

- [15] P. J. Gorton & R. Walsh, 2nd Int. Symposium Gas Kinetics, Swansea 1971.
 [16] Z. B. Alfassi, D. M. Golden & S. W. Benson, Int. J. chem. Kin., 5, 155 (1973).
 [17] Z. B. Alfassi & D. M. Golden, Int. J. chem. Kin., 5, 295 (1973).
 [18] S. Furuyama, D. M. Golden & S. W. Benson, Int. J. chem. Kin. 2, 93 (1970).
 [19] K. W. Egger & M. Jola, Int. J. chem. Kin., 2, 265 (1970).
 [20] H. M. Frey & A. Krantz, J. chem. Soc. (A), 1159 (1969).
 [21] S. Furuyama, D. M. Golden & S. W. Benson, Int. J. chem. Kin., 3, 237 (1971).
 [22] R. Shaw, F. R. Cruickshank & S. W. Benson, J. phys. Chemistry, 71, 4538 (1967).
 [23] G. Vincow, H. J. Dauben, F. R. Hunter & W. V. Volland, J. Amer. chem. Soc. 91, 2823 (1969).
 [24] K. W. Egger, Int. J. chem. Kin., 1, 297 (1969).
 [25] R. Walsh, D. M. Golden & S. W. Benson, J. Amer. chem. Soc. 88, 651 (1966).
 [26] R. Walsh, Trans. Faraday Soc. 67, 2085 (1971).
 [27] W. Tsang, Int. J. chem. Kin. 2, 23 (1970).
 [28] J. Collin & F. P. Lossing, J. Amer. chem. Soc. 79, 5848 (1957).
 [29] K. D. King, D. M. Golden & S. W. Benson, J. Amer. chem. Soc. 92, 5541 (1970).
 [30] R. K. Solly, D. M. Golden & S. W. Benson, Int. J. chem. Kin. 2, 381 (1970).
 [31] R. K. Solly, D. M. Golden & S. W. Benson, Int. J. chem. Kin., 2, 393 (1970).
 [32] A. T. Cocks & K. W. Egger, Int. J. chem. Kin., 4, 169 (1972).
 [33] K. W. Egger & S. W. Benson, J. Amer. chem. Soc. 88, 241 (1966).
 [34] M. J. S. Dewar 'The Molecular Orbital Theory of organic Chemistry' Mc-Graw Hill (1969).
 [35] H. D. Beckhaus & C. Rüchardt, Tetrahedron Letters 1971 (1973).
 [36] J. C. Martin & J. W. Timberlake, J. Amer. Chem. Soc. 92, 978 (1970).

151. Spectre de Résonance Paramagnétique Electronique de la Diphénylthiophosphine cristalline irradiée aux rayons X

par Michel Geoffroy

Département de Chimie physique, Ecole de Chimie, Université de Genève
 30, quai de l'Ecole de Médecine, 1211 Genève 4 – Suisse

(10 V 73)

Summary. The electron spin resonance spectra of X-irradiated diphenylphosphine sulfide monocrystal and powder are reported. The results show that the radical $\Phi_2\dot{P}S$ is mainly produced. The values and directions of the principal components of \bar{g} and ^{31}P -hyperfine tensors are determined.

Introduction. – L'irradiation aux rayons X d'une substance cristalline contenant une liaison P–H permet fréquemment de piéger une espèce radicalaire pour laquelle l'électron non apparié est fortement localisé sur l'atome de phosphore [1–2]. L'étude par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE.) de tels monocristaux et poudres irradiés permet alors d'obtenir directement des renseignements sur la configuration électronique du phosphore et d'avoir ainsi de l'information sur l'éventuelle participation des orbitales d de cet atome.

Nous reportons dans ce mémoire les résultats concernant le radical $(C_6H_5)_2\dot{P}=S$ piégé dans des cristaux de diphénylthiophosphine irradiés.

