

## CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SPECTRES DE MASSE DE DIMÉTHYLCARBINOLS SYNTHÉTIQUES ET NATURELS

J. HANUISE\*, J. P. PUTTEMANS† et R. R. SMOLDERS\*‡

Institut des Industries de Fermentation—Institut Meurice Chemie  
1 avenue Emile Gryson, Bruxelles 7, Belgique

(Received in France 27 September 1968; Received in the UK for publication 25 November 1968)

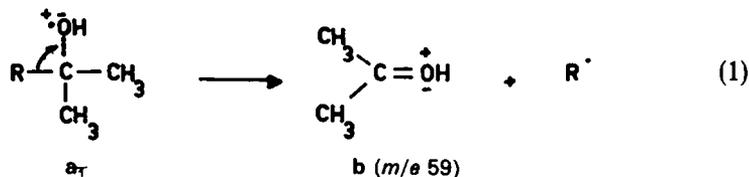
**Résumé**—Une série de diméthylcarbinols naturels et synthétiques, tant cycloaliphatiques qu'aromatiques, a fait l'objet d'une étude par spectrométrie de masse.

Les caractéristiques alcooliques des spectres de masse de ces substances, liées à la rétention de la charge sur l'oxygène, s'expliquent par des considérations énergétiques telles que les potentiels d'ionisation des radicaux hydroxylés. On tente d'estimer ces grandeurs par comparaison aux potentiels d'apparition des ions hydrocarbonés et par confrontation des potentiels d'apparition des ions hydroxylés entre eux, ces cations étant issus d'un même alcool ou d'alcools différents.

Des alcools insaturés déjà complexes présentent des fragmentations typiques conduisant à des pics alcooliques particuliers.

### INTRODUCTION

LORS de la fragmentation sous l'impact électronique, d'alcools du type  $\text{RC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ , on observe, en série aliphatique, que l'ion radicalaire initial  $\text{a}_1$  élimine le substituant le plus volumineux avec formation (rupture  $\alpha$ ) d'un ion stable  $\text{b}$  à  $m/e$  59 en grande abondance. §



Dans tous les exemples de tels carbinols décrits par Friedel, Shultz et Sharkey<sup>2</sup> ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{iso-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_4\text{H}_9, (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}, \text{n-C}_5\text{H}_{11}, (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ), l'ion à  $m/e$  59 est le pic de base du spectre de masse (relevé à 70 eV).

\* Service de Chimie Organique Générale et Analytique.

† Laboratoire de Spectrométrie de Masse.

‡ Auteur auquel doit être adressée la correspondance.

§ Le symbolisme utilisé est celui préconisé en la préface de la référence 1.

En envisageant des édifices du type **a** plus complexes où R est notamment cyclique, nous essaierons de définir les limites d'application de cette règle. Cette mise au point nous permettra de disposer d'un outil de prospection structurale, dans la chimie des terpénoïdes en particulier. C'est dans cet esprit d'investigation que fut entrepris le présent mémoire.

D'une manière générale, une fragmentation sera préférentielle, sous l'impact électronique, si elle est peu énergétique, c'est-à-dire si elle donne naissance à un ion dont le potentiel d'apparition A est le plus bas (règle de Stevenson<sup>3</sup>). Lors de la rupture homolytique (avec arrachement d'un électron) d'un lien donné, il existe évidemment deux voies de fragmentation 2 et 3 :



avec

$$A(R_1) = D(R_1-R_2) + R(R_1^-) + K$$

et

$$A(R_2) = D(R_1-R_2) + I(R_2^-) + K'$$

où D représente l'énergie de liaison, I(R) le potentiel d'ionisation du radical R ; K et K' symbolisent toute forme d'énergie d'excès (vibrationnelle, électronique ou cinétique) des fragments neutres et ionisés. Si l'on admet l'approximation habituelle consistant à négliger K et K', les valeurs de I suffiront pour déterminer la voie préférentielle de décomposition. Quant à l'abondance d'un ion, elle dépendra exclusivement de considérations cinétiques.

Dans le cas particulier des alcools, la formation privilégiée d'ions oxonium (spectres à caractéristiques alcooliques) ou carbonium (spectres du type hydrocarbure) dépendra des potentiels d'ionisation des radicaux correspondants.

#### *Du potentiel d'ionisation des radicaux libres hydroxylés*

Les potentiels d'ionisation d'un grand nombre de radicaux libres sont connus expérimentalement<sup>4-6</sup> mais aucune table ne mentionne celui d'un quelconque radical hydroxylé.

L'absence de données expérimentales rend difficile l'évaluation théorique des potentiels précités puisque la plupart des raisonnements sont de nature semi-empirique<sup>6-8</sup> ou procèdent par des méthodes de groupe<sup>9</sup> et se sont limitées, par la force des choses, aux radicaux hydrocarbonés.

Le problème envisagé nous a semblé soluble, au mieux, par la méthode des orbitales équivalentes de Hall<sup>10</sup> et Franklin<sup>7</sup> déjà éprouvée par Lossing et Desousa<sup>11</sup> chez les radicaux hydrocarbonés.

Pour toute classe de radicaux hétéroatomiques dont un carbone est porteur de l'électron célibataire, outre les quatre paramètres nécessaires à la connaissance des potentiels d'ionisation\* des radicaux hydrocarbonés saturés, il faudra deux nouveaux paramètres, l'un *n* attaché à la partie hétéroélémentaire, l'autre *m* caractérisant les interactions de cette dernière avec la première unité voisine : le premier terme (*n*)

\* Les potentiels d'ionisation utilisés dans ce paragraphe sont tirés de la réf. 4.

sera fourni par le potentiel d'ionisation de l'hydrure correspondant au substituant hétéroatomique, soit  $I(\text{H}_2\text{O}) = 12.59$  eV dans le cas qui nous occupe; le second s'obtiendra en résolvant un déterminant grâce à la connaissance du potentiel d'ionisation d'un membre de la série homologue envisagée. Ce membre sera précisément le radical  $\text{CH}_2\text{OH}$  et le déterminant y afférent aura la forme 4:

$$\begin{vmatrix} j - G & m \\ m & n - G \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

où  $G$  représente le potentiel d'ionisation du radical  $\text{CH}_2\text{OH}$ .

