

Grand et vigoureux, légèrement voûté en raison de sa haute taille, il avait grande allure, celle du gentilhomme proche de sa terre. Dans ses belles années, il se plaisait à abattre et à débiter lui-même les arbres de ses forêts. Tout jeune, il avait pratiqué l'équitation et il aimait à parcourir, dans de longues randonnées, botte à botte avec des amis chers, le pays fribourgeois. Il fut escrimeur aussi, bon épéiste et présida le Club d'escrime de Fribourg.

Droit et direct en toutes choses, il avait son franc-parler avec quiconque, tempérant par une grande bienveillance la vigueur de sa proverbiale franchise. De cette bienveillance, mieux, de sa bonté, combien d'anciens élèves pourraient témoigner, qu'il a conseillés, dirigés, aidés dans leurs études et leurs carrières! Tous ceux qui ont approché *Henri de Diesbach* au cours de sa longue vie garderont de lui le souvenir d'un homme d'une haute qualité d'âme.

Louis Chardonens

241. Etude par spectrométrie de masse de l'ionisation de benzonitriles, de phénylacétonitriles et de N,N-diméthylanilines substitués

par **Armand Buchs**

Laboratoire de spectrométrie de masse, Université de Genève

(21 IX 70)

Summary. Molecular ionization potentials for series of compounds of the type $X-C_6H_4-CN$, $X-C_6H_4-CH_2-CN$ and $X-C_6H_4-N(CH_3)_2$ have been measured using the retarding potential difference technique (RPD. technique). The effect of the various substituents X is better correlated through the electrophilic *Brown* σ_p^+ constants than through *Hammitt's* σ_p values. No *meta-para* orientation effect is observed. For all the disubstituted phenyl compounds studied, the effect of the second substituent is affected by the electron-releasing power of the original substituent. Ionization potentials calculated by using the semi-empirical method of equivalent orbitals are in good agreement with the experimental values.

Dans un travail précédent [1] nous avons étudié l'effet de divers substituants sur les potentiels d'ionisation (PI.) d'une série d'acétophénones *p*-substituées. Nous avons montré l'existence de corrélations linéaires satisfaisantes entre les PI. des acétophénones et les constantes σ_p de *Hammitt*, ainsi qu'entre ces dernières et les potentiels d'apparition des ions formés par scission des liaisons immédiatement voisines du groupe carbonyle. *Foffani* et coll. [2] ont ensuite confirmé nos résultats et ont observé des effets analogues avec d'autres composés. Lors d'une étude plus récente, *Pignataro* et coll. [3] n'ont pas trouvé de différence significative entre les PI. des acétophénones *p*-substituées et ceux des dérivés correspondants *m*-substitués. Cette absence d'effet d'orientation *méta-para* conduit ces auteurs à conclure que c'est probablement un électron π du système aromatique plutôt qu'un électron de la paire libre de l'oxygène, qui est expulsé lors de l'impact avec des électrons. Dans le présent travail nous avons en partie repris l'étude de ce problème en déterminant le PI. de benzonitriles et de phénylacétonitriles *para*- et *méta*-substitués. Nous avons également étudié l'effet de certains substituants sur le PI. de la N,N-diméthylaniline. *Krabbe & Kearns* [4] avaient en effet observé que l'influence exercée par un substituant sur le PI. de divers benzènes

monosubstitués était d'autant plus importante que le substituant original était plus électron-accepteur. On pouvait donc s'attendre à un effet de substituant considérablement atténué avec des composés ayant comme substituant constant le groupe fortement électron-donneur $-N(CH_3)_2$.

Il nous a semblé également intéressant de comparer les PI. expérimentaux avec les valeurs calculées par la méthode semi-empirique des orbitales de groupe équivalentes proposée par *Franklin* [5]. Nous avons calculé par cette méthode les PI. des benzonitriles, des phénylacétonitriles et des N,N-diméthylanilines substitués.

Partie expérimentale. – Les PI. ont été déterminés par la technique du potentiel retardateur¹⁾ imaginée par *Fox* et coll. [6]. L'appareillage utilisé (spectromètre de masse avec source d'ionisation du type *Fox*) était analogue à celui décrit par *Nounou* [7]. Ce dernier a expliqué en détail le fonctionnement de la source d'ionisation. Récemment, *Gordon* et coll. [8] ont publié une intéressante étude critique de la méthode du potentiel retardateur. Il suffit de rappeler ici que l'emploi d'une source d'ionisation du type *Fox* permet de simuler, pour une valeur désirée de l'énergie des électrons, l'effet d'un faisceau d'électrons monoénergétiques. Il est ainsi possible de remédier en partie aux causes bien connues [9] qui sont responsables de l'incertitude avec laquelle sont obtenus les PI. mesurés avec des sources d'ionisation conventionnelles.