Partie expérimentale – La diphénylthiophosphine a été synthétisée à partir de la diphénylphosphine (produit *Alfa*) d'après la méthode de *Peters* [3]. Des monocristaux de grandes dimensions ont été obtenus par lente évaporation d'une solution dans l'acétonitrile. L'irradiation aux rayons

X a été effectuée à température ordinaire, à l'aide d'un tube Philips (type 1559) à anticathode de tungstène. Le temps d'exposition est d'environ 10 h.

Les spectres RPE. ont été obtenus sur un spectromètre Jeol ME 1X travaillant avec une modulation de 100 kHz. L'appareil est équipé d'un goniomètre permettant de lire à 1 degré près les rotations du cristal autour d'un axe perpendiculaire à la direction du champ. Un échantillon polycristallin de Mn^{++} dans CaO a été utilisé pour l'étalonnage du champ magnétique [4].

Sur la fig. 1 nous donnons une représentation d'un cristal de $\Phi_2P(S)H$ en mentionnant le repère utilisé lors de l'étude des tenseurs hyperfin et spectroscopique.

Nous remercions le Prof. R. Gerdil qui nous a communiqué les résultats cristallographiques suivants: le cristal est monoclinique et appartient au groupe spatial P21/C; le plan YOZ est plan de symétrie; les dimensions de la maille sont: $a = 6, 13 \text{ \AA}$, $b = 32, 3 \text{ \AA}$, $c = 11, 4 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ$. Il y a huit molécules par maille.

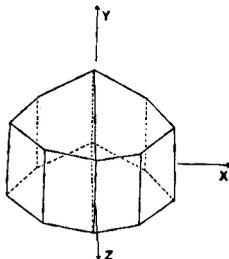


Fig. 1. Monocristal de diphénylthiophosphine étudié en RPE.

Resultats. – 1. *Spectres de poudre.* Le spectre RPE. obtenu avec une poudre irradiée de diphénylthiophosphine est porté sur la fig. 2. Nous ne prendrons pas en considération les faibles signaux centraux; ils s'étendent sur trop peu de Gauss pour correspondre à un radical du type $R_2\dot{P}=S$.

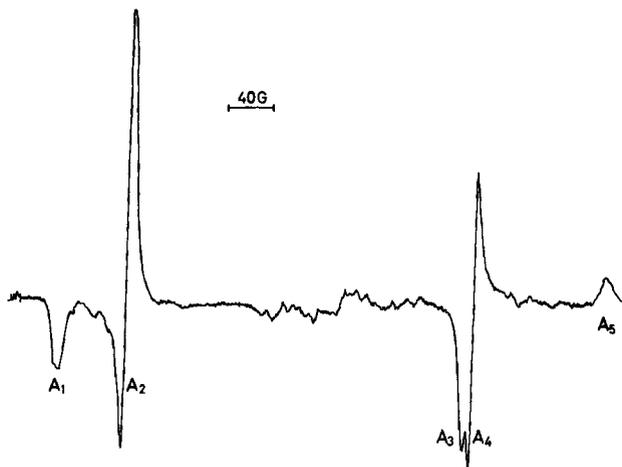


Fig. 2. Spectre RPE. obtenu avec une poudre de diphénylthiophosphine irradiée

L'existence, pour les signaux A, de deux extrema à champ faible et de trois extrema à champ fort est compatible avec l'existence d'un radical pour lequel le tenseur hyperfin, relatif à un noyau de spin 1/2, ne possède pas parfaitement la symétrie

axiale. La grande valeur des couplages est en accord avec le piégeage du radical $(C_6H_5)_2\dot{P}=S$.

2. *Spectres obtenus avec un monocristal.* La fig. 3 reproduit un spectre RPE, obtenu lorsque le champ magnétique est en dehors de tout élément de symétrie du cristal. On distingue un doublet B et deux motifs A composés chacun de quatre signaux de forte intensité.