D'après les mesures effectuées par Cuming et Bleakney,<sup>12</sup> le potentiel d'apparition de l'ion  $\text{CH}_2\text{OH}^+$ , produit à partir de l'alcool méthylique, est de  $11.8 \pm 0.1$  eV. En tenant compte que l'énergie de liaison  $D(\text{H}-\text{CH}_2\text{OH})$  vaut<sup>13</sup> 90 kcal/mole, on peut déduire une limite supérieure du potentiel d'ionisation du radical  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ :

$$A(\text{CH}_2\text{OH}) = 11.8 \text{ eV} = I(\text{CH}_2\text{OH}) + D(\text{H}-\text{CH}_2\text{OH})$$

ou encore,  $I = 7.90$  eV (\*).

En accord avec cette estimation, on déduit un potentiel d'ionisation de 7.82 eV d'après les valeurs des enthalpies de formation de l'ion (171 kcal/mole admis par Franklin<sup>14</sup>) et du radical (-9 kcal/mole mesuré par D'or et Collin<sup>15</sup>).

A ce stade nous sommes en mesure d'évaluer les potentiels d'ionisation des radicaux  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  et  $\text{CHOHCH}_3$ . Le déterminant 5, relatif au radical  $\text{CH}_3-\text{CHOH}$  et précisé par les valeurs numériques, en eV, des différents paramètres,  $i = I(\text{CH}_4) = 13.04$ ,  $j = I(\text{CH}_3) = 9.95$ ,  $n = I(\text{H}_2\text{O}) = 12.59$ ,  $l = 2.30$  et  $m = 3.20$ , conduit à une équation séculaire dont la racine la plus basse, 7.25 eV, fixe le potentiel d'ionisation du radical concerné.

$$\begin{vmatrix} i - E & l & \cdot \\ l & j - E & m \\ \cdot & m & n - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

Le déterminant propre au radical  $(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ , quant à lui, aura la forme 6 et la racine minimum de son équation séculaire se chiffre à 6.65 eV.

$$\begin{vmatrix} i - E & l & \cdot & \cdot \\ l & j - E & m & l \\ \cdot & m & n - E & \cdot \\ \cdot & l & \cdot & i - E \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

Nous avons évidemment tenté de contrôler expérimentalement ces valeurs en opérant par voie dissociative et en faisant appel à la méthode dite de la différence extrapolée.<sup>16</sup>

\* Une détermination récente réalisée par voie non dissociative à partir du nitrate  $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{ONO}_2$  et due à I. P. Fisher et E. Henderson, *Trans. Faraday Soc.* 63, 1342 (1967), est en accord avec notre valeur. En effet, selon ces auteurs,  $I(\text{CH}_2\text{OH}) \leq 8.14 \pm 0.15$  eV.

Pour la détermination du potentiel d'ionisation du radical  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}(\underline{\text{X}})$ , nous avons examiné plus particulièrement trois alcools  $\text{R}-\text{X}$ , le tertioamyldiméthylcarbinol d'une part, les alcools isopropylique et tertiobutylique d'autre part, tout en réunissant les données thermodynamiques relatives tant aux molécules elles-mêmes qu'aux radicaux hydroxylés, en vue d'en déduire les énergies de liaison. Pour le premier alcool cité, le groupement tertioamylique étant pris en référence, on ne doit pas tenir compte de l'énergie de liaison  $\text{D}(\text{R}-\text{X})$ . En négligeant, valablement à notre avis, les termes d'énergie cinétique et d'excitation qui n'apparaissent que sous forme d'une différence, on peut égaler différence de potentiels d'apparition et différence de potentiels d'ionisation.

Voici, plus précisément, les valeurs des données thermodynamiques<sup>13,15,17</sup> (en kcal/mole):

Alcool isopropylique:	$\Delta\text{H}_f^\circ = -65.2$
Alcool tertiobutylique:	$\Delta\text{H}_f^\circ = -74.7$
Radical $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ :	$\Delta\text{H}_f^\circ = -27$
Radical $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{OH}$ :	$\Delta\text{H}_f^\circ = -16$

Energies de liaison.

Alcool isopropylique:	
$\text{D}(\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH})$ :	90.3
$\text{D}(\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH})$ :	81.7
$\text{D}(\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ :	92.2
Alcool tertiobutylique:	
$\text{D}(\text{CH}_3-\text{COH}(\text{CH}_3)_2)$ :	80.2
$\text{D}(\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ :	90.7

A partir du 2,3,3-triméthylpentan-2-ol, nous avons obtenu, en étudiant les fragments  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  de masse 59 et  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$  (tertioamyle) de masse 71:

$$A(71) - A(59) = I(71) - I(59) = 0.20 \pm 0.1 \text{ eV}$$

d'où,  $I(59) = 6.90 \pm 0.2 \text{ eV}$ .

En outre, au vu des différences des potentiels d'apparition des fragments tertio-butyle ( $m/e$  57) et diméthylcarbinol ( $\underline{\text{X}}$ ;  $m/e$  59), engendrés tous deux par le tertio-butanol et en sachant que  $I(57)$  vaut<sup>5</sup>  $7.42 \pm 0.05 \text{ eV}$ , il vient:

$$\begin{aligned} A(57) - A(59) &= I(57) - I(59) + \text{D}(\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3) - \text{D}(\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}) \\ &= 0.75 \pm 0.1 \text{ eV} \end{aligned}$$

d'où,  $I(59) = 7.10 \pm 0.15 \text{ eV}$ .

D'autre part, en comparant les potentiels d'apparition des fragments  $\text{HC}(\text{CH}_3)\text{OH}$  de masse 45 provenant de l'alcool isopropylique, et  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  de masse 57, provenant de l'alcool tertiobutylique, on peut écrire:

$$\begin{aligned} A(57) - A(45) &= I(57) - I(45) + \text{D}(\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3) - \text{D}(\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}) \\ &= 0.45 \pm 0.1 \end{aligned}$$

d'où,  $I(45) = 7.37 \pm 0.15 \text{ eV}$ .

