand que celui observé dans le cas des aminophosphines correspondantes.

L'étude de l'effet de solvant sur la fréquence $\nu_{0-1}(\text{NH})$ du motif (As)N—H, et la réaction d'échange entre les amino-phosphines

et le trifluoroacétate de méthyle suggèrent que l'état d'hybridation de l'azote est voisin de sp^3 .

(*Département de chimie, Université de Tunis, Tunisie, **Laboratoire des hétérocycles du phosphore et de l'azote, Université Toulouse III, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France.)

Non-stœchiométrie. Défauts planaires étendus dans les solides. Études par rayons X et microscopie électronique, par J. Galy.

L'un des aspects fondamentaux de la non-stœchiométrie, que représentent les défauts planaires étendus dans les solides, a été particulièrement développé par les Docteurs A. D. Wadsley (Australie) et S. Andersson (Suède) dans les oxydes de niobium ou les oxydes doubles Nb—Ti—O ou Nb—N—O.

Une série de travaux sur des phases $A_n\text{Nb}_n\text{O}_{3n+2}$ (A = Na, Ca) a été conduite en coopération avec R. Portier, A. Carpy et M. Fayard (Laboratoire de Métallurgie Structurale des Alliages Ordonnés, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris). Ces phases, dont la structure dérive de la structure pérovskite, se formulent plus simplement ABO_{3+x} (x représente l'écart à la stœchiométrie) et présentent un type nouveau de défaut planaire étendu.

Ces phases, synthétisées vers 1 200 °C par interaction des niobates de calcium et de sodium, $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et NaNbO_3 , ont été étudiées de manière systématique par diffraction des rayons X et par microscopie électronique. Leurs structures sont construites à partir de feuillets de type pérovskite de n octaèdres d'épaisseur.

Dans les phases (Na, Ca)NbO_{3+x}, avec 0,44 ≤ x < 0,5, des dizaines de phases cristallographiquement distinctes ont été étudiées par microscopie électronique. Elles sont caractérisées par des feuillets de 4 ou 5 octaèdres d'épaisseur dans des proportions et des permutations variées. De telles structures infiniment adaptables ont un caractère polytypique. Des défauts planaires altèrent parfois ces séquences.

Les mécanismes de formation et de diffusion de ces défauts dans le cristal sont discutés.

Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Alibert (MM. Horeau et Guillaumont).
Avignant Daniel, assistant (MM. Cousseins et Védrière).
Aymes Daniel, assistant (MM. Paris et Person).
Bachelot Jean-Claude, ingénieur (MM. Maire et Riou).
Baret Raymond, professeur (MM. Feugeas et Bros).
Baron Jean-François, ingénieur (MM. Chals et Perron).
Beaufort Sylvain (MM. Horeau et Guillaumont).
Botton Roger (MM. Horeau et Guillaumont).
Brelivet Joseph, maître assistant (MM. Appriou et Trebaul).
Brunelle Jean-Pierre, ingénieur (MM. Horeau et Guillaumont).
Calas Patrick, assistant (MM. Giral et Dabon).
Chabassol Yves (MM. Horeau et Guillaumont).
Chêne Alain, ingénieur E.N.S.C.M. (MM. Christol et Cristau).
Chrétien Gilbert, ingénieur chimiste (MM. Maire et Riou).
Christidis Yani, docteur ès sciences (MM. Caubère et Mattioda).
Cocchi Jacques, ingénieur (MM. Maire et Riou).
Corma-Canos Avelino, docteur ès sciences (MM. Navarro et Mulet-Pons).
Cot Joseph, chef laboratoire (MM. Maire et Riou).
Cousson Alain, docteur 3^e cycle (MM. Cousseins et Védrière).
Dalcq Albert, docteur sciences (MM. van Brandt et Bruylants).
Mlle Davidovics Gisèle, ingénieur C.N.R.S. (MM. Hurwic et Carpeni).
MM. Del Vecchio Gérard, assistant (MM. Maury et Sauvaitre).
Derrien Jean-Yves, ingénieur (MM. Horeau et Guillaumont).
Dury Michel (MM. Horeau et Guillaumont).
Fagnoni Yves, ingénieur (MM. Maire et Riou).
Farges (MM. Horeau et Guillaumont).
Galons Hervé, pharmacien (MM. Miocque et Combet-Farnoux).
Gauze Didier, chercheur (MM. Dupuy et Gautron).
Gauthier-la-Faye (MM. Horeau et Guillaumont).
Girardeau Jean-François, professeur (MM. Miocque et Combet-Farnoux).
Mme Gonbeau Danielle, attachée de recherche C.N.R.S. (Mme Pfister-Guillouze et Metras).
MM. Goubergrits Mark, professeur (MM. Jacquignon et Croisy).
Grenier Joseph (MM. Horeau et Guillaumont).
Hodjat-Kachani Hossein, docteur spécialité (MM. Lattes et Périé).
Laune Jean, docteur sciences (MM. Doucet et Vanderpoorten).
Leboul (MM. Horeau et Guillaumont).