Pour toutes les mesures, l'oxyde de carbone CO a été choisi comme gaz de référence. La valeur de son PI. a été prise égale à 14,00 volts. L'emploi de l'oxyde de carbone permet non seulement de corriger l'échelle des voltages, mais également de vérifier le bon fonctionnement de la source d'ionisation. Si le réglage de la source est correct, le nombre d'ions CO^+ formés doit croître linéairement avec l'énergie des électrons servant à l'impact jusqu'à environ 1,5 eV au-dessus de l'énergie d'ionisation de l'oxyde de carbone. Aucune incurvation de la courbe d'efficacité d'ionisation ne doit être observée au voisinage de l'énergie d'ionisation. Le réglage de la source d'ionisation a été contrôlé par la mesure de la courbe du CO avant et après chaque mesure avec les substances étudiées. Les PI. des substances étudiées ont été déterminés simultanément avec le PI. d'un gaz de référence (argon, xénon ou krypton). Pour chaque mesure l'un des trois gaz témoins était introduit en même temps que la substance dans la source d'ionisation. Le PI. du gaz de référence était mesuré avant et après celui de la substance, et seules les mesures pour lesquelles ces deux valeurs du PI. concordent, étaient acceptées. Dans la Fig. 1 nous avons reproduit les courbes d'efficacité d'ionisation

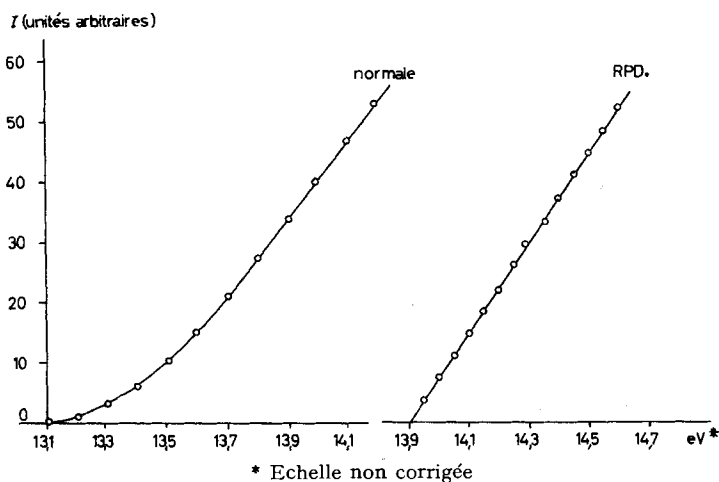


Fig. 1. Courbes d'ionisation de CO obtenues avec une source d'ions normale et par la technique de RPD

¹⁾ Plus connue sous le nom de «Retarding Potential Difference» technique ou technique RPD.

(courant d'ions (I) en fonction de l'énergie des électrons (eV)) du CO, obtenues avec une source d'ionisation conventionnelle (normale) et par la technique du potentiel retardateur (RPD.).

Aucune valeur de PI. déterminée par la technique RPD. n'a été reportée dans la littérature pour les substances que nous avons étudiées. Avant d'utiliser cette méthode pour nos mesures nous avons contrôlé le fonctionnement correct de notre équipement en mesurant les PI. de l'argon, du xénon et du krypton par rapport au PI. de CO pris comme valeur de référence. Nos résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs [6], [10–17] (Tableau 1).

Pour toutes les mesures, la température de la source d'ionisation a été maintenue à 230°C. La quantité de substance introduite dans le réservoir d'expansion du spectromètre de masse, d'un volume de 6 litres, variait entre 1×10^{-2} à 2×10^{-2} mmole. La plupart des substances étaient

Tableau 1. Potentiels d'ionisation de Ar, Xe, Kr et CO (volts)

Méthode	RPD.		Photoionisation	Spectroscopie UV.
	ce travail	autres travaux		
Ar	15,73 ± 0,04	15,75 [6]	15,75 [12]	15,755 [16]
Xe	12,13 ± 0,03		12,12 [13] 12,13 [14]	12,127 [16]
Kr	14,01 ± 0,03	14,00 [10]	14,00 [15]	13,996 [16]
CO	14,00 ^{a)}	13,98 [11]	14,00 [14]	14,009 [17]

^{a)} Valeur choisie comme référence.

d'origine commerciale (Fluka, Aldrich). Certains benzonitriles *m*-substitués ont cependant été préparés dans notre laboratoire à partir des chlorures d'acide correspondants. Ces derniers ont d'abord été transformés en amides qui ont ensuite été déshydratées avec du chlorure de thionyle ou du pentoxyde de phosphore. La pureté de chaque substance a été contrôlée par son spectre de masse.