Enfin, du fait des potentiels d'apparition des ions  $C(CH_3)_2OH$  de masse 59 et  $C(CH_3)HOH$  de masse 45, provenant tous deux de l'alcool isopropylique, on a également :

$$A(45) - A(59) = I(45) - I(59) + D(CH_3-CH(CH_3)OH) - D(H-C(CH_3)_2OH) \\ = 0.25 \pm 0.1 \text{ eV}$$

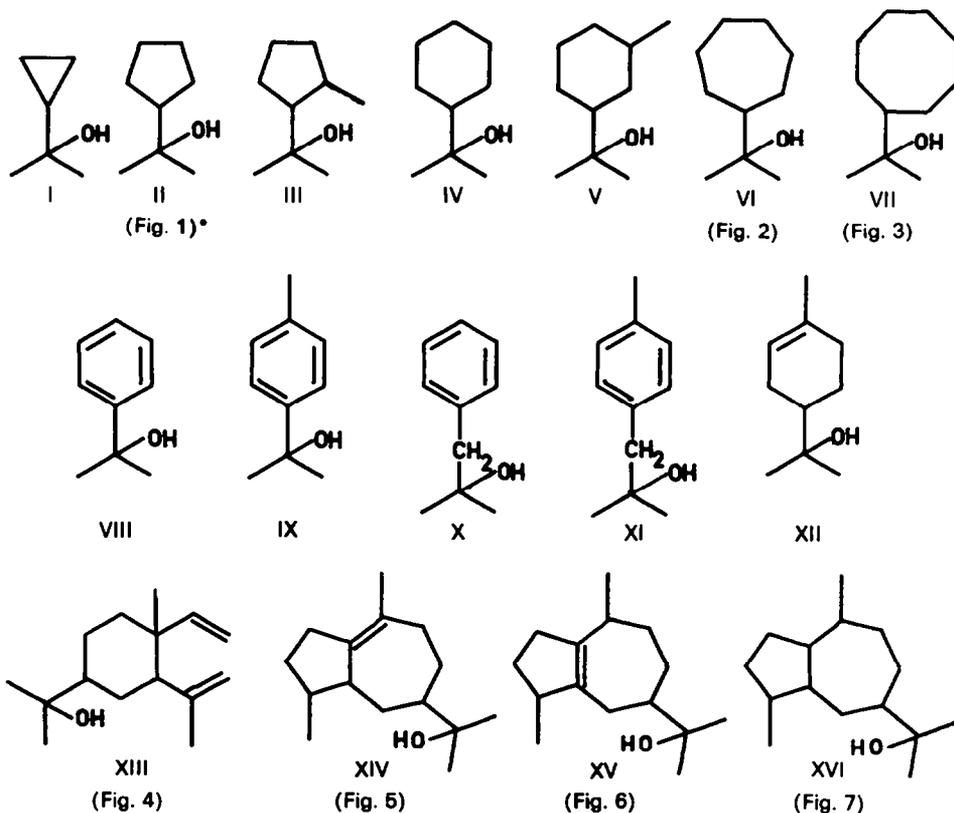
d'où,  $I(59) = 6.75 \pm 0.25 \text{ eV}$ .

Il semble donc que, par recoupement des résultats, on puisse situer le potentiel d'ionisation du radical  $C(CH_3)_2OH$  autour de 6.95 eV et celui du radical  $CH(CH_3)OH$  autour de 7.40 eV.

Cette estimation est d'ailleurs corroborée par le spectre de masse<sup>2</sup> du 3,3-diméthylbutan-2-ol où l'abondance des ions carbonium à  $m/e$  57 et oxonium à  $m/e$  45 est à peu près identique, les voies de rupture étant énergétiquement voisines.

### Des diméthylcyclanylcarbinols

Nous relatons présentement nos observations relatives aux alcools du type a où R est cyclanique, cyclénique ou aromatique. En fait, nous avons relevé les spectres de masse de neuf corps synthétiques (de I à VII, IX et X) et de quatre substances d'origine terpénique (XIII à XVI).



\* Les figures renvoient aux spectres de masse insérés hors texte.

