

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Auszug aus der Habilitationsschrift P. HEMMERICH, Basel 1963; vorläuf. Mitt.: *Experientia* 16, 534 (1960).
- [2] Teil II: P. BAMBERG & P. HEMMERICH, *Helv.* 44, 1001 (1961).
- [3] G. KARREMAN, *Bull. math. Biophysics* 23, 55 (1961).
- [4] P. HEMMERICH in «Mechanismen enzymatischer Reaktionen», 14. Mosbacher Colloquium der Gesellschaft für Physiologische Chemie 1963, im Druck bei Springer-Verlag, Berlin. Eine weitere ausführliche Mitt. ist in Vorbereitung.
- [5] R. KUHN & R. STRÖBELE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 70, 753 (1937).
- [6] Q. H. GIBSON, V. MASSEY & N. M. ATHERTON, *Biochem. J.* 85, 369 (1962).
- [7] L. MICHAELIS & G. SCHWARZENBACH, *J. biol. Chemistry* 123, 538 (1937).
- [8] A. EHRENBERG, *Ark. Kemi* 19, 97 (1962).
- [9] A. E. MARTELL, S. CHABEREK, R. C. COURTNEY, S. WESTERBACK & H. HYYTIAINEN, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 3036 (1957).
- [10] H. IRVING & R. J. P. WILLIAMS, *Nature* 162, 746 (1948).
- [11] P. HEMMERICH, D. V. DERVARTANIAN, C. VEEGER & J. D. W. VANVOORST, *Biochim. biophys. Acta* 77, 504 (1963).
- [12] L. G. WHITBY, *Biochem. J.* 54, 437 (1953).
- [13] P. HEMMERICH, B. PRIJS & H. ERLLENMEYER, *Helv.* 43, 372 (1960).
- [14] P. HEMMERICH, S. FALLAB & H. ERLLENMEYER, *Helv.* 39, 1242 (1956).

## 56. Les spectres de masse dans l'analyse

3<sup>e</sup> communication [1]<sup>1)</sup>

## Les spectres de masse des hydrocarbures monoterpéniques

par Alan F. Thomas et B. Willhalm

(28 XII 63)

Les hydrocarbures en  $C_{10}H_{16}$  comptent parmi les composés les plus répandus dans les huiles essentielles, et comme ils existent presque toujours dans des mélanges très complexes, d'énormes efforts ont été consacrés au développement de méthodes d'analyse valables. Au cours des dernières années, des progrès notables ont été accomplis dans la séparation de ces mélanges par des méthodes de chromatographie en phase gazeuse [2], et, dans notre laboratoire, la technique maintenant courante est d'isoler de petits échantillons en utilisant une de ces dernières méthodes, et d'identifier ces substances par la spectrométrie de masse. Nous avons tout récemment noté qu'une méthode semblable avait été utilisée dans l'examen de l'huile essentielle des feuilles de cassis (*Ribes nigrum* L.) [3]. Pour cette raison, nous avons décidé d'exposer sans tarder les résultats de notre étude des spectres de masse d'hydrocarbures en  $C_{10}H_{20}$ ,  $C_{10}H_{18}$  et  $C_{10}H_{16}$ . Nous traiterons des spectres de masse d'autres composés terpéniques dans des mémoires ultérieurs.

Le squelette le plus souvent rencontré dans les huiles essentielles est celui du menthane. Nous donnons les spectres de masse des *p*-menthanes *cis*- et *trans*- dans le tableau 1. Comme on pouvait s'y attendre, le *trans-p*-menthane s'est révélé un peu plus stable que son isomère *cis*, dans lequel la tension causée par le substituant

<sup>1)</sup> Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 487.

axial est allégée après élimination du groupe isopropylique sous forme de propane (M-44). Le fragment restant après scission simple de la liaison C-4 (8) (M-43) semble, dans le cas du *cis-p*-menthane, toujours garder la tension de l'ion moléculaire, à en juger d'après la différence d'intensité des deux espèces; il apparaît alors que la tension a son origine dans la position axiale du substituant méthyle plutôt que du substituant isopropyle, selon la conformation la plus stable du *cis-p*-menthane. L'intensité de l'ion moléculaire est de 2,07% de l'ionisation totale,  $\Sigma_{27}$  de l'isomère *cis*, et de 2,85%,  $\Sigma_{27}$  de l'isomère *trans*, tandis que les fragments  $m/e = 97$  représentent respectivement 20,0% et 22,3% de  $\Sigma_{27}$ .

Tableau 1. Spectres de masse des *p*-menthanes *cis* et *trans*<sup>2)</sup>

		$m^* 65,9$		$m^* 68,3$				
	$m/e = 140$		$m/e = 96$		$m/e = 81$	$m/e = 97$		
<i>cis</i>	6,7		41		17	68		
<i>trans</i>	11		43		17	84		
	$m^* 13,2$ non mesuré		$m^* 31,5$			$m^* 54,1$		
	$m/e = 43$		$m/e = 55$			$m/e = 69$		
<i>cis</i>	10		100			15		
<i>trans</i>	10		100			16		
On observe d'autres fragments à $m/e$ :								
		83	68	67	54	53	41	
		<i>cis</i>	3,7	3,2	4,7	3,4	3,2	21
		<i>trans</i>	5,5	2,5	4,5	3,7	3,0	20