Lebreton Jean-Pierre, chargé de recherche (MM. Rivat et Fontaine).
Leopizzi Stéfano Corsano, professeur (MM. Horeau et Guillaumont).
Long Antoine, ingénieur (MM. Christol et Cristau).
Luanglath Khamtonai, étudiant (MM. Person et Foucaud).
Martin Iniguez César, chercheur (MM. Gourdenne et Feurer).
Masson Jean-Claude, ingénieur (MM. Étienne et Le Berre).
Maurin Jean-François, ingénieur (MM. Maire et Riou).
May Jean-François, chargé de recherche (MM. Montheard et Vergnaud).
Meyer Bernard, docteur ingénieur (MM. Fleury et Clerin).
Mirabel Bernard, ingénieur (MM. Horeau et Guillaumont).
Mmes Moreau Odile (MM. Horeau et Guillaumont).
Paalme Lia, assistant (MM. Jacquignon et Croisy).
Passaret Michel (MM. Horeau et Guillaumont).
Mme Pelliccia-Galand Marie-Françoise, assistant (MM. Hurwic et Carpéni).
M. Pompon Jean-Bernard, ingénieur (MM. Maire et Riou).
Milles Renault Sylviane, assistante (MM. Renault et Berlot).

Repellin Monique (MM. Pajonk et Teichner).
MM. Reure Germain, docteur recherches (MM. Maire et Riou).
Ropartz, docteur (MM. Rivat et Fontaine).
M. Rubini Patrice, assistant (MM. Delpuech et Boubel).
Mme Ruppert Concepcion, assistant (M. Lematre et Mlle Claudon).
MM. Santiquet Bernard (MM. Horeau et Guillaumont).
Saunier Yves-Marie, étudiant (M. Carrié et Mme Danion).
Schoofs Alain, attaché de recherche C.N.R.S. (MM. Horeau et Jacques).
Tabet Jean-Claude, assistant (Mmes Do Khac Manh Duc et Milliet).
Mme Tarbouriech Huguette (MM. Horeau et Guillaumont).
MM. Teche André, ingénieur de recherche (MM. Perronnet et Girault).
Tschudy André, docteur sciences (MM. Hatterer et Kessler).
Vergnon Pierre, maître de recherche C.N.R.S. (MM. Teichner et Hoang van).
Mlle Vinot Michèle, professeur agrégé (MM. Maréchal et Devaud).
MM. Vogel Pierre, professeur (MM. Lautent et Gore).
Vogt Bernard (MM. Horeau et Guillaumont).

Demandses et offres diverses

A vendre :

Bull. Soc. Chim. de 1967 à 1974 inclus.
Tables générales : a) 1917-1926 ; b) 1927-1933.
Écrire à M. Jullien Paul, 9, rue des Filmins, 92330 Sceaux.

Jeune algérien, Dr en Chimie, Université de Paris, sérieuses références professionnelles (domaine élastomères, matières plastiques, chromat-spectro). Connaissance parfaite en langues française et arabe, notions d'anglais, étudiera toutes propositions chimiques industrielles ou commerciales pour l'Algérie. Écrire à : Kerboub, 47, avenue Paul-Langevin, 92260 Fontenay-aux-Roses.

Recherche livres d'occasion :

Cinétique chimique appliquée (Jungers), ed. Technip.
Analyse cinétique de la transformation chimique (Jungers et Sajus), ed. Technip.
Chimie générale-Cinétique chimique (Panetier et Souchay).
Écrire à R. Bonnaire, 2, rue Gustave-Larroumet, 75015 Paris.