Résultats et discussion. – Le tableau 2 résume les résultats obtenus avec des benzonitriles mono-substitués en position *para*, *mé*ta ou *ortho*, ainsi qu'avec trois benzonitriles diversement disubstitués. On n'observe pas de différence significative entre les PI. des dérivés *p*-substitués et ceux des isomères *m*-substitués correspondants.

Afin de comparer l'effet du substituant –CN fixé sur le noyau benzénique, à son effet lorsqu'il en est séparé par un groupe –CH₂–, nous avons déterminé les PI. d'une

Tableau 2. Potentiels d'ionisation de benzonitriles substitués X–C₆H₄CN

X	PI. (volts)	X	PI. (volts)
N(CH ₃) ₂ -4	7,99 ± 0,04		
NH ₂ -4	8,64 ± 0,04	NH ₂ -3	8,61 ± 0,05
CH ₃ O-4	9,08 ± 0,05	CH ₃ O-3	9,05 ± 0,04
OH-4	9,40 ± 0,05	OH-3	9,39 ± 0,05
CH ₃ -4	9,56 ± 0,05	CH ₃ -3	9,58 ± 0,05
Br-4	9,90 ± 0,05	Br-3	9,87 ± 0,05
H	9,91 ± 0,05		
Cl-4	9,94 ± 0,05	Cl-3	9,93 ± 0,04
F-4	9,99 ± 0,05	F-3	10,03 ± 0,05
NO ₂ -4	10,59 ± 0,05	NO ₂ -3	10,57 ± 0,04
CF ₃ -4	10,61 ± 0,05		
di-CH ₃ O-3,4	8,72 ± 0,06	Cl-2	10,26 ± 0,06
di-CH ₃ -3,4	9,16 ± 0,04	NO ₂ -2	10,52 ± 0,05
di-Cl-2,6	10,09 ± 0,05		

Tableau 3. Potentiels d'ionisation de phénylacétonitriles substitués $X-C_6H_4-CH_2CN$

X	PI. (volts)	X	PI. (volts)
NH ₂ -4	8,26 ± 0,04	NH ₂ -3	8,31 ± 0,05
CH ₃ O-4	8,77 ± 0,05		
OH-4	9,01 ± 0,05		
CH ₃ -4	9,16 ± 0,06	CH ₃ -3	9,18 ± 0,04
Cl-4	9,43 ± 0,05	Cl-3	9,48 ± 0,05
H	9,50 ± 0,04		
F-4	9,65 ± 0,04		
NO ₂ -4	10,11 ± 0,04		
di-Cl-2,6	9,73 ± 0,06		

Tableau 4. Comparaison entre l'effet des substitués X sur le PI. du benzonitrile et sur celui du phénylacétonitrile

$$\Delta_1 = \text{PI. de } X-C_6H_4-CN \text{ moins PI. de } X-C_6H_5$$

$$\Delta_2 = \text{PI. de } X-C_6H_4-CH_2-CN \text{ moins PI. de } X-C_6H_4-CH_3$$

X	Δ_1 (volts)	Δ_2 (volts)
NH ₂ -4	0,50 ± 0,08	0,36 ± 0,09
CHO-4	0,43 ± 0,09	0,31 ± 0,08
OH-4	0,41 ± 0,11	0,31 ± 0,09
CH ₃ -4	0,59 ± 0,10	0,44 ± 0,10
H	0,55 ± 0,10	0,53 ± 0,09
Cl-4	0,61 ± 0,09	0,37 ± 0,10
F-4	0,44 ± 0,10	0,35 ± 0,09
NO ₂ -4	0,43 ± 0,09	0,35 ± 0,09
Δ_i moyen	+0,50 ± 0,04 ^{a)}	+0,38 ± 0,04 ^{a)}

a) Ecart standard de la moyenne.