Le tableau 2 donne nos résultats obtenus avec les composés  $C_{10}H_{18}$ . Ceux-ci ne sont pas connus dans la nature, mais le menthène-1 (**1**) et le menthène-3 (**3**) se rencontrent souvent parmi les produits de réactions d'autres terpènes (par exemple traitement acide de certains menthadiènes [4], hydrogénation de terpènes oxygénés tel l'ascaridole [5]<sup>3)</sup>, etc.). On distingue deux groupes de menthènes, le premier ayant la double

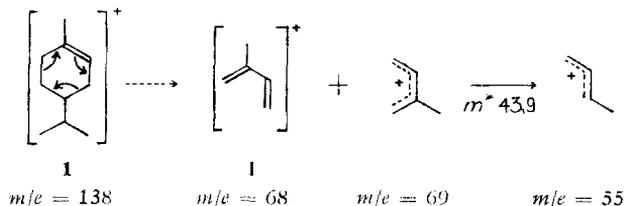
<sup>2)</sup> Dans nos schémas de fragmentation, les scissions postulées pour lesquelles nous avons observé un pic métastable sont indiquées par des flèches au trait solide avec la valeur du pic métastable indiquée, et des hypothèses non vérifiées, par une flèche en pointillé. Dans le tableau 1, les chiffres figurant sous les valeurs  $m/e$  représentent les intensités relatives exprimées en % du fragment le plus abondant. Les intensités des fragments donnés dans les tableaux 2 et 3 sont également exprimées en % du fragment le plus abondant.

<sup>3)</sup> L'hydrogénation de l'ascaridole en présence de Pd sur charbon actif a livré, à côté du *cis*-terpène-1,4 [6], les composés suivants en un rendement individuel d'environ 1%: *cis*- et *trans-p*-menthane, menthène-1, menthène-3, cinéole-1, 4. En plus, des quantités entre 3 et 5% des substances suivantes ont été décelées: *p*-menthanol-1, *p*-menthanol-4, *p*-menthène-3-ol-1 et *p*-menthène-1-ol-4.

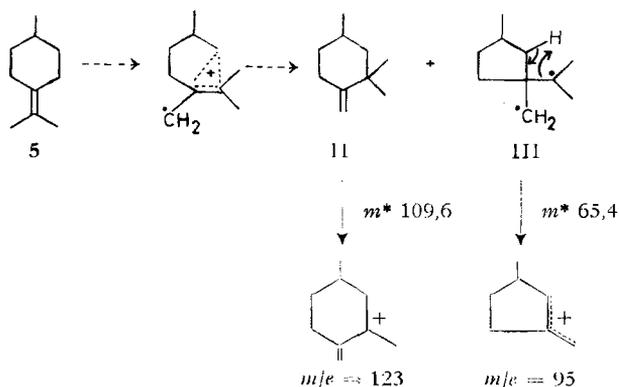
Tableau 2. Spectres de masse des hydrocarbures C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>

Composé	M <sup>⊕</sup> Σ <sub>27</sub>	m/e																						
		100	138	123	110	109	96	95	94	93	91	83	82	81	80	79	77	70	69	68	67	55	53	43
	6,42	28	14	—	3,5	17	100	8	4,5	4	4	1,5	27	3	9,5	6	—	14	47	6	20	9,5	5,5	22
	5,03	18	13	3	—	17	100	8	4,5	3	2,5	11	32	3	9	5,5	—	6	11	26	17	6,5	6	13
	4,87	27	23	—	4	22	100	12	4	4	3,5	17	66	2	10	6	—	9	11	6	20	9	11	23
	4,75	35	21	5	16	34	100	7	3	2,5	9,5	36	100	4	9,5	5	3,5	21	62	56	53	16	6	45
	3,59	22	25	1	7	17	100	7	4	3	5,5	27	73	4,5	9,5	5,5	2	20	14	53	35	11	9	43
	3,20	27	20	6,5	20	44	91	6	3,5	3	10	46	100	6,5	11	6	4,5	24	76	69	63	19	7	53
	5,22	24	28	4,5	5,5	18	100	8	2,5	3	8,7	21	31	2,5	7	5	3	15	18	27	27	9,5	6	32
	2,34	18	15	6,5	67	19	100	9	2,5	3,5	14	30	24	2	6	5	44	43	20	47	65	12	17	53
	2,07	16	14	6,5	67	18	100	9	2,5	3,5	15	31	27	1,5	7,5	6	42	47	20	50	71	13	18	60
	0,50	3,5	75	3	22	12	41	2,5	2	3,5	31	56	100	22	11	7	10	14	12	62	36	15	21	49
	0,47	4,5	24	3,5	9	34	93	9,5	3,5	4,5	60	69	54	62	11	8	8,5	56	38	61	100	19	15	89

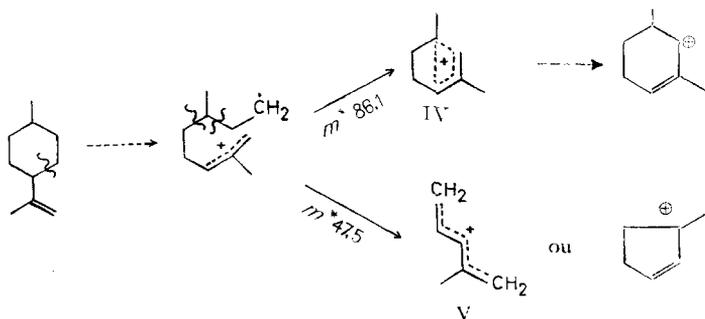
liaison dans le noyau (1-3), le second hors du cycle (4-6), à côté des hydrocarbures bicycliques (7-11). Le premier groupe de menthènes renferme les substances les plus stables, caractérisées par la faible importance des fragments de moins de six atomes de carbone, si on fait exception du fragment (I) observé à  $m/e = 68$  dans le spectre du menthène-1 (1), et qui provient d'une scission de type rétro-DIELS-ALDER [7]:



Il est intéressant de comparer l'importance du fragment M-15 dans les menthènes (1-6). Il n'est pas étonnant que le menthène-3 (3) soit celui qui vienne en tête (avec  $100 [M-15]^+ / \Sigma_{27} = 4,14\%$ ), mais il est quelque peu inattendu que le menthène-4(8) (5) le suive immédiatement avec 4,08% de l'ionisation totale. Nous avons l'impression que ceci résulte d'un affaiblissement de la liaison C-2(3), facilitant un réarrangement en un cyclohexane II ou en un cyclopentane III. Ni II ni III ne seraient très stables;

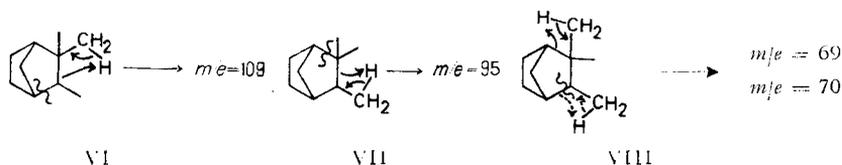


II perdrait un méthyle, et III, un fragment en  $C_3$ , pour aboutir aux fragments observés à  $m/e = 123$  et 95. L'importance de ce dernier fragment s'abaisse de 28,8% de l'ionisation totale dans le cas du menthène-2 (2), à 16,3% pour le menthène-4(8)

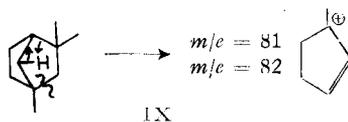


(5) et se trouve à 10–12% dans le cas des menthènes-8. La difficulté relative de former le fragment M-43 dans les menthènes-8 est en accord avec l'idée qu'un réarrangement additionnel est nécessaire pour arriver au fragment stable à  $m/e = 95$ . En effet, les menthènes-8 accusent deux autres fragmentations notables, toutes deux dues à l'affaiblissement de la liaison C-3(4), et qui mènent aux fragments à  $m/e = 109$  (IV) et 81 (V), ce dernier étant le plus abondant.

La fragmentation des cycles pontés est dirigée largement par des phénomènes de tension, et le seul ion possédant une stabilité de l'ordre de celle des ions des menthènes est celui du camphane (7). En général, les liaisons sont plus faibles autour d'un centre quaternaire, et plus le produit de rupture d'une liaison est favorable du point de vue stérique, plus cette rupture se fait facilement. Ainsi, le camphane peut se stabiliser uniquement par la perte du pont méthylé (à  $m/e = 95$ ), la perte d'éthylène (C-2(3)) laissant toujours un cyclopentane avec un centre quaternaire, donc instable. Par contre, l'exo- (8) et l'endo-isocamphane (9) (dont le premier est plus stable) perdent des fragments en  $C_2$  (VI),  $C_3$  (VII) et  $C_5$  (VIII).



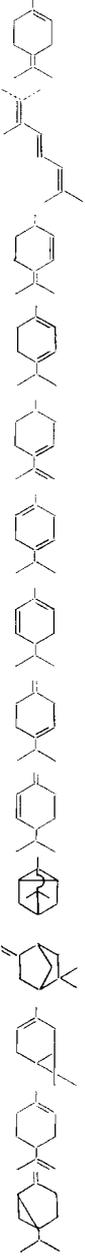
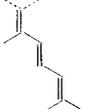
Le fenchane (10) présente le seul cas où la perte d'un fragment en  $C_3$  laisserait toujours un centre quaternaire défavorable, et ce fait explique qu'il perd de préférence un fragment en  $C_4$  (IX).



Nous arrivons maintenant aux terpènes naturels. Les substances que nous avons examinées sont réunies dans la table 3. Parmi celles-ci, les spectres de masse des corps suivants ont déjà été publiés: dipentène (25) [7], tricyclène (21),  $\alpha$ -pinène (31),  $\beta$ -pinène (30), camphène (29) [8] [9], et un détail dans les spectres de l'alloocimène (13) et du myrcène (32) a été mentionné [7]. Le carène-3 (23) a été cité une fois [9] mais à tort: la substance examinée n'était évidemment pas le carène, puisqu'elle présentait son plus important fragment à  $m/e = 121$ , ce qui, pour le carène, est peu probable, et un fragment à  $m/e = 75$ , ce qui est impossible. Tout récemment, après la conclusion du présent travail, les spectres de masse de l' $\alpha$ -pinène, du myrcène et d'un carène-3 qui contenait un cymène ont été publiés [3].