A vendre :

Collection du Bulletin de la Société Chimique de France des années 1961 à 1974, par

année ou en totalité. Écrire J. F. Laporte, 21, rue du Midi, 92200 Neuilly.

Ingénieur, 27 ans, Production et transformation plastique. C.N.A.M. Paris et M. Sc. Chim. (Université Montréal). Angl. 3 années expér. professionnelles. Cherche poste recherche appliquée. Développement. Domaine des matériaux plastiques. Écrire à Claude Boisserie, chez Vincent Carrier, 3, square J.-P.-Thimbaud, 93100 Montreuil. Tél. 858.80.63.

Jeune docteur (28 ans) diplômé du Polytechnicum de Zurich cherche place pour un stage post-doctoral. Spécialité : chimie organique physique. Écrire à Y. de Julien de Zélicourt, 5, rue Ruhmkorff, 75017 Paris.

J.F., 25 ans, Dr 3^e cycle, chimie organique, cherche emploi dans laboratoire recherche ou fabrication, dans le Sud de la France. Écrire à Mlle R. M. Authier, 4, rue Jean-Amade, 66000 Perpignan.

A vendre :

Chemical Abstracts 1950 à 1959 inclus, volumes reliés avec tables d'auteurs de matières et de formules.
Bull. Soc. Chim. 1935-1947 mémoires et

documentation ; 1948-1950 mémoires également reliés. Écrire Soc. Chim. n° 229.

A vendre :

Chromatographe en phase gazeuse « Intersmat » type IGC 12M, à double colonne (adapté pour $\Phi=1/4$), avec détection par catharomètre. Appareil pour chromatographie analytique en excellent état (révision en septembre 1975). Acheté fin 1970. Écrire Soc. Chim. n° 230.

A vendre :

Un chromatographe en phase gazeuse « Carlo Erba » Fractovap, modèle C.V. série 200, à double colonne avec programmation linéaire de température et détection par catharomètre. Appareil équipé d'un ensemble automatique d'injection et de prélèvement pour chromatographie préparative et d'un discriminateur de pics. Matériel ayant peu servi et en parfait état, acheté en 1969. Écrire Soc. Chim. n° 231.

Chargé de Recherche C.N.R.S. (Chimie Organique Physique) échangerait son poste, pour une année universitaire, avec Maître-Assistant (Université Paris ou Orsay). Écrire Société Chimique n° 232.