Tableau 5. Potentiels d'ionisation (volts) de benzènes substitués déterminés par diverses méthodes

Méthode	Impact électrons	Photo-ionisation	RPD. (ce travail)
Benzène	9,56 [4], 9,52 [18]	9,245 [23]	9,36 ± 0,05
	9,26 [7], 9,38 [19]	9,250 [24]	
Toluène	8,90 [7], 8,80 [20]	8,82 [23]	8,97 ± 0,05
	9,18 [4], 9,20 [21]		
<i>p</i> -xylène	8,99 [4], 8,86 [21]	8,445 [25]	8,72 ± 0,04
<i>p</i> -NH ₂ -toluène	8,14 [4]	7,50 [26]	7,90 ± 0,05
<i>p</i> -Cl-toluène	9,21 [4]	8,69 [27]	9,06 ± 0,05
<i>p</i> -F-toluène		8,78 [27]	9,30 ± 0,05
<i>p</i> -NO ₂ -toluène	9,82 [4]		9,76 ± 0,05
Methoxybenzène	8,83 [4]	8,20 [23]	8,65 ± 0,04
Aniline	8,32 [4]	7,69 [26]	8,14 ± 0,04
Phénol	9,16 [4], 9,03 [22]	8,52 [28]	8,99 ± 0,04
Fluorobenzène	9,57 [22]	9,20 [27]	9,55 ± 0,05
Chlorobenzène	9,60 [4], 9,42 [22]	9,07 [23]	9,33 ± 0,04
Bromobenzène	9,52 [4], 9,41 [22]	8,98 [23]	9,34 ± 0,03
Nitrobenzène	10,18 [4]		10,16 ± 0,04

série de phénylacétonitriles substitués en position *mé*ta ou *para* (v. tableau 3). L'augmentation du PI. par l'introduction du groupe $-\text{CN}$ dans des phényles substitués ($\text{X}-\text{C}_6\text{H}_5$) et dans des tolyles substitués ($\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$) est donnée dans le tableau 4. Les PI. des diverses substances de formule $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_5$ et $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$, dont nous avons besoin pour comparer l'influence de la présence d'un groupe $-\text{CN}$, ont également été déterminés au cours du présent travail. Pour ces substances en effet la plupart des PI. reportés dans la littérature [4], [7], [18–28] n'ont pas été mesurés par la technique du potentiel retardateur. Les PI. que nous avons mesurés, ainsi que ceux déterminés par divers auteurs utilisant d'autres techniques, sont rassemblés dans le tableau 5.

On constate (Tableau 4) que l'introduction d'un groupe nitrile dans le noyau aromatique provoque une augmentation moyenne de l'énergie d'ionisation des divers benzènes substitués, de l'ordre de 0,50 eV. L'effet est passablement atténué lorsque le

Tableau 6. Comparaison entre l'effet des substituants sur le potentiel d'ionisation du benzonitrile et sur celui du phénylacétonitrile

Substituant	Effet sur PI. de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ Δ (volts)	Effet sur PI. de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$ Δ (volts)
NH_2 -4	-1,27	-1,24
CH_3O -4	-0,83	-0,73
OH -4	-0,51	-0,49
CH_3 -4	-0,35	-0,34
Cl -4	+0,03	-0,07
F -4	+0,08	+0,15
NO_2 -4	+0,68	+0,61
CH_3 -3	-0,33	-0,32
Cl -3	+0,02	-0,02
di- Cl -2,6	+0,18	+0,23

groupe nitrile est séparé du noyau benzénique par un groupe $-\text{CH}_2-$. Une analyse statistique montre que les moyennes des différences Δ_1 et Δ_2 indiquées dans le tableau 4 diffèrent d'une manière très significative ($P < 0,001$).

Si l'on compare l'influence d'une série de substituants sur le PI. du benzonitrile, à celle de ces mêmes substituants sur le PI. du phénylacétonitrile, on n'observe pas de différence significative (Tableau 6). Cette constatation associée à l'absence d'effet d'orientation *mé*ta-*para* aussi bien pour les benzonitriles que pour les phénylacétonitriles, est en faveur de l'hypothèse de l'extraction d'un électron π du système aromatique plutôt que d'un électron de la paire libre du $-\text{CN}$.

Tableau 7. Effet de l'introduction en position *para* du groupe $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ sur les PI. de divers $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_5$
 $\Delta = \text{PI. de } \text{X}-\text{C}_6\text{H}_5 \text{ moins PI. de } \text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

X	NH_2	CH_3O	CH_3	Br	H	CN
Δ (volts)	-0,94	-1,27	-1,36	-1,62	-1,63	-1,92

Les résultats rassemblés dans le tableau 7 montrent l'effet du substituant fortement électron-donneur $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ sur le PI. de benzènes substitués. La diminution de l'énergie d'ionisation résultant de la présence en position *para* du groupe $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ est d'autant plus importante que le substituant préexistant est plus électron-accepteur.