Le doublet B, très fortement anisotrope, rend compte d'un couplage isotrope de l'ordre de 280 MHz et ne correspond donc pas à un type de radical faisant l'objet

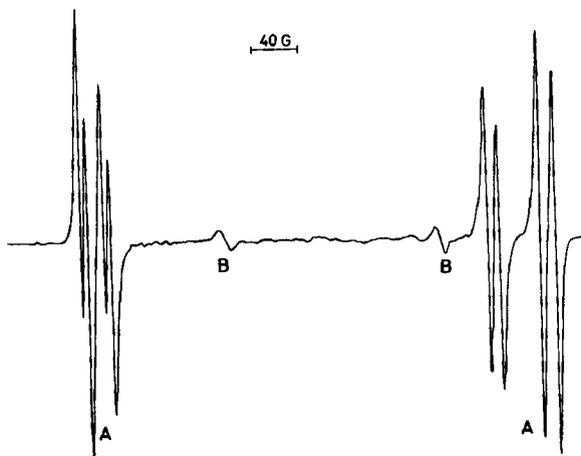


Fig. 3. Exemple de spectre RPE, obtenu avec un monocristal de diphenylthiophosphine irradiée

de ce travail [1] [5]. Le motif A se simplifie considérablement lorsque le cristal est mis en place en tenant compte de sa symétrie. Nous donnons sur la fig. 4 la variation de la position de A lors de la rotation autour de l'axe OX.

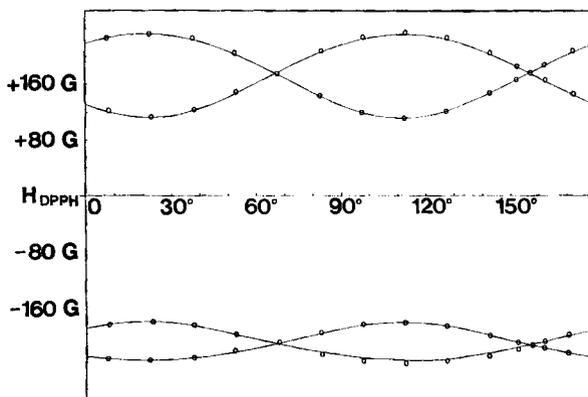


Fig. 4. Variation de la position des signaux RPE, en fonction de l'orientation du champ magnétique (H_0 dans le plan YOZ)

• 0: points expérimentaux

· courbes calculées dans l'approximation de la symétrie axiale

Remarquons que l'irradiation UV. d'un monocristal de $(C_6H_5)_2P(S)H$, directement dans la cavité RPE. à -120° , provoque l'apparition de signaux du type A, de très faible intensité.

3. *Détermination des tenseurs de couplage hyperfin T et spectroscopique g.* Nous donnons dans le tableau 1 les valeurs principales des tenseurs T et g, calculées sur le spectre de poudre après correction du second ordre.

Tableau 1

$g_1 = 2,0006 \pm 0,0007$	$T_1 = 472,8 \text{ G}$
$g_2 = 2,0169 \pm 0,0007$	$T_2 = 290,9 \text{ G}$
$g_3 = 2,0192 \pm 0,0007$	$T_3 = 285,4 \text{ G}$

Valeurs principales de g et T déterminées sur le spectre de poudre.

Nous donnons dans le tableau 2 les valeurs principales et les directions principales des tenseurs T et g déterminées à partir de mesures sur le monocristal après correction du second ordre. On constate que la même espèce radicalaire est piégée dans quatre sites différents. Les sites A et C sont respectivement reliés aux sites B et D par une réflexion par rapport au plan YOZ. L'opération permettant de passer du site A au site C et du site B au site D montre que les deux molécules qui, dans la maille, constituent une unité asymétrique, sont sensiblement orientées suivant des directions perpendiculaires. Compte tenu de la largeur de raie (4 G mesurés sur le spectre du monocristal), les tenseurs T et g sont suffisamment voisins pour qu'on puisse admettre qu'ils correspondent au même radical $\Phi_2\dot{P}=S$.

Sur la fig. 4 nous avons tracé les courbes théoriques calculées à l'aide d'une perturbation au deuxième ordre en utilisant l'approximation de la symétrie axiale: $T_{||} = 472 \text{ G}$, $T_{\perp} = 294 \text{ G}$, $g_{||} = 2,0011$, $g_{\perp} = 2,0186$.