Bulletin de la Société Chimique de France

mars-avril 1976

SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

Réactivité des mélanges gazeux chlore-oxygène sur le niobium entre 200 et 400 °C	A. SOUCHON, M. SOUSTELLE, & R. LALAUZE	327	Reactivity of chlorine-oxygen mixtures on niobium between 200 and 400 °C
Préparation et étude radiocristallographique des mono et dideutéroorthophosphates de thallium I	Y. ODDON, J.-R. VIGNALOU, G. COFFY & A. TRANQUARD	334	Preparation and radiocrystallographic study of thallium I mono- and dideuteroorthophosphates
Les complexes ionogènes pyridines-iodure dans le nitrobenzène et leurs ions	G. POSKIN & P. HUYSKENS	337	Ionogenic complexes between iodine and pyridines in nitrobenzene and their ions
Oxydation électrochimique du triphényl-2,4,5 imidazole en milieu organique	M. LIBERT & C. CAULLET	345	Electrochemical oxidation of 2,4,5-triphenyl imidazole in organic media
Caractérisation par ESCA de catalyseurs à base de métaux nobles supportés. II. — Étude de catalyseurs à base de platine déposé sur alumine	J. ESCARD, B. PONTVIANNE, M.-T. CHENEBAUX & J. COSYNS	349	ESCA characterisation of noble metal-based catalysts on supports. II. — Study of platinum-based catalysts deposited on alumina
Étude de la dispersion du platine supporté par chimisorption et thermodesorption du monoxyde de carbone	C. HOANG-VAN, A. GHORBEL, B. POMMIER & S.-J. TEICHNER	355	A study of the dispersion of supported platinum by chemisorption and thermodesorption of carbon monoxide
Isomérisation catalytique des hydrocarbures éthyléniques. XIII. — Isomérisation des butènes sur oxyde de magnésium	J.-L. LEMBERTON, G. PEROT, M. GUIUNET & R. MAUREL	359	Catalytic isomerization of ethylenic hydrocarbons. XIII. — Isomerisation of butenes on magnesium oxides
Étude physico-chimique et radiocristallographique des composés moléculaires 1-1 sulfacétamide-antipyrine et sulfacétamide-caféine	S. ALBEROLA, J. RAMBAUD & F. SABON	362	Physico-chemical and radiocrystallographic investigation of 1:1 molecular compounds sulphacetamide-antipyrine and sulphacetamide-caffeine
Application de la notion de potentiel d'adsorption à l'étude de l'influence d'une oxydation préalable sur la texture d'un charbon de bois traité thermiquement entre 600 et 1 050 °C	M. DELÉPINE, M. FRANÇOIS, Y. GRILLET & H. GUÉRIN	365	Application of the concept of adsorption potential to the study of the influence of a previous oxidation on the texture of a wood charcoal thermally treated between 600 and 1,050 °C
Réduction de sels de nickel par les systèmes organo-alkalins. Préparation de catalyseurs d'hydrogénation	J.-B. LEPRINCE, N. COLLIGNON & H. NORMANT	367	Reduction of nickel salts by organo-alkaline systems. Preparation of hydrogenation catalysts
Détermination par calorimétrie de chute, des enthalpies de fusion des hydrates à fusion congruente du ternaire KOH — KF — H ₂ O	J.-J. COUNIOUX & R. COHEN-ADAD	373	Heat of fusion and heat capacities of the congruent melting compounds in the ternary system KOH — KF — H ₂ O
Sur les fluoroantimonates III du guanidinium	P. DJAHANGUIRI, B. BONNET, R. FOURCADE & G. MASCHERPA	377	Guanidinium fluoroantimonates III
Équilibres de phases dans les systèmes vanadium-métal-oxygène. IV. — Les systèmes MnO — V ₂ O ₃ — VO ₂ et ZnO — V ₂ O ₃ — VO ₂ à 1 273 K	B. CROS & G. TOURNÉ	382	Phase equilibria in vanadium-metal-oxygen systems, IV. — The systems MnO — V ₂ O ₃ — VO ₂ and ZnO — V ₂ O ₃ — VO ₂ at 1,273 °K
Caractérisation des acétates du D-xylose. I. — Série pyranique	J.-P. UTILLE & P. VOTTERO	387	Characterisation of D-xylose acetates. I. — Pyran series
Préparation et étude du comportement thermique des polysulfures de lithium et de sodium	J.-M. LETOFFE, J.-M. BLANCHARD & J. BOUSQUET	395	The preparation and thermal behaviour of lithium and sodium polysulphides
Détermination polarographique de la constitution et de la stabilité des complexes du cadmium avec le pyridyl-2-méthanol	J.-L. COLIN, J. PINART & J. FAUCHERRE	399	Polarographic determination of the structure and the stability constants of the cadmium complexes of 2-pyridylmethanol
Préparation et stabilité des manganites de cuivre	J. JARRIGE & J. MEXMAIN	405	Preparation and stability of copper manganites
Préparation en solution de nouveaux pyrochlores : acides tungsto VI antimoniques V	J. LEMERLE & J. LEFEBVRE	409	Preparation in solution of new pyrochlores : tungsto VI antimonie V acids
Contribution à l'étude des complexes du béryllium. VI. — Chélation des ions Be ²⁺ par l'histidine	G. DUC, F. BERTIN & G. THOMAS-DAVID	414	Studies on the complexes of beryllium. VI. — Chelation of the ions Be ²⁺ by histidine
Étude des dihydrogénophosphates de sodium. II. — Transformation du dihydrogénodiphosphate α en phosphates condensés	A. DE SALLIER-DUPIN & P. DUGLEUX	417	Studies on sodium dihydrophosphates. II. — Transformation of α-dihydrodiphosphate into condensed phosphates
Détermination des enthalpies standards de formation des polysulfures de sodium et de lithium	J.-M. LETOFFE, J. THOUREY, G. PERACHON & J. BOUSQUET	424	Determination of standard enthalpies of formation of sodium and lithium polysulphides
Détermination des constantes d'équilibre par titrage calorimétrique : existence d'une solution analytique de l'équation reliant K et ΔH (Lettre à la Rédaction)	J.-F. GAL, L. ÉLÉGANT & M. AZZARO	427	Determination of equilibrium constants by calorimetric titration. An analytical solution to the equation connecting K and ΔH

SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE
CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

Étude théorique CNDO/2 et expérimentale des moments dipolaires dans la série des nitriles. Corrélation avec la fréquence de valence du vibreur CN	P. MAURET, J.-P. FAYET & C. JEHL	429	Experimental and CNDO/2 theoretical investigation of dipolar moments in the nitrile series. Correlation with the vibration frequency of the C \equiv N bond
Obtention par voie électrochimique, d'hétérocycles azotés à partir de nitrosobenzènes <i>o</i> -substitués. II. — Essais d'obtention d'hétérocycles à six chaînons	R. HAZARD & A. TALLEC	433	Electrochemical preparation of nitrogen heterocycles from <i>o</i> -substituted nitrosobenzenes. II. — Tentative preparation of six-membered heterocycles
Formyl fluoro cétones et esters. VI. — Réaction des organomagnésiens sur les β -énamino cétones et esters α -fluorés, préparation de cétones α -fluoro-éthyléniques	E. ELKIK & M ^{me} IMBEAUX-OUODOTTE	439	Formyl fluoroketones and esters. IV. — Reaction of organomagnesium derivatives with α -fluoro β -enamino ketones and esters; preparation of α -fluoro unsaturated ketones
Composés organiques sulfurés. LI. — Synthèses de diaryl-3,5 dithiole-1,2 yllium olates-4	D. BARILLIER, P. RIOULT & J. VIALLE	444	Organic sulphur compounds. LI. — Synthesis of 3,5-diaryl-1,2-dithiole-4-olates
Composés organiques sulfurés. LII. — Condensation du sulfure de carbone et de ses dérivés sur des sulfolannes et sulfolènes-3 des sulfolannes et sulfolènes-3	D. LADURÉE, J. LÉBAUD, P. RIOULT & J. VIALLE	449	Organic sulphur compounds. LII. — Condensation of carbon disulphide and its derivatives with sulpholanes and 3-sulpholenes with sulpholanes and 3-sulpholenes
Réduction de benzylidène-2 tosyl-3 tétrahydro-benzazépines-3 one-1. Désulfonulations observées au cours de ces réductions par le borohydrure. Rôle du solvant dans ce phénomène	A. GRAFTIEAUX, G. HAZEBROUCQ & J. GARDENT	455	Reduction of 2-benzylidene-3-tosyl-3-tetrahydro-benzazepine-1-ones. Desulphonylations observed in these reductions by borohydride. Role of the solvent in this phenomenon
Essai de synthèse d'hétérocycles aza-aromatiques azotés par substitution radicalaire. Action sur les amines hétérocycliques aromatiques primaires des nitrites d'alkyles en milieu acide	M ^{me} P. HASSANALY, G. VERNIN, H.-J.-M. DOU & J. METZGER	461	Thermal decomposition of aryltriazenes in acidic medium
Détermination par une méthode d'optimisation des constantes de vitesse de l'addition nucléophile des alcools sur la cyclohexénone en présence d'une dimérisation du substrat	D. CABROL, R. FELLOUS, R. LUFT & M.-J. VELLUTINI	466	Determination by an optimisation method of the rate constants of the nucleophilic addition of alcohols to cyclohexenone, in the presence of a dimerisation of the substrate
Structure moléculaire et activité œstrogène. Préparation et configuration relatives et absolues des acides Δ^3 et Δ^4 diméthyl-2,3 phényl-4 cyclohexène carboxyliques	C. FOUQUEY, L. LACOMBE, J. JACQUES & G. AZADIAN-BOULANGER	469	Molecular structure and œstrogenic activity. Preparation and relative and absolute configuration of Δ^3 - and Δ^4 -2,3-dimethyl-4-phenyl cyclohexene carboxylic acids
L'addition des hydrazines à site tertiaire sur les composés éthyléniques électrophiles. II. — Sels d'hydrazinium quaternaires divers	A. LE BERRE & C. PORTE	476	Addition of hydrazines to electrophilic ethylenic compounds. II. — Some quaternary hydrazinium salts
La préparation du chlorure de chloro-2 éthane-sulfonyle et du chlorure d'éthènesulfonyle	A. ÉTIENNE, G. LONCHAMBON & C. BÉNARD	483	Preparation of 2-chloroethanesulphonyl chloride and ethenesulphonyl chloride
Substitution nucléophile d'halogénures vinyliques. I. — Synthèse d'esters et nitriles β -amino-méthacryliques	F. TEXIER & J. BOURGOIS	487	Nucleophilic substitution of vinyl halides. I. — Synthesis of β -aminomethacrylic esters and nitriles
Transformations thermiques des photooxydes <i>méso</i> des acènes. I. — Cas des photooxydes de phényl-9 et de méthyl-9 anthracène	J. RIGAUDY, M.-C. PERLAT, D. SIMON & NGUYEN KIM CUONG	493	Thermal transformations of acenic <i>meso</i> photoxides. I. — Photoxides of 9-phenyl and 9-methyl-anthracene
Étude sur molécules modèles de la réactivité de polychloroformates	C.-P. PINAZZI, J.-C. RABADEUX & A. PLEURDEAU	501	Investigation with model molecules of the reactivity of polychloroformates
Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. XI. — Synthèse et étude de nouveaux colorants copolycondensables dans la série des naphtalène-diimides	É. BONNET, P. GANGNEUX & E. MARÉCHAL	504	Synthesis of macromolecular compounds which include monomeric species derived from dyes. XI. — Synthesis of new dyes in the naphthalene diimide series which can undergo copolycondensation
Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. XII. — Copolycondensation de colorants appartenant à la série des naphtalène-diimides. Préparation de polyamides colorés par structure	É. BONNET, P. GANGNEUX & E. MARÉCHAL	507	Synthesis of macromolecular compounds which include monomeric species derived from dyes. XII. — Copolycondensation of dyes in the naphthalene diimide series. Preparation of structurally coloured polyamides
Synthèses à l'aide de sulfones. IX. — Synthèse de γ -hydroxy sulfones et d'alcools terpéniques, linalol, nérolidol, isophytol, vitamine A	M. JULIA & D. UGUEN	513	Synthesis with sulphones. IX. — Synthesis of γ -hydroxysulphones and of terpenic alcohols, linalool, nerolidol, isophytol vitamin A
Synthèses à l'aide de sulfones. X. — Alkylation d'hydroxysulfones; forme masquée du carbanion β -hydroxylé. Applications à la synthèse d'alcools terpéniques	M. JULIA, D. UGUEN & A. CALLIPOLITIS	519	Synthesis with sulphones. X. — Alkylation of hydroxysulphones, masked β -hydroxy carbanion. Application to the synthesis of terpenic alcohols
Synthèses à l'aide de sulfones. XI. — Synthèse d'acides carboxyliques	M. JULIA & B. BADET	525	Synthesis with sulphones. XI. — Synthesis of carboxylic acids