Pour les trois séries de substances étudiées, d'excellentes corrélations linéaires existent entre les PI. et les constantes électrophiles σ_p^+ de Brown [29]. Les caractéristiques des droites de régression, illustrées dans les Fig. 2 (PI. vs σ_p^+ de Brown) et Fig. 3 (PI. vs σ_p de Hammett), sont indiquées dans le tableau 8. Les PI. qui n'ont pas été dé-

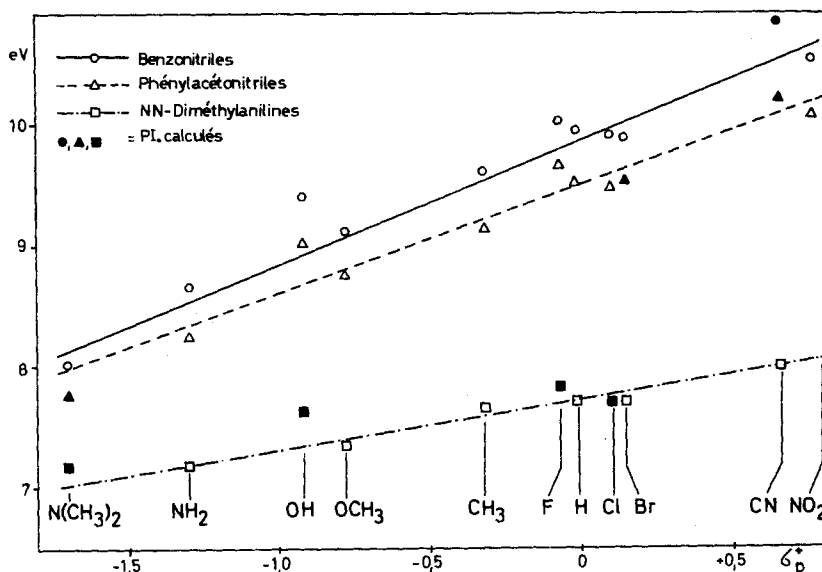


Fig. 2. Potentiels d'ionisation de $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{CN}$, $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}$ et $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ en fonction des constantes σ_p^+ (Brown) des substituants X

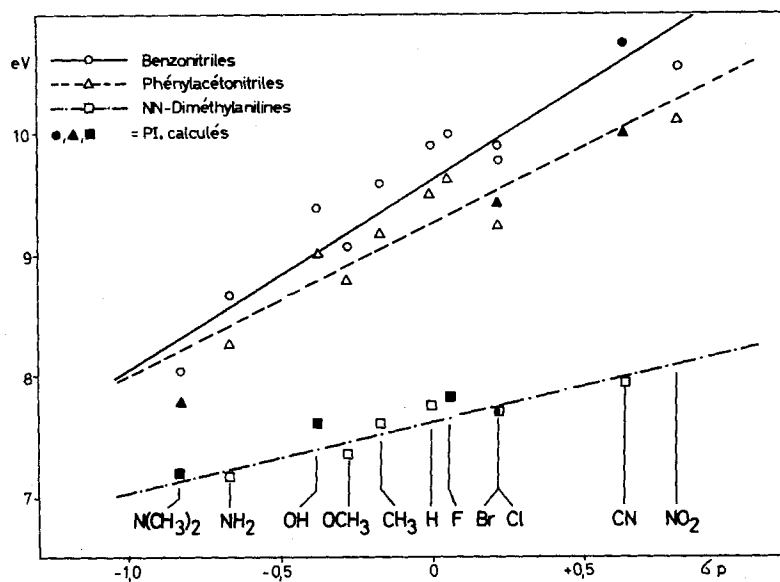


Fig. 3. Potentiels d'ionisation de $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{CN}$, $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}$ et $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ en fonction des constantes σ_p (Hammett) des substituants X

Tableau 8. *Caractéristiques des droites de régression* r = coefficient de corrélation s_r = écart standard autour de la droite de régression

	Avec σ_p de <i>Hammett</i>					Avec σ_p^+ de <i>Brown</i>				
	PI. = $a\sigma_p + b$ (volts)					PI. = $a\sigma_p^+ + b$ (volts)				
	a	b	r	$P < \text{que}$	s_r	a	b	r	$P < \text{que}$	s_r
NN-diméthylanilines	0,60	7,73	0,962	0,010	0,08	0,40	7,71	0,995	0,001	0,03
Phénylacétonitriles	1,28	9,27	0,941	0,010	0,22	0,89	9,47	0,980	0,001	0,13
Benzonitriles	1,58	9,62	0,960	0,001	0,24	1,02	9,86	0,991	0,001	0,11

terminés expérimentalement, mais calculés par la méthode des orbitales de groupe équivalentes qui est décrite plus loin, sont également reportés sur les Fig. 2 et 3 (marques pleines). Ces valeurs n'ont cependant pas été utilisées pour calculer les paramètres des droites de régression.