On reconnaît immédiatement qu'il existe des composés (ils figurent en tête de liste) qui constituent un groupe fournissant un ion moléculaire encore plus stabilisé que ce n'est le cas pour les menthènes. Il s'agit des: terpinolène (12), alloocimènes *trans-cis* (13a) et *trans-trans* (13b), isoterpinolène (14),  $\alpha$ -terpinène (15), menthadiène (16) et  $\gamma$ -terpinène (17). Dans toutes ces molécules, à part le  $\gamma$ -terpinène, on peut par rupture d'une liaison allylique arriver à un ion X qui ressemble à l'ion moléculaire de l'alloocimène – dans le cas du corps le plus stable (12), cette liaison est, d'ailleurs,

Tableau 3. Spectres de masse

Composé		$100 \cdot \frac{M^+}{\Sigma_{27}}$	Perte de: $100 \cdot \frac{(M-43)^+}{\Sigma_{27}}$	$m/e:$ 136	C <sub>1</sub>		C <sub>2</sub>		C <sub>3</sub>			
					121	119	107	105	95	94	93	92
12		11,49	15,1	74	100	5,5	17	21	—	9	97	9
13a (cis) 13b (trans)		9,10	4,7	41	100	6,5	6,5	38	1	4	21	3,5
14		8,93	13,7	48	100	4	19	18	4,5	8	75	8,5
15		8,86	16,1	45	100	18	10	15	—	7	82	10
16		7,90	8,9	46	39	1,5	50	7	5,5	17	54	5,5
17		7,84	23,7	33	28	18	6	8	—	9	100	19
18		6,80	37,8	18	5	1	—	2	—	8	100	22
19		5,89	27,4	21	11	1	5,5	9,5	1	10	100	8,5
20		5,55	33,6	17	5	—	2	1	—	14	100	7,5
21		5,22	27,9	19	24	1,5	5	9	3	11	100	19
22		4,85	9,3	33	43	1	23	5	12	39	63	6
23		4,82	26,1	18	19	4,5	6	9	1	10	100	20
24		4,26	12,4	18	16	1	14	3	5,5	17	51	14
25		3,90	32,4	12	4,5	—	1,5	1,5	—	11	100	9

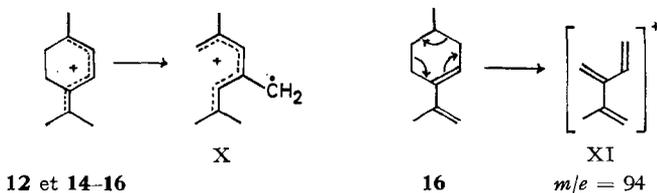
*des hydrocarbures C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>*

C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>					C <sub>5</sub>				C <sub>6</sub>			C <sub>7</sub>	
	81	80	79	78	77	69	68	67	65	55	53	51	43	41
37	2	6,5	37	5,5	31	—	2,5	11	8,5	9	14	8	20	28
25	3	3,5	29	4	20	—	4	5,5	6	7,5	9,5	6	10	20
29	8	5,5	33	5	24	—	1,5	7	7,5	8	9	7	16	21
32	2	5,5	23	9	26	—	—	3	7	5	6	6,5	14	14
19	8,5	10	100	4,5	20	1,5	14	10	6,5	13	11	7	6	20
32	3,5	6,5	17	4	27	—	1	2,5	6	3	5	5	21	14
31	—	2	5	3,5	22	1	—	—	4	1	2,5	3,5	8	2
27	2	6,5	27	5,5	27	7	1	4	5	4	6	5	7,5	18
24	—	8	17	4	26	5,5	5,5	4	4,5	1	4,5	2,5	6	13
18	2	8	19	7	16	—	2	7	4,5	6,5	6	4	8,5	18
16	26	80	100	13	27	10	3,5	10	6	9,5	12	7	6	34
26	4	17	22	4	23	—	2,5	6	4,5	5	7	4,5	13	16
9	8,5	8,5	19	2	10	5,5	100	42	4	5,5	16	3,5	2,5	16
25	1	8	19	4,5	28	10	—	2	4	2,5	5	3,5	6,5	19

Tableau 3

Composé		$100 \cdot \frac{M^+}{\Sigma_{27}^+}$	$100 \cdot \frac{(M-43)^+}{\Sigma_{27}^+}$	$m/e:$ 136	Perte de: C <sub>1</sub>		C <sub>2</sub>		C <sub>3</sub>			
					121	119	107	105	95	94	93	92
26		3,73	29,4	13	18	1	9,5	8	2	10	100	23
27		3,60	15,7	23	47	—	27	5,5	10	26	100	16
28		2,78	35,3	8	3	—	—	3,5	—	8	100	28
29		2,75	16,4	17	71	—	30	6	19	18	100	11
30		2,41	27,9	8,5	10	—	4	2	2	10	100	8
31		2,25	28,8	8	14	1	5	8	1	9,5	100	30
32		0,97	22,1	4,5	5,5	—	2,5	1,5	1	9,5	100	6,5

la seule allylique dans la molécule. Quand une autre possibilité existe, elle est toujours réalisée simultanément. Dans le cas du menthadiène 3,8 (**16**), par exemple, un