Nouvelle synthèse des acides hydroxy-3 pyridine-carboxylique-4 et amino-3 pyridinecarboxylique-4	J.-V. DEJARDIN & C.-L. LAPIÈRE	530	New synthesis of 3-hydroxy 4-pyridine carboxylic acid and 3-amino 4-pyridine carboxylic acid
Préparation de composés alléniques à partir des acétates d'alcools propargyliques. IV. — Compétition entre un mécanisme ionique et un mécanisme radicalaire lors de la réaction de CH_3MgI sur ces acétates	F. COULOMB-DELBECQ, J. GORÉ & M.-L. ROUMESTANT	533	Preparation of allenic derivatives from propargylic alcohol acetates. IV. — Competition between an ionic mechanism and a radical mechanism in the reaction of CH_3MgI with acetates
Préparation de dérivés alléniques à partir des acétates d'alcools propargyliques. V. — Étude d'éventuelles transpositions lors de la réaction du magnésien de ICH_3 sur certains de ces acétates	F. COULOMB-DELBECQ & J. GORÉ	541	Preparation of allenic derivatives from propargylic alcohol acetates. V. — Investigation of possible rearrangements in the course of the reaction of ICH_3 organomagnesium compounds with some of these acetates
Réarrangement en milieu acide d' α,β -spiroépoxy-cétones. Obtention d'alcoyl-3 cyclanediol-1,2	C. MAIGNAN & F. ROUESSAC	550	Rearrangement of α,β -spiroepoxyketones in an acidic medium
Étude du benzimidazole et de ses dérivés. II. — Synthèse de l' α -naphthylméthyl-2 ^{14}C imidazoline (Note de laboratoire)	CUONG LUU DUC, M ^{mes} M.-H. PERA, H. FILLION & M ^{lle} C. AGNIUS DELORD	555	Investigation of benzimidazole and its derivatives. II. — Synthesis of α -naphthylmethyl-2 ^{14}C imidazoline (Laboratory note)
Spectrométrie de masse. II. — Fragmentations induites par impact électronique de cyclohexénones	J. RIAND & J.-P. BRUN	557	Mass spectrometry. II. — Fragmentation of cyclohexenones induced by electronic impact
Stéréochimie de β -diols et de leurs dérivés cycliques. XII. — Analyse conformationnelle de chloro-5 et dichloro-5,5 dioxannes-1,3 diméthylés ou non en position 4 et 6. Étude des équilibres d'inversion de cycle	L. CAZAUZ, G. CHASSAING, J.-P. GORRICHON, P. MARONI & I. PREJZNER	563	Stereochemistry of β -diols and their cyclic derivatives. XII. — Conformational analysis of 5-chloro- and 5,5-dichloro 1,3 dioxans dimethylated or not in the 4- and 6-position. Cyclic inversion equilibria
Réduction par l'hydrure double d'aluminium et de lithium de la cyclopentylidène cyclopentanone oxime	G. RICART & D. COUTURIER	569	Reduction of cyclopentylidene cyclopentanone oxime with lithium aluminium hydride
Étude de l'estérification des alcènes en solvants mixtes $\text{R} - \text{CO}_2\text{H} - \text{solvant organique}$	J. GUENZET, A. TOUMI & M. TOUMI	577	Study of the esterification of alkenes in mixed $\text{R} - \text{CO}_2\text{H} - \text{organic solvents}$
Influence de la pression dans la polymérisation anionique du diméthyl-2,3 butadiène-1,3. I. — Étude cinétique	A. R. KHALILPOUR, G. JENNER & A. DELUZARCHE	583	Pressure effect in the anionic polymerization of 2,3-dimethyl buta-1,3-diene. I. — Kinetic investigation
