

- [10] *C. A. Streuli*, *Analyt. Chemistry* **31**, 1652 (1959).
[11] *W. A. Henderson & C. A. Streuli*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5791 (1960).
[12] *J. Shorter*, *Quart. Rev.* **24**, 433 (1970).
[13] *S. O. Grim & W. McFarlane*, *Nature* **208**, 995 (1965); *S. O. Grim, W. McFarlane & E. F. Davidoff*, *J. phys. Chemistry* **32**, 781 (1967).
[14] *S. O. Grim & W. McFarlane*, *Canad. J. Chemistry* **46**, 2071 (1968).
[15] *J. H. Letcher & J. R. van Wazer*, *J. chem. Physics* **44**, 815 (1966).
[16] *G. W. A. Fowles & R. A. Hoodless*, *J. chem. Soc.* **1963**, 33.
[17] *G. W. A. Fowles & R. A. Walton*, *J. chem. Soc.* **1964**, 4330.
[18] *I. R. Beattie & M. Webster*, *J. chem. Soc.* **1964**, 3507.
[19] *R. J. H. Clark*, *Spectrochim. Acta* **21**, 955 (1965).
[20] *J. M. Jenkins & B. L. Shaw*, *Proc. chem. Soc.* **1963**, 279; *J. chem. Soc.* **1966**, 770.
[21] *F. G. Mann & E. J. Chaplin*, *J. chem. Soc.*, **1937**, 527.
[22] *B. N. Figgis & R. S. Nyholm*, *J. chem. Soc.* **1959**, 331, 338.

119. Etude de composés d'addition d'acides de Lewis XXXIII [1] Résonance magnétique nucléaire de composés formés par des aldéhydes aliphatiques et aromatiques avec des accepteurs électroniques

par **Franchino Filippini** et **B.-P. Susz**

Institut de Chimie Physique de l'Université de Genève

(28 IV 71)

Résumé. Complétant leur étude des spectres d'absorption IR. de composés d'addition d'aldéhydes avec des acides de *Lewis*, montrant que l'accepteur se fixe sur l'atome d'oxygène du groupe $-\text{CHO}$, avec diminution du caractère de double liaison de $\text{C}=\text{O}$, les auteurs ont enregistré le spectre de RMN. protonique de certains de ces composés, en solution 0,2M dans CH_2Cl_2 . Pour les aldéhydes aliphatiques, la variation $\Delta\tau$ du déplacement chimique de l'atome H de $-\text{CHO}$ due à l'addition de l'accepteur est négative et de l'ordre de grandeur de $-0,1$ à $-0,4$ ppm, ce qui correspond à un certain déplacement électronique dans la direction $\text{H} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{O}$, particulièrement marqué pour $\text{Cl}_3\text{CCHO} \cdot \text{SbCl}_5$ ($\Delta\tau = -0,41$ ppm). Pour le benzaldéhyde, en revanche, $\Delta\tau$ est plus proche de zéro ou même positif: le noyau aromatique forme réservoir d'électrons modérant le déplacement cité. En tenant compte encore de variations éventuelles des effets d'anisotropie du noyau aromatique et du groupe $\text{C}=\text{O}$ donneur, on peut expliquer les valeurs observées.

1. Introduction. – L'atome d'hydrogène du groupe aldéhydique $-\text{CHO}$ donne lieu en résonance magnétique nucléaire du proton (RMN.) à un pic dont la position τ_A , bien caractéristique, est voisine de zéro ppm, valeur due à la fois à un fort déblindage électronique et à l'effet d'anisotropie de la double liaison carbonyle. La formation de composés d'addition d'aldéhydes avec des acides de *Lewis* se fait par création d'une liaison de coordination entre l'atome d'oxygène de $-\text{CHO}$ et l'atome central de l'acide de *Lewis* [1] [2]. Il a donc paru intéressant de compléter les recherches entreprises dans notre laboratoire sur ces composés par l'étude des variations $\Delta\tau$ provoquées par l'addition d'un accepteur électronique de ce type et dues aux modifications de la distribution électronique dans le groupe aldéhydique.

2. Résultats expérimentaux et discussion. – 2.1. Aldéhydes

Les mesures ont été faites à l'aide d'un spectromètre *Perkin-Elmer* R12 (60 MHz), à environ 35°C. Le tableau 1 donne les valeurs τ_A du proton du groupe –CHO de quelques aldéhydes, ainsi que leur «fréquence carbonyle», $\omega(\text{C}=\text{O})$ [1] [2].