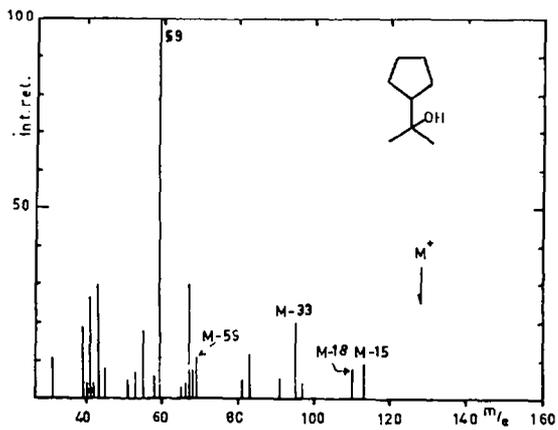


FIG. 1

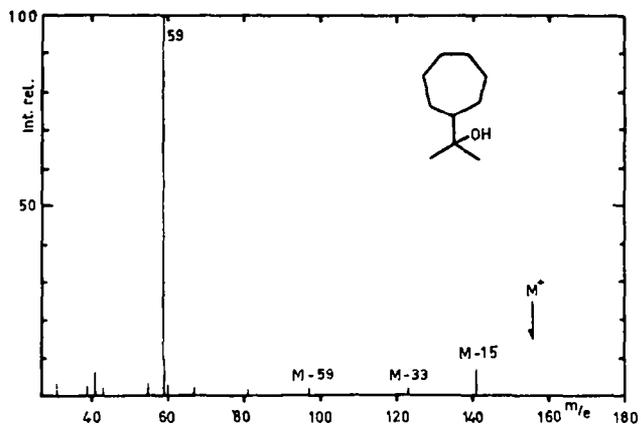


FIG. 2

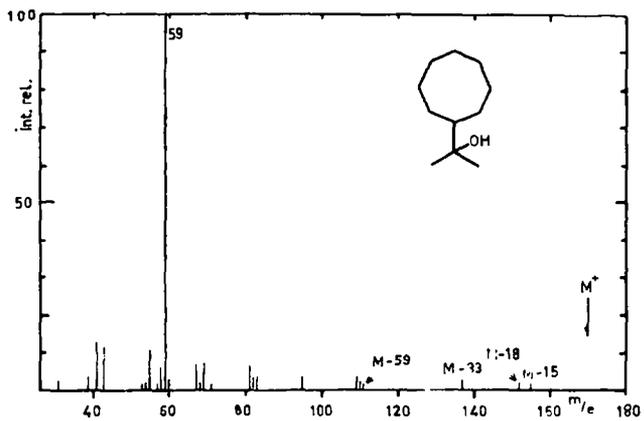


FIG. 3

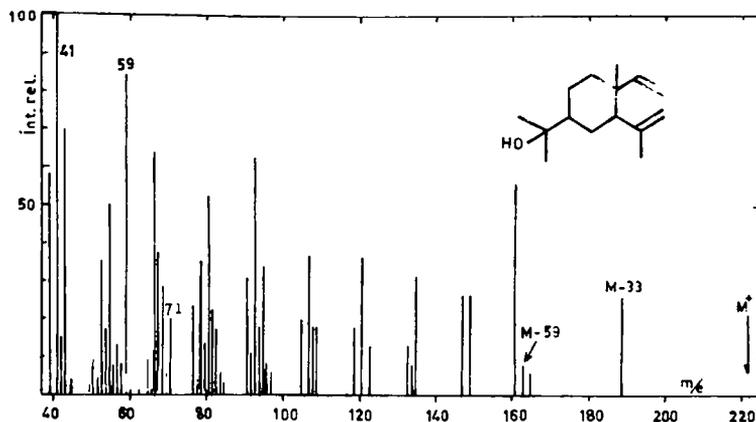


FIG. 4

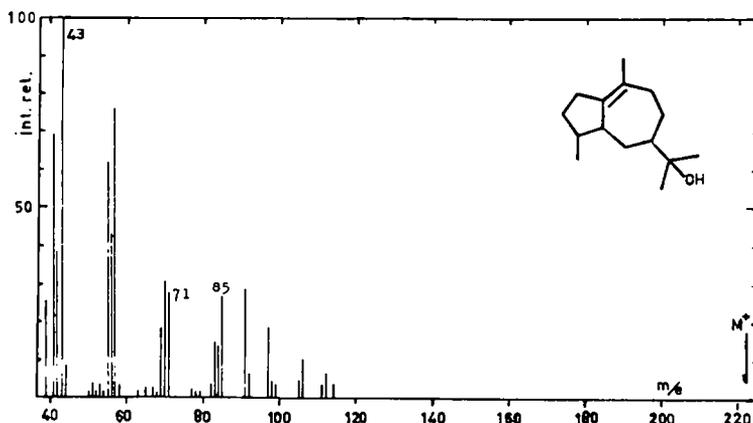


FIG. 5

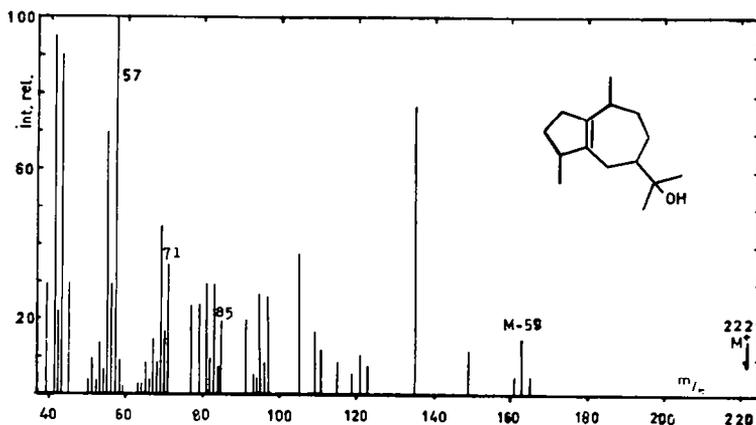


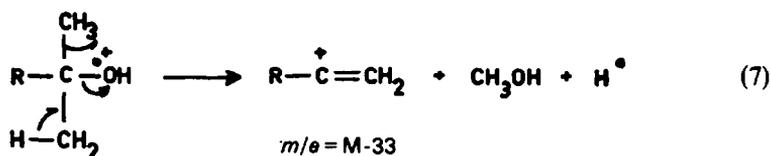
FIG. 6

Parmi les ruptures associées directement à la présence de la chaîne hydroxypropanique, quatre d'entre elles semblent suffisamment fréquentes que pour pouvoir être exploitées du point de vue analytique: la perte d'un méthyle, l'élimination d'eau, le départ d'un fragment neutre de masse 33, la scission de la chaîne hydroxypropanique.

L'ion de masse M-15 est presque toujours présent. Il est dominant lorsque le groupe hydroxyle est en position hyperconjuguée du type benzylique (VIII, IX) ou pseudo-allylique (I).

L'élimination d'eau semble résulter, dans nos exemples, du bombardement électronique, plutôt que de l'élimination thermique préalable à l'ionisation, puisque des conditions expérimentales favorisant les dégradations thermiques accroissent l'intensité des pics alcooliques, notamment celui à  $m/e$  59 (voir partie expérimentale).

L'apparition du cation M-33 aurait lieu selon (7) ou par perte successive de  $\text{CH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . L'ion poursuit sa fragmentation et peuple le spectre de pics caractéristiques des cyclènes (8).