Une meilleure corrélation est obtenue avec les constantes de *Brown* qu'avec celles de *Hammett*. Avec les premières les coefficients de corrélation r sont plus élevés, et les écarts standards s_r autour des droites de régression, nettement plus faibles. La faible pente de la droite de corrélation entre les PI. des NN-diméthylanilines *p*-substituées et les constantes σ_p^+ montre clairement que la présence du substituant $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ atténue fortement l'effet des autres substituants. La qualité de la corrélation linéaire entre PI. des NN-diméthylanilines et constantes de *Brown* est tout à fait remarquable. Le PI. de ces substances est donné avec une excellente précision par l'équation (1) qui les lie aux constantes électrophiles. Les substituants OH et F s'écartent toujours dans une

$$\text{PI.} = 0,40 \times \sigma_p^+ + 7,71 \text{ volts.} \quad (1)$$

mesure appréciable des droites de régression. Cet effet quelque peu aberrant avait déjà été observé pour OH avec les acétophénones *p*-substituées [1]. Lors des réactions d'ionisation en phase gazeuse par impact avec des électrons, OH se comporte comme si sa constante σ_p^+ (*Brown*) avait pour valeur $-0,4 \pm 0,1$, et F comme si sa constante valait $+0,18 \pm 0,05$.

Tableau 9. *PI. calculés et PI. expérimentaux pour X-C₆H₄-CN et X-C₆H₄-N(CH₃)₂*

X (en <i>para</i>)	X-C ₆ H ₄ -CN		X-C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂	
	PI. calculé volts	PI. expérimental volts	PI. calculé volts	PI. expérimental volts
N(CH ₃) ₂	7,88	7,99	7,17	—
NH ₂	8,39	8,64	7,29	7,20
CH ₃ O	8,98	9,08	7,51	7,38
OH	9,45	9,40	7,61	—
CH ₃	9,43	9,56	7,60	7,61
Br	9,89	9,90	7,73	7,72
Cl	9,87	9,94	7,72	—
F	10,16	9,99	7,79	—
CN	10,79	—	7,88	7,99

Dans le tableau 9 des valeurs de PI. calculées par la méthode des orbitales équivalentes de groupe, les PI. calculés sont comparés aux PI. expérimentaux pour des benzonitriles et des NN-diméthylanilines *p*-substitués.

Pour une molécule $X-C_6H_4-CN$ par exemple, nous avons effectué le calcul en considérant la molécule comme formée de l'association des trois groupes X , C_6H_4 et CN . On considère qu'il n'y a pas d'interaction entre des groupes non liés directement entre eux. La méthode consiste à résoudre des systèmes d'équation du type suivant:

$$\begin{vmatrix} E_1 - E & c_1 & 0 \\ c_1 & E_2 - E & c_2 \\ 0 & c_2 & E_3 - E \end{vmatrix} = 0$$

dans lesquels E représente l'énergie d'ionisation cherchée. Les valeurs E_i représentent les énergies d'ionisation des hydrures des groupes qui constituent la molécule, et les c_i , les paramètres d'interaction entre groupes directement liés. Pour la molécule

Tableau 10. Paramètres d'interaction entre les groupes X et Y et PI . des divers hydrures XH

X	Y	c^a	PI. de XH^a) (volts)
$N(CH_3)_2$	$C_6H_5^b$)	+1,95	8,93 [30]
NH_2	$C_6H_5^b$)	+2,68	10,34 [30]
CH_3O	$C_6H_5^b$)	+1,57	10,87
OH	$C_6H_5^b$)	+1,38	12,72
CH_3	$C_6H_5^b$)	+1,64	13,18 [30]
Br	$C_6H_5^b$)	+0,05	11,69 [31]
Cl	$C_6H_5^b$)	+0,10	12,78 [31]
CH_2CN	$C_6H_5^b$)	-0,41	12,43
F	$C_6H_5^b$)	-1,18	15,77 [32]
CN	$C_6H_5^b$)	-2,11	13,75
CH_3	CN	+0,99	13,18 [30]

a) Les PI . pour lesquels aucune référence n'est donnée ont été déterminés durant cette étude par la technique de RPD.

b) PI . de $C_6H_6 = 9,36$ V.

$H_2N-C_6H_5-CN$ par exemple, E_1 , E_2 et E_3 représentent les énergies d'ionisation de NH_3 , C_6H_6 et HCN respectivement, tandis que les paramètres c_1 et c_2 mesurent l'interaction entre le groupe C_6H_5 et les groupes NH_2 et CN respectivement.