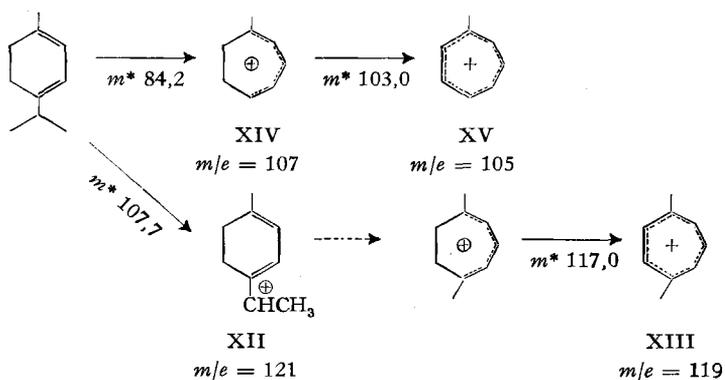
fragment XI, dû à une réaction rétro-DIELS-ALDER, est produit en proportion appréciable. Nous devons noter ici que les seuls stéréoisomères que nous avons rencontrés dans cette série et qui possèdent des spectres de masse pratiquement identiques sont les deux alloocimènes, (**13a**) et (**13b**). La fragmentation de X doit suivre, après recyclisation en un cyclopentane ou cyclohexane, comme nous l'avons décrit dans le cas du menthène-4(8); il n'est donc pas étonnant que l'importance du fragment à  $m/e = 121$  tende à augmenter avec la stabilité de l'ion moléculaire (exception faite toujours des cycles pontés où la tension du système joue un rôle plus grand, particulièrement dans le camphène (**29**) où une double liaison allylique s'ajoute à l'effet stérique). D'après nos observations sur le  $\beta$ - et le  $\gamma$ -terpinène (**19** et **17**), une double liaison en C-3, (4) n'est pas très importante pour stabiliser le fragment M-15.

(suite et fin)

C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>					C <sub>5</sub>				C <sub>6</sub>			C <sub>7</sub>	
	81	80	79	78	77	69	68	67	65	55	53	51	43	41
18	3	12	18	3	16	—	1	5	3,5	5,5	6,5	3,5	7	14
26	22	37	55	6,5	27	13	9	16	7,5	10	13	6,5	9	34
32	—	2	8,5	4,5	31	—	—	1	4	1,5	4	3,5	5	10
24	8	12	38	4,5	21	7,5	19	29	8	11	14	7	6	33
15	3	10	18	3	17	36	4	8	3,5	5,5	7	3	4,5	40
24	3,5	8,5	17	3,5	22	—	4	6,5	4	5	6,5	4	7,5	14
11	2	7	14	1,5	12	82	5	10	3	4	11	4	4	98

Voici maintenant quelques détails intéressants concernant des fragments autres que celui à  $m/e = 121$ .

Le fragment à  $m/e = 119$  a de l'importance seulement dans les cas de l' $\alpha$ - et du  $\gamma$ -terpinène (15 et 17). Il provient d'un des fragments à  $m/e = 121$  (XII) par aromatisation. Cet ion est donc identique à l'ion XIII, relevé comme le plus important dans le spectre du *p*-cymène<sup>4)</sup>.

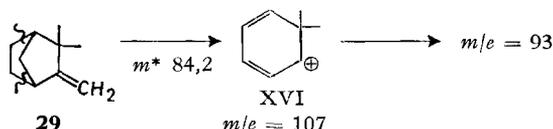


(il existe d'autres structures de cette masse)

<sup>4)</sup> Voir spectre de masse n° API 462.

Les fragments à  $m/e = 107$  et  $105$  représentent également une déshydrogénation dans le cas des terpinolènes (**12** et **14**) et de l' $\alpha$ -terpinène (**15**). Il doit y avoir une expansion du cycle pour la formation du fragment à  $m/e = 107$  (XIV), sinon la déshydrogénation (en XV) s'expliquerait difficilement.

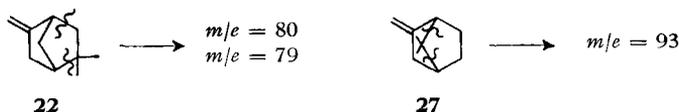
Il existe cinq cas où un fragment à  $m/e = 107$  est observé sans la déshydrogénation à  $m/e = 105$ , à savoir le menthadiène-3,8 (**16**), l' $\alpha$ - et le  $\beta$ -fenchène (**27** et **22**), le dipentène (**24**) et le camphène (**29**). Dès lors le fragment en question doit avoir soit une structure à chaîne ouverte soit une structure dans laquelle la déshydrogénation est impossible, tel XVI que l'on peut facilement imaginer comme formé à partir du camphène (**29**). FRIEDMAN & WOLF [8] ont déjà montré que le carbone du groupe méthylène est presque complètement retenu dans le fragment de masse 107 du camphène.



Le fragment à  $m/e = 93$ . La deuxième colonne du tableau 2 indique le pourcentage de l'ionisation totale de ce fragment. On remarque que les terpènes sont divisés en quatre groupes:

1) Ceux qui possèdent une chaîne isopropylique en position allyle par rapport à une double liaison ou sur un carbone tertiaire (**17**, **20**, **25**, **28**). Dans ces substances, seulement une faible liaison est à rompre pour donner le fragment à  $m/e = 93$ .

2) Ceux où le groupe isopropyle est soit attaché à une double liaison non conjuguée, soit fixé sur un système tendu dont la tension serait allégée par le départ, grâce à la scission de deux liaisons, de ce groupe isopropyle (**17**, **19**, **21**, **23**, **26**, **30**, **31**). L' $\alpha$ -fenchène (**27**) devrait aussi se placer ici, mais il nous semble que des réarrangements dans la série des fenchènes sont plus faciles qu'ailleurs. En tout cas, il est clair que l'importance relative des fragments à  $m/e = 93$  et à  $m/e = 80$  et  $79$  (perte de  $C_4$ ) est suffisante pour distinguer la série de l' $\alpha$ -fenchène de celle du  $\beta$ -fenchène:



3) Ceux où la scission d'une liaison cyclique est nécessaire pour engendrer une recyclisation par l'expulsion d'un fragment en  $C_3$  (voir la structure III dans un réarrangement du menthène-4(8)). A ce groupe appartiennent **12**, **14**, **15** et **32**, avec 13–20% de l'ionisation totale, sauf pour le myrcène (**32**) qui est déjà au stade de la première réaction.