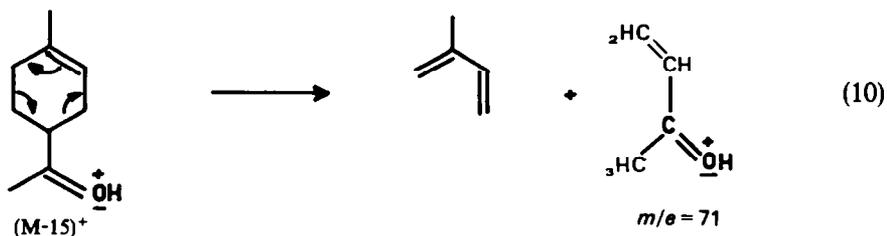
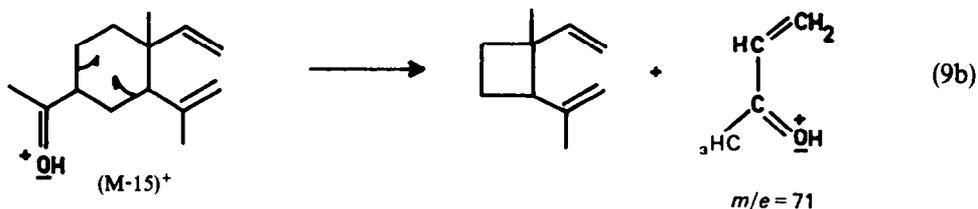
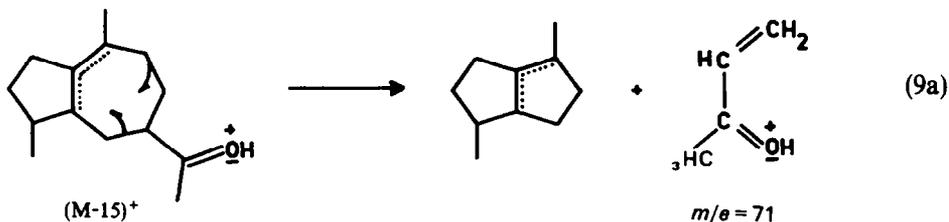


L'ion de masse M-59, présent dans tous les spectres, se manifeste par un pic d'importance secondaire. Notons que la fragmentation correspondante se particularise, chez les alcools du type benzyldiméthylcarbinol, par un réarrangement concomitant menant à l'ion M-58 (pic de base). Ce type de réarrangement a déjà été étudié dans le cas des alcoylbenzènes dont la chaîne latérale renferme plus de deux atomes de carbone.<sup>1,20</sup> C'est ainsi que l'on justifie les pics à  $m/e$  92 et 106 dont les spectres de masse de X et XI sont pourvus.

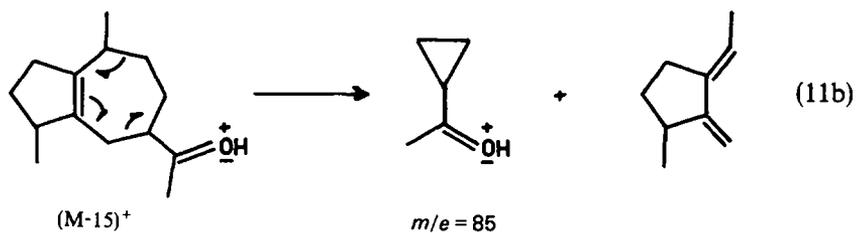
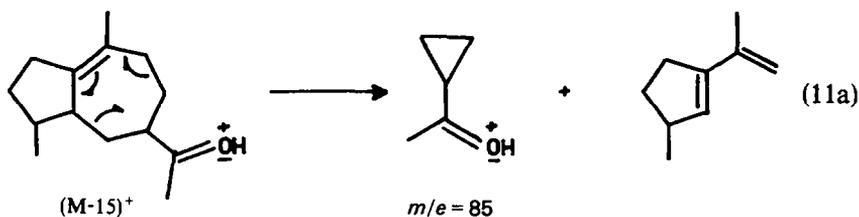
La rétention de la charge sur le fragment oxygéné conduit à l'ion de masse 59 dont l'abondance, observée chez nos alcools saturés, s'explique par la position privilégiée, dans l'échelle des potentiels d'ionisation,<sup>5</sup> du radical correspondant ainsi que l'explique notre valeur expérimentale précédemment admise. En fait, l'ion 59 constitue, en série cyclanique comme en série aliphatique, le pic de base à deux exceptions près, le dihydrobulnésol XVI et le diméthylcyclopropylcarbinol I. En effet, chez le composé XVI, le pic à  $m/e$  59 (Fig. 7), bien qu'étant le second en importance, n'a qu'une intensité relative de 13%. En outre, il ne contribue au spectre de I qu'à raison de 25% du pic de base. Ces deux particularités se justifient, à nos yeux, par la primauté de la rupture suggérée par la dégradation 13 dans le premier cas (voir plus loin) et par le caractère pseudo-vinyle du lien à rompre dans le second cas.

En série aromatique, bien que toujours présent, l'ion concerné n'est important que lorsque sa formation résulte de la rupture d'un lien carbone-carbone benzylique (cf X et XI).

En série insaturée, l'ionisation d'un centre à électrons pi étant un processus énergétiquement proche de l'extraction d'un électron du doublet non liant de l'oxygène, il peut y avoir rétention de la charge sur le cycle et formation de fragments typiques des cyclènes (rétro-Diels), ou encore, la double soudure peut tout simplement induire des pics alcooliques particuliers. Par exemple, on remarquera que les spectres du gaïol (Fig. 6), du bulnésol (Fig. 5), de l'éléamol (Fig. 4) et de l' $\alpha$ -terpinéol relèvent la présence d'un ion oxonium à la masse 71 justifiable, à partir de l'ion de masse M-15, par la contraction cyclique 9 puisque la rupture semble se produire chaque fois qu'un lien carbone-carbone,  $\gamma$  vis-à-vis de l'hydroxyle, est allylique. On notera cependant que, pour l' $\alpha$ -terpinéol, l'ion précité pourrait aussi apparaître comme l'une des résultantes possibles de l'ouverture du cycle par le rétro-Diels 10.