Tableau 11. PI . calculés et PI . expérimentaux pour $X-C_6H_4-CH_2CN$

A: $X-C_6H_4-CH_2CN$ décomposé en X , C_6H_4 , CH_2CN

B: $X-C_6H_4-CH_2CN$ décomposé en X , C_6H_4 , CH_2 et CN

X	PI. expérimental (volts)	PI. calculé (volts)	
		A	B
$N(CH_3)_2$	—	7,77	7,57
NH_2	8,26	8,21	7,93
CH_3O	8,77	8,74	8,38
OH	9,01	9,11	8,63
CH_3	9,16	9,08	8,63
Br	—	9,48	8,93
Cl	9,43	9,47	8,92
F	9,65	9,70	9,12
CN	—	10,13	9,41

Les valeurs c_i^2 calculées à partir des PI. des benzènes substitués ($X-C_6H_5$) et des hydrures correspondants (XH et C_6H_6) sont données dans le tableau 10, avec les PI. des divers XH . On constate que l'association de certains groupes conduit à des valeurs négatives pour c_i^2 . Ceci est notamment le cas pour l'interaction des groupes CN, CH_2-CN et F avec C_6H_5 , et plus généralement, comme cela avait déjà été observé par *Franklin* [5], chaque fois que le PI. de l'hydrure d'un des deux groupes constituant la molécule est plus élevé que celui de cette dernière. La présence de c_i imaginaires ne complique pas le calcul, car seules interviennent les valeurs c_i^2 , mais il est évident que ces valeurs imaginaires ne permettent pas de donner un sens physique à ces paramètres d'interaction.

Des résultats tout à fait satisfaisants (Tableau 11) sont également obtenus avec les phénylacétonitriles ($X-C_6H_5-CH_2-CN$) lorsque la molécule est divisée en trois groupes (X , C_6H_5 , CH_2CN). En revanche, si la molécule est décomposée en quatre groupes (X , C_6H_5 , CH_2 et CN), les PI. calculés sont nettement trop faibles.

Il est intéressant de mentionner que dans le cas d'une molécule composée de quatre groupes, on obtient des résultats en accord avec les valeurs expérimentales lorsque trois des groupes sont directement rattachés au quatrième, un noyau benzénique. Pour le 3,4-diméthylbenzonitrile, l'accord entre le PI. expérimental (9,07 volts) et la valeur calculée (8,99 volts) est excellent. Il en est de même pour le 3,4-diméthoxybenzonitrile (exp.: 8,69 volts, calc.: 8,66 volts).

Si l'on songe aux approximations que comporte cette méthode de calcul simple, la concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est tout à fait surprenante.

Nous exprimons notre reconnaissance au *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* qui a mis à notre disposition l'équipement utilisé pour ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *A. Buchs, G. P. Rossetti & B. P. Susz*, *Helv.* 47, 1563 (1964).
- [2] *A. Foffani, S. Pignataro, B. Cantone & F. Grasso*, *Z. physik. Chem. Neue Folge*, 42, 221 (1964).
- [3] *S. Pignataro, A. Foffani, G. Innorta & G. Distefano*, *Z. physik. Chem. Neue Folge*, 49, 291 (1966).
- [4] *G. F. Crable & G. L. Kearns*, *J. physic. Chemistry* 66, 436 (1962).
- [5] *J. L. Franklin*, *J. chem. Physics* 22, 1304 (1954).
- [6] *R. E. Fox, W. M. Hickam, D. J. Grove & T. Kjeldaaas*, *Rev. Sci. Instr.* 26, 1101 (1955).
- [7] *P. Nounou*, *J. Chim. phys.* 63, 994 (1966).
- [8] *S. M. Gordon, P. C. Haarhoff & G. J. Krige*, *J. Mass Spectrom. Ion Physics* 3, 13 (1969).
- [9] *G. G. Cloutier & H. I. Schiff*, «*Adv. Mass Spectrometry*», Vol. 1, pp. 473-488, Pergamon, London 1959; *J. E. Collin*, «*Mass Spectrometry*», pp. 183-200, édité par *R. I. Reed*, Academic Press, London et New York 1965.
- [10] *Y. Kaneko*, *J. phys. Soc. Japan* 16, 1587 (1961).
- [11] *R. E. Fox & W. M. Hickam*, *J. chem. Physics* 22, 2059 (1954).
- [12] *R. E. Honig*, *J. chem. Physics* 16, 105 (1948).
- [13] *A. J. C. Nicholson*, *J. chem. Physics* 39, 954 (1963).
- [14] *D. C. Frost, D. Mak, C. A. McDowell & D. A. Vroom*, *ASTM Mass Spectrometry Conference*, Montreal 1964, ASTM publication.
- [15] *A. J. C. Nicholson*, *J. chem. Physics* 43, 1171 (1965).
- [16] *C. E. Moore*, «*Atomic Energy Levels*», Circ. N° 467, N.B.S. US Gov't Printing Office, Washington D.C. 1949.
- [17] *G. Herzberg*, «*Molecular Spectra and Molecular Structure*», vol. III: «*Electronic spectra and structure of polyatomic molecules.*» Van Norstrand, Princeton, New Jersey 1966.
- [18] *F. H. Field & J. L. Franklin*, *J. chem. Physics* 22, 1895 (1954).