Tableau 1. Déplacements chimiques τ_A (ppm) et fréquences $\omega(\text{C}=\text{O})$ d'aldéhydes (cm^{-1})

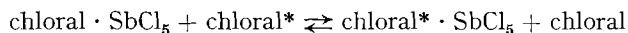
Aldéhyde	τ_A	$\omega(\text{C}=\text{O})$	
		pur	sol. CH_2Cl_2
Chloral	0,96 (0,2M dans CH_2Cl_2)	1769	1771
Formaldéhyde	0,40 (5% dans TMS [3])	1744	—
Acétaldéhyde	0,28 (0,2M dans CH_2Cl_2)	1729	1724
Benzaldéhyde	– 0,09 (0,2M dans CH_2Cl_2)	1705	1695

On remarquera qu'aux effets resp. inducteur de l'atome d'oxygène et d'anisotropie de la liaison carbonyle, cités plus haut, s'ajoutent sans doute pour le benzaldéhyde la mésométrie et l'anisotropie dues au cycle aromatique. La fréquence de vibration $\omega(\text{C}=\text{O})$ augmente avec l'effet inducteur et diminue avec les possibilités de résonance du substituant du groupe aldéhydrique, comme le montre le tableau 1. La valeur τ_A du proton aldéhydrique varie dans le même sens, ce qui ne se laisse pas expliquer par l'action directe de l'effet inducteur du substituant sur H. Par ailleurs, une application de la théorie (approximative!) de *Pople* (voir [4] [5]) au calcul de la constante d'écran d'un proton aldéhydrique de H_2CO nous a montré qu'un déplacement des électrons π de la liaison carbonyle en direction de l'atome d'oxygène augmente τ , alors que pour les électrons σ de cette liaison, l'inverse se produit; les déplacements calculés sont de l'ordre du ppm.

2.2. Composés d'addition

Les composés d'addition ont été étudiés en solution 0,2M dans CH_2Cl_2 , par RMN. (dans l'appareil mentionné) et simultanément avec les mêmes solutions dans l'infrarouge. Les spectres infrarouges ont permis d'estimer l'éventuel degré de dissociation des composés d'addition.

Exception faite du composé d'addition du chloral, nous avons ainsi vérifié la disparition complète de $\omega(\text{C}=\text{O})$ des aldéhydes de départ. Pour $\text{CCl}_3\text{CHO} \cdot \text{SbCl}_5$, nous avons mesuré, d'après l'intensité de la bande d'absorption 1771 cm^{-1} , à 35°, qu'il demeure $X_A = 37\%$ moléculaires d'aldéhyde libre dans la solution étudiée. Le pic $\tau = 0,70$ que nous attribuons au proton aldéhydrique est cependant unique, aucun pic n'étant observable pour la valeur $\tau_A = 0,96$ ppm du chloral. Nous admettons donc l'existence d'un échange rapide entre donneur et accepteur:



Selon l'équation:

$$\tau_B = (\tau - X_A \tau_A) X_B \quad (X_A + X_B = 1)$$

on calcule pour le composé d'addition B pur la valeur $\tau_B = 0,55$ ppm.

Le tableau 2 indique les valeurs τ des protons aldéhydriques de composés d'addition étudiés par nous et par *Weber & Susz* [2], ainsi que leurs «fréquences carbonyle», perturbées par la formation de la liaison de coordination entre oxygène et acide de *Lewis*. Les symboles $\Delta\tau$ et $\Delta\omega$ représentent la différence entre les valeurs du composé d'addition et de l'aldéhyde correspondant.

Tableau 2. Déplacements chimiques τ (ppm) et fréquences carbonyle $\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$ (cm^{-1}) de composés d'addition

Composé d'addition	τ_B	τ_A	$\Delta\tau$	$\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$	$\Delta\omega$ solide	$\Delta\omega$ solution
$\text{Cl}_3\text{CCHO}\cdot\text{SbCl}_5$	0,55	0,96	-0,41	1715	-63	-56
$\text{H}_2\text{CO}\cdot\text{SbCl}_5$	0,17	0,40	-0,23	1675	-	-69
$\text{CH}_3\text{CHO}\cdot\text{TiCl}_4$	0,07	0,28	-0,21	1677	-70	-57
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})_2\cdot\text{SnCl}_4$	0,02	-0,09	0,11	1615	-110	-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}\cdot\text{TiCl}_4$	-0,06	-0,09	0,03	1615	-90	-65
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}\cdot\text{SbCl}_5$	-0,22	-0,09	-0,13	1570	-146	-125

On remarquera que le pic caractéristique d'un proton aldéhydique apparaît bien dans tous les composés d'addition, ce qui est une excellente confirmation de la nature de ces derniers.

2.3. Variation $\Delta\tau$ du proton aldéhydique au cours de la formation des composés d'addition. L'examen du tableau 2 montre que les variations $\Delta\tau$ sont beaucoup plus négatives pour les aldéhydes aliphatiques que pour l'aldéhyde benzoïque.