Bulnésol et gaïol (Figs. 5 et 6), pour leur part, produisent tous deux un ion alcoolique à  $m/e$  85 qu'expliquerait la fragmentation 11 mettant en jeu les deux liens carbone-carbone allyliques du cycle porteur du substituant hydroxylé.



En conclusion, la présence d'une double liaison dans le cycle porteur du groupement isopropylol a une incidence tantôt bénéfique, tantôt inhibitrice, sur la formation de l'ion 59. Chez le gaiol et le bulnésol, ce cation est complètement absent alors que chez l' $\alpha$ -terpinéol il constitue le pic dominant du spectre.

Compte tenu du caractère allylique des liaisons en  $\alpha$ ,  $\beta$  de l'anneau cyclopropanique, le spectre de masse du diméthylcyclopropylcarbinol présentera quelques pics particuliers en plus de ceux à 85 (M-15), 67 (M-33), 59 et 41 (M-59). L'élimination d'éthylène aux dépens de l'ion moléculaire ainsi que des cations M-15 et M-33 conduit aux

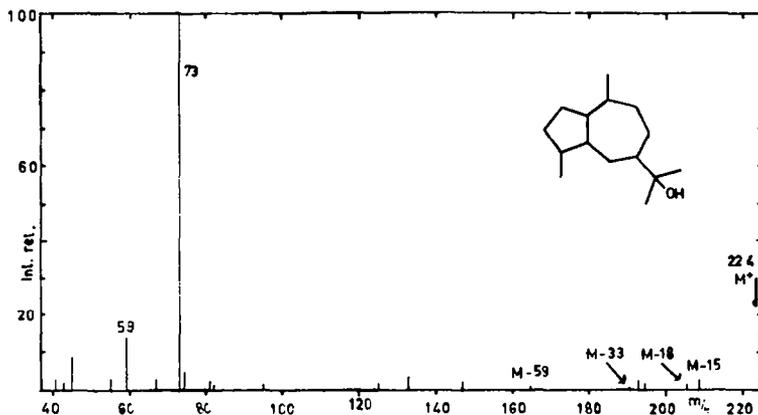
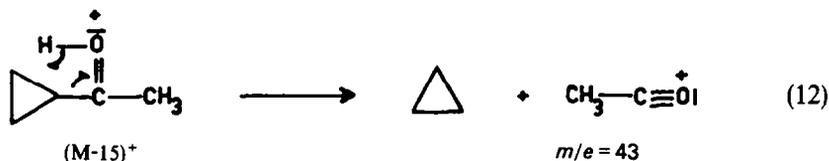
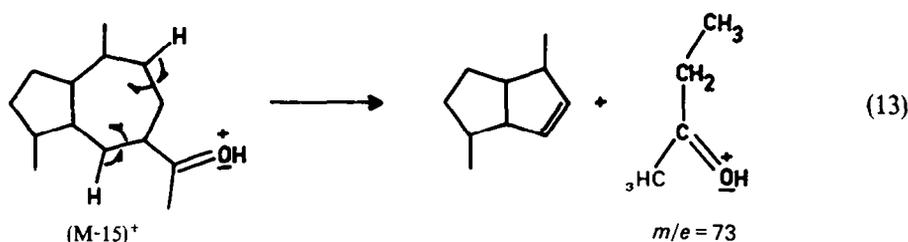


FIG. 7

pics à  $m/e$  72, 57 et 39. Le pic de base ( $m/e$  43) proviendrait du départ de cyclopropane après perte d'un méthyle :



Le dihydrobulnésol XVI (dihydrogaïol) est le seul diméthylcarbinol à présenter un pic de masse 73 (absent même chez le diméthylcycloheptylcarbinol) qui est, de surcroît, le pic de base. Cet ion particulier, nécessairement oxygéné, pourrait résulter de la séquence suivante :



## PARTIE EXPERIMENTALE

### A. Appareillage

Les spectres de masse ont été relevés sur un appareil à secteur magnétique de  $60^\circ$ , à simple focalisation, construit entièrement en nos laboratoires. La source est du type Nier et le collecteur est constitué d'un multiplicateur d'électrons réalisé à l'"Institut für technische Physik an der E.T.H." de Zurich.

L'introduction des échantillons s'est faite à la température ordinaire, la source étant portée à  $150^\circ$  environ.

L'énergie des électrons était, en général, de 80 eV. Des spectres de masse relevés sur notre appareil ont été comparés avec ceux de la littérature; de très grandes similitudes existaient et aucune discrimination de masse caractérisée n'est apparue. Ce fut notamment le cas du tertiobutanol,<sup>2</sup> de l'alcool tertioamylique,<sup>2</sup> du diméthylphénylcarbinol<sup>18</sup> et de l' $\alpha$ -terpinéol.<sup>19</sup>

Au cours de leur séjour dans la chambre d'ionisation, certains alcools ont fait montre d'une modification très marquée de leur spectre. D'après l'allure du nouveau graphique, on a pu supposer que ces substances se déshydrogénéaient au contact des parois métalliques de la chambre.

L'utilisation d'une source très aérée (donc les parois sont criblées de trous de pompage) a éliminé les dégradations thermiques. Pour le gaïol et le bulnésol, les spectres modifiés étaient identiques et présentaient toutes les caractéristiques d'une aromatisation sans déshydratation, le pic alcoolique 59 étant alors dominant.

### B. Origine du matériau organique

Tous les carbinols prospectés à l'exception de XIII, XIV, XV et XVI, ont été purifiés par chromatographie préparative en phase gazeuse alliée éventuellement à la chromatographie d'adsorption. Il fut fait usage d'un instrument de marque F & M Autoprep, modèle 770, nanti de colonnes de carbowax 20 M imbibée, à raison de 10%, sur du diatoport S (F & M).