4) Ceux où la perte de  $C_3$  doit s'accompagner d'un réarrangement profond de la molécule, et où le fragment à  $m/e = 93$  représente moins de 10% de l'ionisation totale (**13**, **16**, **22**; le dipentène **24** se trouve entre les groupes 3 et 4).

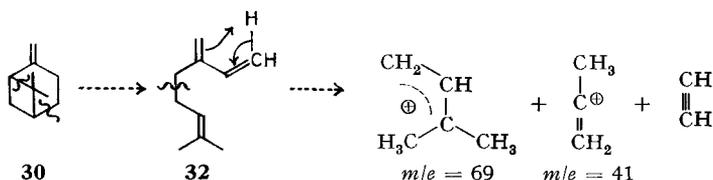
Le fragment à  $m/e = 92$  est particulièrement important quand la perte d'un fragment en  $C_3H_8$  est possible avec la production directe de toluène, sans réarrangement de double liaison, comme c'est le cas pour les  $\alpha$ -phellandrène (**18**) (mais non

$\beta$ - (20),  $\alpha$ -thuyène (28) (mais non sabinène (25)), carène-3 (23),  $\alpha$ -pinène (31) (mais non  $\beta$ - (30)) et tricyclène (21). La présence ici du cyclofenchène (26) témoigne de nouveau de l'augmentation de la facilité des réarrangements dans la série fenchénique. La position du  $\gamma$ -terpinène (17) est aussi un peu anormale ( $m/e = 92$  forme le 19% de  $m/e = 93$ ), mais la transposition intra-annulaire d'une double liaison est sans doute plus facile que la transposition, dans le cycle, d'une double liaison exocyclique.

*Le fragment à  $m/e = 91$  (tropylium).* Ce fragment, dans cette série entre 20–35% du fragment principal, est de plus faible importance dans le spectre du dipentène (24) et du myrcène (32), où la fragmentation préférée conduit à la scission de la molécule en deux parties presque égales, et qui ne possèdent pas les sept carbones nécessaires pour former l'ion tropylium.

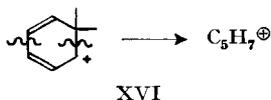
*Le fragment à  $m/e = 79$*  provient du fragment à  $m/e = 121$  dans le cas du terpino-lène (12) (pic métastable à 51,6), probablement par perte de propylène conduisant à un ion méthylcyclopentadiényle stable. Pour les molécules sans fragment stable au-dessus de  $m/e = 93$ , le fragment à  $m/e = 79$  provient de ce dernier (pic métastable à 67,1), et, puisque scission et recyclisation sont nécessaires pour sa formation, il est plus important dans les cas où l'ion à  $m/e = 93$  possède toujours une liaison allylique faible, par exemple dans les cas du  $\beta$ -phellandrène (20) (mais non  $\alpha$ - (18)) et du sabinène (25) (mais non de l' $\alpha$ -thuyène (28)).

*Le fragment à  $m/e = 69$*  est caractéristique du myrcène (32), le seul autre cas important de ce fragment étant le  $\beta$ -pinène (30) qui subit évidemment un réarrangement dans une certaine mesure en 32:



*Le fragment à  $m/e = 68$*  est l'ion d'isoprène déjà connu dans le spectre de masse du dipentène (24), et visible aussi dans ceux du camphène (29) et du menthadiène-3,8 (16)<sup>5)</sup>.

*Le fragment à  $m/e = 67$*  provient, du moins partiellement dans le cas du dipentène, d'un transfert d'hydrogène pendant la réaction rétro-DIELS-ALDER, mais quand il existe un fragment à  $m/e = 107$  qui n'est pas déshydrogéné en  $m/e = 105$  (voir ci-dessus) on retrouve toujours un fragment à  $m/e = 67$  (il s'agit de 16, 22, 27, 29):



Terminons par un exemple de l'utilisation des spectres de masse dans un problème de synthèse. La déshydrohalogénéation du mélange des chlorures de fenchyle (fenchol

<sup>5)</sup> L'intensité de ce fragment dans le spectre de l' $\alpha$ -fenchène (27) laisserait supposer la présence d'une trace de camphène (29) dans notre produit ( $\alpha$ -fenchène et camphène ne se séparent pas sur la plupart des colonnes utilisées en chromatographie en phase gazeuse).

+  $\text{PCl}_5$ ) au moyen de quinoléine a été décrite par BERTRAM & HELLE [10]. Le mélange des fenchènes ainsi obtenu fut séparé par chromatographie en phase gazeuse en cyclo-,  $\alpha$ -,  $\beta$ -fenchène, et en un autre composant que nous n'avons pas pu identifier tout de suite. Dans son spectre de masse (v. figure) l'intensité du fragment à  $m/e = 80$  laissait