Les protons aldéhydiques aliphatiques subissent donc un effet de déblindage assez marqué, ce qui revient à dire que la constante d'écran diminue assez fortement. Pour les composés du benzaldéhyde, en revanche, il arrive même que $\Delta\tau$ soit positif ($\Delta\sigma > 0$), ce qui a été également observé par *Susz & Weber* [2] et *Greenvald & Rabinovitz* [6]. Dans le benzaldéhyde lui-même, le proton aldéhydique est déjà fortement déblindé et soumis à l'effet d'anisotropie dû à la circulation des électrons π et aux paires libres du carbonyle. Lors de la formation de la liaison dative, un déblindage additionnel ne se produit que dans une mesure limitée. On peut donc penser que les électrons déplacés proviendraient surtout du système aromatique, qui produirait ainsi un effet «tampon» lors de la complexation; l'anisotropie du carbonyle ne serait alors que peu modifiée, ce qui expliquerait les déplacements observés. D'autre part, *Weber* [4] remarque qu'un appauvrissement électronique du cycle benzénique peut produire de plus sur le proton aldéhydique une variation d'anisotropie, ce qui tendrait à relever quelque peu la valeur $\sigma(\text{H}_{\text{ald}})$. Pour tenter de comprendre le comportement du proton aldéhydique, le même auteur a formulé quelques hypothèses. Il a notamment fait le calcul théorique de l'influence que pourrait avoir la modification de l'angle $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ lors de la complexation: environ $-0,05$ ppm par degré. En admettant une diminution de cet angle par complexation, la résonance du proton aldéhydique serait déplacée vers les champs forts. Si l'on tient compte d'un effet «tampon» limitant les variations de l'anisotropie du groupe $\text{C}=\text{O}$ lors de la complexation, les modifications de l'angle $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ et de l'anisotropie du cycle benzénique pourraient donc bien être à l'origine des valeurs $\Delta\tau$ faibles ou positives observées pour les composés d'addition d'aldéhydes aromatiques.

Les protons aldéhydiques aliphatiques, comme on l'a déjà mentionné plus haut, subissent en revanche un déblindage assez négatif. Dans ces composés le groupement $-\text{CHO}$ est fixé sur des restes non-aromatiques H , CH_3 et CCl_3 qui ne semblent pas exercer d'effet «tampon» lors de la complexation: une variation relativement importante de l'anisotropie de la liaison $\text{C}=\text{O}$ peut intervenir. Le déplacement électronique se

ferait dans une mesure appréciable aux dépens de la densité électronique du proton aldéhydique. Ces phénomènes seraient particulièrement intenses dans le cas du composé chloral·SbCl₅ ($\Delta\tau = -0,41$), où la complexation entraînerait une forte variation de l'anisotropie du groupe carbonyle, alors que le déplacement électronique produit par l'addition de l'accepteur se porterait assez fortement sur l'atome d'hydrogène.

On remarquera dans le tableau 2 un parallélisme limité entre les variations des déplacements chimiques et des fréquences dues à la présence de la liaison C=O, en ce sens que, pour un même accepteur $\Delta\tau$ et $\Delta\omega$ varient de façon inverse. Mais le nombre restreint de composés étudiés n'a pas permis d'établir une corrélation numérique.

Dans les spectrogrammes de RMN. enregistrés pour H₂CO·SbCl₅, nous n'avons observé qu'un seul pic, alors que l'angle C=O–A mesuré pour des composés d'addition de type semblable étant toujours sensiblement différent de π , on aurait pu s'attendre à deux valeurs τ_B pour le cas d'un composé de symétrie C_s, modèle que nous avons adopté dans la note précédente [1]. La résolution du spectromètre utilisé étant limitée à $\pm 0,03$ ppm, nous ne pouvons pas conclure d'une manière définitive.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] XXXII: F. Filippini & B.-P. Susz, Helv. 54, 835 (1971).
 [2] R. Weber & B.-P. Susz, Helv. 50, 2226 (1967); 53, 2085 (1970).
 [3] B. Shapiro et coll., J. chem. Physics 39, 3154 (1963).
 [4] R. Weber, Thèse No 1508, Genève (1970).
 [5] J. A. Pople, J. chem. Physics 37, 1, 53 (1962).
 [6] A. Greenwald & M. Rabinovitz, Chem. Commun. 1969, 642.

120. Isolierung und Abbau von Sordarin

1. Mitteilung über Sordarin

von D. Hauser und H. P. Sigg

Pharmazeutisch-Chemische Forschungslaboratorien, SANDOZ AG, Basel

(1. IV. 71)

Summary: Sordarin (C₂₇H₄₀O₈), an antifungal mould metabolite of *Sordaria araneosa*, has been degraded to the aglykon sordaricin (C₂₀H₂₈O₄) and 6-desoxy-4-O-methyl-D-altrose, a hitherto unknown sugar.

1. *Isolierung und Charakterisierung.* Aus Kulturfiltrat und Mycel von *Sordaria araneosa* Cain (Stamm S 2266) haben wir einen neuen Metaboliten mit antifungischer Aktivität, den wir Sordarin (**1**) nennen, isoliert. Reinigung der rohen Extrakte durch Chromatographie an Kieselgel oder mittels Gegenstromverteilung lieferte amorphes, optisch aktives ($[\alpha]_D^{20} = -45^\circ$ in Methanol) Sordarin, das auf Grund von Analyse und thermoelektrischer Molekulargewichtsbestimmung, sowie von Massenspektren verschiedener Derivate die Bruttoformel C₂₇H₄₀O₈ aufweist. Sordarin (**1**) ist eine monobasische Säure ($pK_{MCS}^* = 7,6$) (IR.-Spektrum: s. Fig. 1); ihr Kaliumsalz (**2**) lässt sich leicht aus Essigester-Methanol kristallisieren und schmilzt bei 253–255°.