Tableau 2a). Radical $\Phi_2\dot{P}S$: Tenseurs de couplage hyperfin (^{31}P) déterminés à l'aide d'un monocristal de $\Phi_2P(S)H$ irradié

Valeurs principales	Cosinus directeurs		
	λ	μ	ν
site A $T_1 = 472 \text{ G}$	0,07	0,92	0,36
$T_2 = 298 \text{ G}$	0,73	0,19	-0,65
$T_3 = 290 \text{ G}$	0,67	-0,31	0,66
site B $T_1 = 472 \text{ G}$	-0,07	0,92	0,36
$T_2 = 298 \text{ G}$	-0,73	0,19	-0,65
$T_3 = 290 \text{ G}$	-0,67	-0,31	0,66
site C $T_1 = 472 \text{ G}$	0,07	-0,36	0,92
$T_2 = 298 \text{ G}$	-0,74	-0,64	-0,19
$T_3 = 289 \text{ G}$	-0,66	0,67	0,32
site D $T_1 = 472 \text{ G}$	-0,07	-0,36	0,92
$T_2 = 298 \text{ G}$	0,74	-0,64	-0,19
$T_3 = 289 \text{ G}$	0,66	0,67	0,32

Tableau 2b). Radical $\Phi_2\dot{P}S$: Tenseurs spectroscopiques déterminés à l'aide d'un monocristal de $\Phi_2P(S)H$ irradié

Valeurs principales	Cosinus directeurs		
	λ	μ	ν
site A $g_1 = 2,0011$	0,07	0,91	0,38
$g_2 = 2,0174$	0,97	0,02	-0,23
$g_3 = 2,0198$	0,18	-0,39	0,90
site B $g_1 = 2,0011$	-0,07	0,91	0,38
$g_2 = 2,0174$	-0,97	0,02	-0,23
$g_3 = 2,0198$	-0,18	-0,39	0,90
site C $g_1 = 2,0011$	0,07	-0,38	0,91
$g_2 = 2,0174$	(-0,98)	(-0,19)	(0,00)
$g_3 = 2,0198$	-0,18	0,90	0,39
site D $g_1 = 2,0011$	-0,07	-0,38	0,91
$g_2 = 2,0174$	(0,98)	(-0,19)	(0,00)
$g_3 = 2,0198$	0,18	0,90	0,39

Discussion. - Les directions principales de g_{\min} coïncident parfaitement avec celles de T_{\max} . L'importante anisotropie du tenseur g est en accord avec une assez grande densité de spin sur l'atome de soufre.

La constante de couplage isotrope, déterminée par un calcul du type *Hartree-Fock* et liée à un électron s du phosphore, est de 3640 G; les composantes du couplage anisotrope, liées à un électron p du phosphore, sont 206, -103, -103 G [6]. En supposant positives les constantes T_1, T_2, T_3 des tableaux 1 et 2, on obtient les constantes de couplage isotrope a et anisotropes τ_1, τ_2, τ_3 portées dans le tableau 3. Celles-ci impliquent, pour l'orbitale contenant l'électron non apparié au niveau du phosphore, un caractère s de 0,09 et un caractère p de 0,58 soit un rapport d'hybridation $\lambda^2 = c_p^2/c_s^2$ de 6,0 et une densité totale de spin sur le phosphore de 0,67.

Ces valeurs sont à comparer avec celles relatives au radical $\Phi_2\dot{P}=O$ piégé dans un monocristal de diphénylphosphine oxyde irradiée [1] (voir tableau 3).

Tableau 3

	a	τ_1	τ_2	τ_3	C_s^2	C_p^2
$\Phi_2\dot{P}S$	351 G	121 G	-64 G	-57 G	0,09 ₆	0,58
$\Phi_2\dot{P}O$	389	124	-68,8	-61,8	0,10 ₆	0,60

La substitution de l'atome d'oxygène par un atome de soufre ne provoque pas de modifications très importantes de la structure radicalaire. On constate cependant un léger aplatissement du radical puisque λ^2 passe de 5,6 à 6,0. Ceci est en outre accompagné d'une faible diminution de la densité totale de spin sur le phosphore (d passe de 0,71 à 0,67), ce qui semblerait indiquer une délocalisation plus facile du spin sur le soufre que sur l'oxygène. Malheureusement, la trop faible abondance naturelle des isotopes ^{17}O et ^{33}S ne permet pas d'étudier les couplages correspondants.