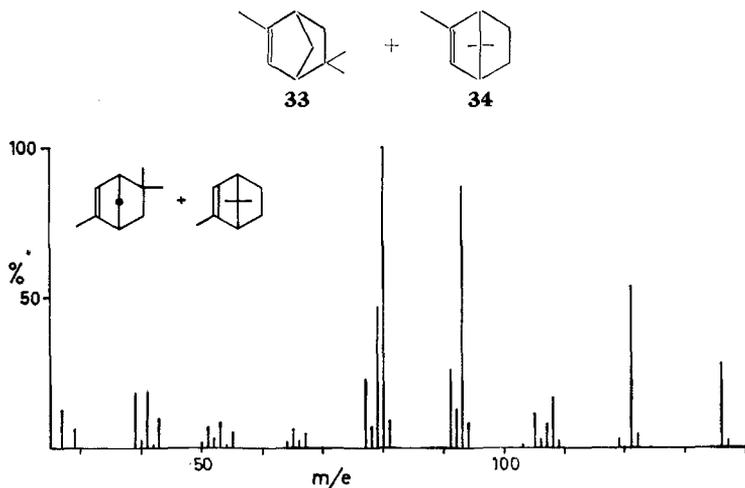
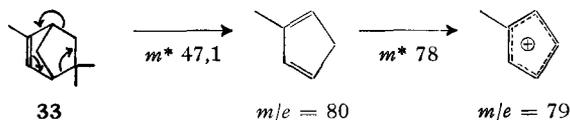


Fig. 1

supposer la présence du squelette  $\beta$ -fenchanique:



D'autre part, la présence du fragment à  $m/e = 93$  parle en faveur de la présence du squelette  $\alpha$ -fenchanique. Nous avons donc pensé qu'on était en présence d'un mélange de  $\gamma$ -fenchène (**33**) et du  $\zeta$ -fenchène (**34**), et c'est avec satisfaction que nous avons appris du Professeur WALTER HÜCKEL que le spectre IR. de cette substance correspondait bien à un mélange des deux fenchènes  $\gamma$ - et  $\zeta$ -. (Il ne nous est pas encore possible de dire dans quelle proportion [11].)

*Ajouté à la correction:* Les spectres de masse de plusieurs terpènes en  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  ont été récemment mesurés avec un spectromètre de masse accouplé directement à un chromatographe en phase gazeuse [21]. Cependant ces spectres ne sont pas strictement comparables aux nôtres, puisque l'énergie faible des électrons de bombardement (20 eV au lieu de 70 eV dans notre cas) engendre une proportion plus faible des fragments légers. D'autre part, la pression relativement élevée dans la source doit favoriser des réactions de collision et de réarrangement. Ainsi, le fragment à  $m/e = 80$  est dans nos spectres généralement insignifiant, et là où il apparaît, il est caractéristique de certaines structures (voir tableau 3).

Nous voudrions remercier ici nos collègues, MM. E. DEMOLE (qui nous a fourni des échantillons des substances **7-11**), G. OHLOFF et K. H. SCHULTE-ELTE (substances **2** et **16**), et E. PALLUY (substances **13a** et **13b**). Nous remercions le Professeur W. HÜCKEL (Université, Tübingen) de la

comparaison des spectres IR. de nos fenchènes avec ceux d'échantillons authentiques, ainsi que d'une correspondance intéressante. Finalement, nous tenons à remercier notre directeur de recherche, le Dr MAX STOLL, ainsi que la maison FIRMENICH, d'avoir encouragé et facilité l'exécution de ce travail.

**Partie expérimentale.** Les spectres de masse et IR ont été mesurés sur des appareils décrits dans notre première communication [12]. Toute substance mentionnée est purifiée par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne de Carbowax et une d'huile de silicone, dans un appareil de E. PALLUY (Type 59T commercialisé par la Maison PYROR, S.A., Genève).

Les menthanes, le menthène-1 (1) et le menthène-3 (3) furent préparés par hydrogénation de l'ascaridole<sup>3</sup>). Une réduction d' $\alpha$ -terpinène (15) dans l'alcool avec du sodium dans l'ammoniaque liquide a fourni le menthène-3 en bon rendement. Le menthène-1 fut aussi préparé par hydrogénation catalytique de limonène [13].

Les *cis*- et *trans*-menthènes-8 (4 et 6) ont été préparés selon une méthode que nous avons décrite [14].

Le menthène-4 (8) (5) fut obtenu par la réaction de WOLFF-KISHNER sur la pulégone [15].

Les alloocimènes (13a et 13b), préparés par E. PALLUY, furent séparés par chromatographie en phase gazeuse sur Carbowax [2].

Le menthadiène-3,8 (16) fut préparé par distillation du pulégol (obtenu de la pulégone avec le NaBH<sub>4</sub> dans l'éthanol) avec le borate d'éthyle, et comparé avec un échantillon authentique [16].

Les terpinolène (12), isoterpinolène (14),  $\alpha$ -terpinène (15),  $\gamma$ -terpinène (17) furent préparés par isomérisation de limonène [4] et purifiés par chromatographie en phase gazeuse.

Le sabinène fut obtenu par distillation de l'huile de savin [17].

Les  $\beta$ -terpinène et  $\beta$ -phèllandrène furent obtenus par la pyrolyse de sabinène dans un tube en cuivre à 600° [18]. Un peu de toluène est aussi formé dans ces conditions.

Le tricyclène (21) fut isolé d'un échantillon commercial de camphène par chromatographie en phase gazeuse.

Le carène-3 fut isolé par distillation de la térébenthine de *Pinus longifolia* [19].

L' $\alpha$ -thuyène a été obtenu par réduction, selon BRCH, de sabinol ou d'acétate de sabinyle [20] tirés de l'huile de savin [17]. Cette réaction livre aussi environ 10% de sabinène.