Étude théorique de la basicité de la coumarine	C. DECORET & J. ROYER	587	Theoretical investigation of the basicity of coumarin
Préparation et propriétés de quelques esters diaryl-2,2 oxo-3 succiniques	NGUYEN DINH AN & E. CERUTTI	589	Preparation and properties of some 2,2-diaryl-3 oxo succinic esters
Réduction des esters diaryl-2,2 oxo-3 succiniques	NGUYEN DINH AN & E. CERUTTI	596	Reduction of 2,2-diaryl-3-oxo succinic esters
Étude dans la série des bis acétals et bis thioacétals cycliques. I. — Préparation d'acétals et thioacétals du glycol et du propanediol-1,3	F. CHASTRETTE, M. HASSAMBAY & M. CHASTRETTE	601	Study in cyclic bis acetals and bis thioacetals series. I. — Preparation of acetals of ethanediol and propan-1,3-diol
Étude dans la série des bis acétals et bis thioacétals cycliques. II. — Étude des complexes cristallisés formés entre les acétals et des sels minéraux	F. CHASTRETTE, M. HASSAMBAY & M. CHASTRETTE	607	Study in cyclic bis acetals and bis thioacetals series. II. — Study of crystallised complexes of acetals and mineral salts
Étude dans la série des bis acétals et bis thioacétals cycliques. III. — Influence du milieu sur la formation d'acétals du glyoxal	F. CHASTRETTE, M. HASSAMBAY & M. CHASTRETTE	613	Investigations in the cyclic acetals and bis-thioacetals series. III. — Influence of the medium on the formation of acetals of glyoxal
Substitutions en 5 sur le diméthyl-1,3 amino-4 uracile	J.-L. BERNIER, A. LEFEBVRE, J.-P. HENICHART, R. HOUSSIN & C. LESPAGNOL	616	5-Substitutions on 1,3-dimethyl-4-amino uracil
Synthèse de composés polyazotés à partir de nitrile ou d'iminoéther furannique, thiophénique et sélénothiophénique	B. DECROIX, P. DUBUS, J. MOREL & P. PASTOUR	621	Synthesis of polynitrogen compounds from furane, thiophene or selenophene nitrile or iminoether
Synthèse et propriétés des cyanoformyl thiophènes et sélénothiophènes	P. DUBUS, B. DECROIX, J. MOREL & P. PASTOUR	628	Synthesis and properties of cyanoformyl thiophenes and selenophenes
Azolides. VI. — Application des méthodes semi-empiriques de la chimie théorique au problème de l'isomérisation et de la conformation des azolides	H. SAUVAITRE, J. TEYSSEYRE & J. ELGUERO	635	Azolides. VI. — Application of the semi empirical methods of theoretical chemistry to the isomerisation and conformation of azolides
Conversion d' α -bromocétones stéroïdiques en oximes d' α -hydroxycétones. Synthèse d' α -hydroxyamines avec le diborane	P. CATSOULACOS	642	Conversion of steroidal α -bromoketones into α -hydroxyketone oximes. Synthesis of α -hydroxyamines with diborane
Effets stérique et électronique dans la méthode du « dédoublement partiel » de l'anhydride α -phénylbutyrique par les alcools secondaires chiraux — XI. I. — Cas des carbinols α -acétyléniques et α -vinyliques	R. WEIDMANN, A. SCHOOF & A. HOREAU	645	Steric and electronic effects in the method of « partial resolution » of α -phenylbutyric anhydride by chiral secondary alcohols. XI. α -Acetylenic and α -vinylic carbinols
Dédoublement de l'acide α -phénylbutyrique	J.-P. VIGNERON & V. BLOY	649	