- [19] *M. E. Wacks & V. H. Dibeler*, J. chem. Physics *31*, 1557 (1959).
[20] *C. E. Melton & W. H. Hamill*, J. chem. Physics *41*, 3464 (1964).
[21] *H. Baba, I. Omura & K. Higasi*, Bull. chem. Soc. Japan *29*, 521 (1956).
[22] *J. D. Morrison & A. J. C. Nicholson*, J. chem. Physics *20*, 1021 (1952).
[23] *K. Watanabe*, J. chem. Physics *26*, 542 (1957).
[24] *M. I. Al-Joboury & D. W. Turner*, J. chem. Soc. London *1964*, 4434.
[25] *A. G. Harrison, P. Kebarle & F. P. Lossing*, J. Amer. chem. Soc. *83*, 777 (1961).
[26] *F. I. Vilesov & A. N. Terenin*, Dokl. Akad. Nauk. SSSR *115*, 744 (1957).
[27] *R. Bralsford, P. V. Harris & W. C. Price*, Proc. Roy. Soc. A, *258*, 459 (1960).
[28] *F. I. Vilesov*, Dokl. Akad. Nauk. SSSR *132*, 632 (1960).
[29] *H. C. Brown & Y. Okamoto*, J. Amer. chem. Soc. *80*, 4979 (1958).
[30] *J. Collin*, Mém. Soc. Roy. Sci., Liège, *14*, 9 (1967).
[31] *F. H. Field & J. L. Franklin*, «Electron Impact Phenomena and Properties of Gaseous Ions», Table 45, Academic Press, New York 1957.
[32] *D. C. Frost & C. A. McDowell*, Canad. J. Chemistry *36*, 39 (1958).

242. Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen

85. Mitteilung [1]

Zur Konstitution des Coprogens

von **W. Keller-Schierlein** und **H. Diekmann**¹⁾

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule Zürich

(24. IX. 70)

Summary. The structure of coprogen, a fungal sideramine, has been determined by spectroscopic investigations and chemical degradation.

Von allen bisher isolierten und charakterisierten *Sideraminen* [2] ist das Coprogen das am längsten bekannte; es wurde etwa gleichzeitig mit dem Ferrichrom [3] zum erstenmal beschrieben [4]. Während für zahlreiche später aufgefundene Sideramine gültige Strukturformeln vorliegen [2] und einige davon auch synthetisch zugänglich sind [5], ist über die Chemie des Coprogens bisher kaum etwas bekannt geworden.

Im Verlaufe unserer systematischen Untersuchungen über Sideramine sind wir auf mehrere Pilzstämme gestossen, die ebenfalls Coprogen produzieren [6]²⁾. Auch in anderen Laboratorien scheint es gelegentlich aufgefunden worden zu sein. So erwies sich insbesondere das von *Padmanaban & Sarma* [7] aus *Neurospora crassa* isolierte Sideramin als Coprogen³⁾, und eine eigene Züchtung von *Neurospora crassa* lieferte ebenfalls dieses Sideramin.

Coprogen, eine neutrale Verbindung, fiel bei uns als chromatographisch einheitliches, amorphes, braunes Pulver an; die Kristallisation gelang im Gegensatz zu den Angaben von *Pidacks & Mitarb.* [4b] nicht. Trotzdem gaben unsere Präparate Analysen, die mit denen der amerikanischen Arbeitsgruppe befriedigend überein-

¹⁾ Institut für Biologie, Lehrbereich Mikrobiologie, der Universität Tübingen.

²⁾ Eine Vergleichsprobe authentisches Coprogen verdanken wir Herrn Dr. *N. Bohonos*, Pearl River, N. Y.

³⁾ Wir danken Herrn Prof. *Padmanaban*, Bangalore, für eine Vergleichsprobe.