Les fenchènes furent obtenus par la méthode de BERTRAM & HELLE [10]. Toutes les autres substances furent soit données par nos collègues (voir ci-dessus), soit achetées dans le commerce.

#### SUMMARY

The mass spectra of *cis*- and *trans*-p-menthane, 5 menthenes, 5 saturated bicyclic hydrocarbons C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>, and 22 terpenes C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> have been measured. Only the spectra of *cis*- and *trans*-alloocimène were indistinguishable from one another; all the other substances gave specific fragmentation patterns that can be used in their identification.

FIRMENICH & CIE,

Laboratoires de Recherches, Genève

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] 2<sup>e</sup> communication: B. WILLHALM, A. F. THOMAS & F. GAUTSCHI, *Tétrahedron*, sous presse.
- [2] Voir par exemple M. H. KLOWEN & R. TER HEIDE, *J. Chromatog.* 7, 297 (1962); E. VON RUDLOFF, *Tappi* 45 [3], 181 (1962), et de nombreuses communications du même auteur dans le *Canad. J. Chemistry* de ces dernières années.
- [3] J. ANDERSON, R. BOSVIK & E. VON SYDOW, *J. Sci. Food Agric.* 14, 834 (1963).
- [4] Voir par exemple G. L. K. HUNTER & W. B. BROGDEN, *J. org. Chemistry* 28, 1679 (1963).
- [5] A. F. THOMAS, résultats non publiés.
- [6] O. WALLACH, *Liebigs Ann. Chem.* 392, 59 (1912).
- [7] K. BIEMANN, *Mass Spectrometry*, McGraw-Hill, New York 1962.
- [8] L. FRIEDMAN & A. P. WOLF, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 2424 (1958).
- [9] T. GILCHRIST & R. I. REED, *Experientia* 16, 134 (1960).
- [10] J. BERTRAM & J. HELLE, *J. prakt. Chem.* 67, 293 (1900).

- [11] Voir par exemple E. PULKKINEN, *Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia, Sara A. II.* 74, 14 (1956); W. HUECKEL & J. SCHEEL, *Liebigs Ann. Chem.* 664, 19 (1963); W. HUECKEL & D. VOLKMANN, *ibid.* 664, 31 (1963).
- [12] B. WILLHALM, A. F. THOMAS, M. STOLL & E. G. E. HAWKINS, *Helv.* 46, 2098 (1963).
- [13] W. F. NEWHALL, *J. org. Chemistry* 23, 1274 (1958); H. PINES & H. E. ESCHINAZI, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 1179 (1956).
- [14] A. F. THOMAS & M. STOLL, *Helv.* 47, 412 (1964).
- [15] F. W. SEMMLER & J. FELDSTEIN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 47, 386 (1914).
- [16] G. OHLOFF, H. FARNOW, W. PHILIPP & G. SCHADE, *Liebigs Ann. Chem.* 625, 206 (1959).
- [17] Voir par exemple A. B. BOOTH, *Amer. Perfumer, March 1957*, p. 45.
- [18] B. MITZNER & E. T. THEIMER, *J. org. Chemistry* 27, 3359 (1962).
- [19] J. SIMONSEN, *J. chem. Soc.* 117, 570 (1920).
- [20] A. J. BIRCH, *J. chem. Soc.* 1945, 811.
- [21] R. RYHAGE & E. VON SYDOW, *Acta chem. scand.* 17, 2025 (1963).

---

## 57. Über die Teilchengrößenabhängigkeit der Lichtabsorption in heterogenen Systemen.

### I. Theoretische Betrachtungen

von B. Felder

(4. I. 64)

#### Einleitung

Heterogene Systeme unterscheiden sich im allgemeinen von echten Lösungen durch ihr Lichtstreuvermögen, welches einerseits von der Teilchengröße und der Wellenlänge und andererseits vom Brechungsindex des Dispersionsmediums und demjenigen der Teilchen bestimmt wird. Aus entsprechenden Untersuchungen sowohl experimenteller als auch theoretischer Natur [1] [2] [3]<sup>1)</sup> geht weiterhin hervor, dass sich derartige Systeme auch noch durch eine ausgesprochene Teilchengrößenabhängigkeit der Lichtabsorption auszeichnen, die insbesondere im Bereich starker Absorptionsbanden gut zu beobachten ist.

Den Zusammenhang zwischen Absorption und Streuung liefern die Theorien von KUBELKA [4] und DUNTLEY [5], in welchen das Remissions- und Transmissionsvermögen als Funktion der Streu- und Absorptionskoeffizienten beschrieben wird. Insbesondere die Gleichungen von KUBELKA finden auf dem Gebiet der pigmentierten Filme und Anstrichschichten häufige Verwendung. Die Kenntnis der Teilchengrößenabhängigkeit der Absorption und Streuung würde es somit ermöglichen, Transmission und Remission, und damit wichtige optische Eigenschaften derartiger Systeme, als Funktion der Korngrößenverteilung im Rahmen dieser Theorien zu diskutieren.

In der vorliegenden Arbeit wird die Teilchengrößenabhängigkeit der Lichtabsorption zunächst für den Fall vernachlässigbarer Lichtstreuung untersucht. Dass diese Betrachtungsweise durchaus sinnvoll ist, geht einerseits aus eigenen, an Dispersionen fein verteilter Farbstoffe durchgeführten Messungen hervor, welche zeigten, dass im Falle von Teilchen in der Größenordnung von 0,01–0,3  $\mu$  der Anteil der Rückwärts-

---

<sup>1)</sup> Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 497.