Comme nous l'avons déjà observé dans le cas de $\Phi_2\dot{P}=O$ et de $\Phi\dot{P}\begin{matrix} O \\ \diagup \\ \diagdown \\ OH \end{matrix}$, l'analyse des spectres RPE. de $\Phi_2\dot{P}=S$ ne nécessite pas la participation des orbitales d du phosphore et il semble donc qu'une simple hybridation sp^n soit satisfaisante pour décrire les systèmes radicalaires étudiés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Geoffroy & E.A.C. Lucken, Mol. Phys. 22, 257 (1971).
 [2] J.R. Morton, Mol. Phys. 5, 217 (1962).
 [3] G. Peters, J. Amer. chem. Soc. 82, 4751 (1960).
 [4] A. Abragam & B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions (Clarendon) 1970.
 [5] M. Geoffroy & E.A.C. Lucken, Mol. Phys. 24, 335 (1972).
 [6] R.E. Watson & A.J. Freeman, Phys. Rev. 124, 117 (1961).

152. C(8) Epimeric 8-Hydroxy-erythromycins-B

by Paul Kurath, Jerry R. Martin, Jack Tadanier, Alma W. Goldstein,
 Richard S. Egan and Daniel A. Dunnigan

Division of Antibiotics and Natural Products
 Abbott Laboratories, North Chicago, Illinois 60064, USA

(9. IV. 73)

Zusammenfassung. Die gepufferte *m*-Chlorperbenzoesäure-Epoxydation von 8,9-Anhydro-erythromycin-B-6,9-hemiacetal liefert nach der Reduktion der N-Oxidgruppe stereoselektiv das (8*S*,9*S*)-8,9-Anhydro-erythromycin-B-6,9-hemiacetal-8,9-epoxid nebst einer geringen Menge des 8-*epi*-(8*R*,9*R*)-8,9-Anhydro-erythromycin-B-6,9-hemiacetal-8,9-epoxids. Die beiden Epoxide reagieren in wässriger Essigsäure-Lösung unter Wasseranlagerung stereospezifisch zum entsprechenden (8*S*)-8-Hydroxy-erythromycin-B, beziehungsweise zum 8-*epi*-(8*R*)-8-Hydroxy-erythromycin-B.

The extension of the hydrogen peroxide/osmium tetroxide oxidation of 8,9-anhydro-erythronolide-B-6,9-hemiacetal [1] to the N-oxide of 8,9-anhydro-erythromycin-B-6,9-hemiacetal (**1**) afforded a reaction mixture which contained at least three reaction products [2]. Reduction of the above crude N-oxide mixture over Pd/C followed by separation of the reaction products by chromatography led to the isolation of three compounds which were found to be (8*S*,9*S*)-8,9-anhydro-erythromycin-B-6,9-hemiacetal-8,9-epoxide (**2**), 8,9-*seco*-8-oxo-erythromycin-B-9-*oic*-acid-6,9-lactone (**4**), and (8*S*)-8-hydroxy-erythromycin-B (**5**) [2].

We now report that a two-phase oxidation of 8,9-anhydro-erythromycin-B-6,9-hemiacetal (**1**) [3] with *m*-chloroperbenzoic acid in chloroform stirred vigorously in the presence of an aqueous 5% sodium hydrogen carbonate solution yielded, after reduction of the excess peracid with cyclohexene, and catalytic reduction of the resulting N-oxide mixture, the stereoselective oxidation product (8*S*,9*S*)-8,9-anhydro-erythromycin-B-6,9-hemiacetal-8,9-epoxide (**2**) together with a small amount of the diastereomeric 8-*epi*-(8*R*,9*R*)-8,9-anhydro-erythromycin-B-6,9-hemiacetal-8,9-