Dans un bon nombre de synthèses, il a été fait appel à la réaction de l'iodure de méthylmagnésium sur la méthylcyclohexanone appropriée. Voici les sources des cétones en question en regard de l'isopropylol

auquel elles ont respectivement conduit (voir précédemment la numérotation des corps): méthylcyclopropylcétone commerciale, I; méthylcyclopentylcétone,<sup>21</sup> II; méthyl(2-méthylcyclopentyl)cétone,<sup>22</sup> III; méthyl(3-méthylcyclohexyl)cétone,<sup>23,24</sup> V; méthylcycloheptylcétone,<sup>24</sup> VI;<sup>24</sup> méthylcyclooctylcétone,<sup>24</sup> VII.<sup>24</sup>

Le bromure de cyclohexylmagnésium, le bromure de p-tolylmagnésium et le chlorure de benzylmagnésium, en se combinant à l'acétone, ont conduit respectivement aux alcools IV, IX et X.

L' $\alpha$ -terpinéol XII est un produit commercial qui fut évidemment purifié comme déjà indiqué.

Le bulnésol XIV (p.f. 67–67.5) et le galol XV (p.f. 92–93) furent isolés d'essences naturelles puis recristallisés et sublimés.

Le dihydrobulnésol XVI (p.f. 73.5–74.5) a résulté de la répétition de la réduction de XIV décrite par Šorm *et al.*<sup>25</sup>

Quant à l'élémol XIII, il nous a été cédé très aimablement par le Professeur F. Šorm de l'Académie tchécoslovaque des Sciences.

### C. Spectres de masse

Chaque valeur numérique des rapports masse à charge est précisée par l'intensité correspondante, entre parenthèses, exprimée en pourcentage du pic de base.

*Tertioamylidiméthylcarbinol* (M = 130): 31 (8.4), 39 (4.4), 41 (10), 42 (1), 43 (15), 45 (2), 55 (9), 57 (4), 59 (100), 69 (1), 70 (1.5), 71 (5), 83 (5), 97 (2), 101 (3), 115 (3.3).

*Diméthylcyclopropylcarbinol* I (M = 100): 31 (8), 39 (34), 41 (29), 42 (6), 43 (100), 44 (6), 45 (4), 51 (2.5), 53 (4), 54 (2), 55 (10), 56 (2), 57 (22), 58 (3), 59 (25), 65 (2), 67 (8), 69 (4), 71 (5), 72 (30), 81 (1), 83 (1), 83 (2), 85 (40), 86 (2).

*Diméthylcyclopentylcarbinol* II (M = 128); figure 1: 31 (11), 39 (19), 40 (4), 41 (27), 42 (4), 43 (30), 45 (8), 51 (5), 53 (7), 55 (18), 58 (6), 59 (100), 65 (3), 66 (4), 67 (30), 68 (8), 69 (11), 81 (5), 91 (6), 83 (12), 95 (20), 97 (4), 110 (8), 113 (9).

*Diméthyl(2-méthylcyclopentyl)carbinol* III (M = 142): 31 (8), 39 (7), 41 (12), 43 (13), 45 (3), 53 (2), 55 (7), 58 (5), 59 (100), 67 (5), 68 (1), 69 (2), 71 (2), 81 (2), 82 (2), 83 (9), 109 (5), 127 (4).

*Diméthylcyclohexylcarbinol* IV (M = 142): 31 (3.5), 39 (7), 41 (20), 42 (1), 43 (10), 45 (2), 53 (2), 54 (4), 55 (10), 56 (2), 57 (4), 58 (6), 59 (100), 60 (3), 67 (12), 68 (4), 69 (3), 81 (10), 82 (6), 83 (3), 95 (5), 96 (1), 109 (4), 124 (3), 127 (2).

*Diméthyl(3-méthylcyclohexyl)carbinol* V (M = 156): 31 (22), 38 (1), 39 (15), 41 (31), 42 (3), 43 (13), 45 (1), 51 (3), 52 (2), 53 (5), 54 (3), 55 (17), 56 (3), 57 (7), 58 (6), 59 (100), 60 (3), 67 (15), 68 (7), 69 (4), 79 (3), 81 (18), 82 (9), 83 (3), 94 (1), 95 (24), 96 (7), 97 (2), 109 (2), 123 (5), 138 (6), 141 (2).

*Diméthylcycloheptylcarbinol* VI (M = 156); figure 2: 31 (4), 39 (3), 41 (7), 43 (6), 45 (1), 55 (7), 58 (1), 59 (100), 60 (3), 67 (2), 81 (2), 95 (1), 97 (2), 123 (2), 141 (8).

*Diméthylcyclooctylcarbinol* VII (M = 170); figure 3: 31 (3), 39 (4), 41 (13), 42 (1), 43 (12), 45 (1), 53 (2), 54 (2), 55 (11), 56 (1), 57 (2), 58 (8), 59 (100), 60 (3), 67 (8), 68 (2), 69 (8), 70 (1), 71 (2), 81 (7), 82 (4), 83 (4), 85 (1), 95 (4), 96 (1), 99 (1), 109 (4), 110 (3), 111 (1), 123 (1), 137 (3), 152 (2), 155 (2).

*Diméthyl(p-tolyl)carbinol* IX (M = 150): 39 (10), 41 (3), 43 (100), 44 (2), 50 (2), 51 (6), 52 (1), 53 (1), 59 (9), 63 (4), 64 (4), 65 (11), 67 (2), 77 (4), 91 (21), 92 (10), 93 (1), 105 (2), 115 (19), 117 (46), 131 (9), 132 (57), 133 (6), 135 (64), 136 (6), 150 (7.5).

*Diméthylbenzylcarbinol* X (M = 150): 31 (8), 39 (7), 41 (5), 43 (28), 51 (5), 52 (1), 57 (3), 58 (1), 59 (55), 60 (1), 63 (3), 65 (10), 67 (1), 77 (4), 78 (2), 91 (38), 92 (100), 93 (6), 115 (2), 117 (5), 121 (7), 132 (1.5), 135 (13), 150 (1).