Journées de Chimie Organique d'Orsay
15-16-17 septembre 1976

Fiche d'inscription
et d'hébergement

Date limite d'envoi (6) :
 20 juin 1976

(Une fiche par participant)

Nom et prénom (1), M. Mme, Mlle. _____
* * *

Adresse (1) _____

Fonction (1) _____

Établissement (1) _____

— participera aux Journées de Chimie Organique d'Orsay qui se tiendront les 15, 16 et 17 septembre 1976 au Centre Scientifique Universitaire d'Orsay, Université de Paris-Sud.

— verse, au titre des frais de participation la somme de (2) : 20 F 50 F
* *

— demande à être logé(e) dans une résidence universitaire du campus pour _____ nuits (3) :

	Oui*	Non*
Nuit du 14 au 15	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Nuit du 15 au 16	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Nuit du 16 au 17	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Nuit du 17 au 18	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

— verse, au titre des frais d'hébergement la somme de 13,50 F × nuits soit

— prendra ses repas au restaurant universitaire d'Orsay

	Midi*	Soir*
le mardi 14		<input type="checkbox"/>
le mercredi 15	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
le jeudi 16	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
le vendredi 17	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Total des sommes versées (4, 5)

Signature _____

* Cocher les cases correspondantes.
 (1) En lettres capitales.
 (2) Pour les étudiants de 3^e cycle, assistants, attachés de recherche : 20 F; pour tous les autres : 50 F.
 (3) Les demandes seront enregistrées selon leur ordre d'arrivée. Tarifs imposés par le Crous : hébergement rentrant dans la convention prévue avec les organisateurs des Journées : 21 F par nuit et par chambre à un lit.
 Réservation tardive (si elle est possible) } — Si elle porte sur un minimum de deux nuits : 25 F par nuit et par chambre.
 (après le 20 juin) } — Si elle porte sur une nuit : 50 F.
 (4) Mode de paiement : — chèque bancaire : libellé au nom de la Société Chimique de France, Paris,
 — chèque postal (3 volets) : C.C.P. n° 280-28 Paris.
 (5) Toute demande d'inscription non accompagnée du paiement intégral des sommes dues (inscription + hébergement) ne pourra être prise en considération.
 (6) A envoyer *avant le 20 juin 1976* à M. F. Leyendecker, Secrétaire de la Division de Chimie Organique, Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

Nota: La S.N.C.F. accorde aux participants une réduction de 20 % sur les billets aller-retour. Demander le ticket de réduction aux organisateurs en envoyant la fiche d'inscription.