*Élémol* XIII (M = 222); figure 4: 31 (17), 39 (58), 41 (100), 42 (15), 43 (70), 45 (4), 50 (3), 51 (10), 52 (5), 53 (35), 54 (17), 55 (50), 56 (8), 57 (13), 58 (8), 59 (84), 60 (2), 63 (2), 65 (10), 66 (6), 67 (64), 68 (37), 69 (28), 70 (6), 71 (20), 77 (23), 78 (6), 79 (35), 80 (13), 81 (52), 82 (22), 83 (17), 84 (6), 85 (3), 91 (30), 92 (11), 93 (62), 94 (18), 95 (34), 96 (8), 97 (6), 105 (20), 107 (37), 108 (18), 109 (18), 119 (18), 121 (36), 123 (13), 133 (13), 134 (8), 135 (31), 147 (16), 149 (16), 161 (56), 163 (8), 165 (6), 189 (26).

*Bulnésol* XIV (M = 222); figure 5: 39 (26), 41 (68), 42 (38), 43 (100), 44 (9), 50 (2), 51 (4), 52 (2), 53 (4), 54 (2), 55 (62), 56 (43), 57 (76), 58 (3), 63 (2), 65 (3), 67 (3), 68 (2), 69 (19), 70 (31), 71 (28), 77 (3), 78 (2), 79 (2), 81 (1), 82 (4), 83 (15), 84 (14), 85 (27), 86 (1), 91 (29), 92 (7), 96 (1), 97 (19), 98 (5), 99 (4), 105 (6), 106 (11), 111 (4), 112 (7), 113 (1), 114 (4), 126 (1), 128 (1), 132 (1), 135 (1).

*Galol* XV (M = 222); figure 6: 39 (30), 41 (95), 42 (23), 43 (90), 45 (30), 50 (3), 51 (10), 52 (4), 53 (14), 54 (6), 55 (70), 56 (30), 57 (100), 58 (9), 59 (2), 63 (3), 64 (3), 65 (9), 66 (4), 67 (15), 68 (9), 69 (45), 70 (17), 71 (35),

77 (24), 79 (24), 81 (30), 82 (10), 83 (30), 84 (8), 85 (20), 91 (20), 93 (6), 94 (4), 95 (27), 96 (9), 97 (26), 105 (38), 109 (17), 111 (12), 115 (9), 119 (6), 121 (11), 123 (8), 135 (77), 149 (12), 161 (5), 163 (15), 165 (5).

*Dihydrobulnéso*l XVI ( $M = 224$ ); figure 7: 39 (1), 41 (3), 43 (2), 44 (1), 45 (9), 54 (1), 55 (3), 59 (14), 67 (3), 69 (2), 73 (100), 74 (5), 81 (2·5), 82 (1·5), 95 (1·5), 96 (1), 109 (1), 125 (1·5), 133 (4), 147 (2·5), 165 (2), 179 (1), 181 (1), 191 (0·5), 193 (3), 195 (2), 206 (2·5), 209 (3), 224 (0·5).

*Remerciements*—Les auteurs expriment leur profonde gratitude à l'égard de Messieurs G. Chiltz et J. M. Piérard, Directeur et Sous-Directeur de l'Institut des Industries de Fermentation—Institut Meurice Chimie, du soutien efficace qu'ils ont reçu durant la présente étude.

Ils remercient également le Professeur F. Šorm de l'Académie tchécoslovaque des Sciences de la cession d'un échantillon d'élémol.

#### REFERENCES

- <sup>1</sup> H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D. H. Williams, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*. Holden Day, San Francisco (1965).
- <sup>2</sup> R. A. Friedel, J. L. Shultz et A. G. Sharkey, *Anal. Chem.* **28**, 926 (1956).
- <sup>3</sup> D. P. Stevenson, *Discuss. Faraday Soc.* **10**, 35 (1951).
- <sup>4</sup> R. W. Kiser, *Introduction to Mass Spectroscopy and its Applications*. Englewood Cliffs, Prentice-Hall. New Jersey (1965).
- <sup>5</sup> A. G. Harrison, *Mass Spectrometry of Organic Ions*, edited by F. W. Lafferty. Academic Press. New York (1963).
- <sup>6</sup> A. Streitwieser Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4123 (1960).
- <sup>7</sup> J. L. Franklin, *J. Chem. Phys.* **22**, 1034 (1954).
- <sup>8</sup> N. S. Hush et J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **51**, 600 (1955).
- <sup>9</sup> J. J. Kaufman et W. S. Koski, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 3262 (1960).
- <sup>10</sup> G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc.* **205A**, 541 (1951).
- <sup>11</sup> F. P. Lossing et J. B. Desousa, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 281 (1959).
- <sup>12</sup> C. S. Cumming et W. Bleakney, *Phys. Rev.* **58**, 757 (1940).
- <sup>13</sup> S. W. Benson, *J. Chem. Educ.* **42**, 502 (1965).
- <sup>14</sup> J. L. Franklin, *J. Chem. Phys.* **21**, 2029 (1953).
- <sup>15</sup> L. D'or et J. E. Collin, *Bull. Soc. Chim. Liege* **22**, 285 (1953).
- <sup>16</sup> J. W. Warren, *Nature* **165**, 810 (1950).
- <sup>17</sup> R. Walsh et S. W. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3483 (1966).
- <sup>18</sup> Uncertified Mass Spectra. Chemical Physics Research Laboratory. The Dow Chemical Company. Midland, Michigan.
- <sup>19</sup> E. Von Sydow, *Acta Chem. Scand.* **17**, 2504 (1963).
- <sup>20</sup> J. A. Gilpin, *J. Chem. Phys.* **28**, 521 (1958).
- <sup>21</sup> C. D. Nenitzescu et E. Cioranescu, *Ber.* **69**, 1820 (1936).
- <sup>22</sup> C. D. Nenitzescu et J. P. Cantuniar, *Ann.* **510**, 269 (1934).
- <sup>23</sup> S. L. Friess et L. Pinson, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3512 (1951).
- <sup>24</sup> J. Hanuise et R. R. Smolders, *Bull. Soc. Chim. France* 2139 (1967).
- <sup>25</sup> L. Dolejš, A. Mironov et F. Šorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **26**, 1015 (1961).