

Estudio comparativo de la fragmentación de furfuraldoximas sustituidas en posición 5 por espectrometría de masa

A. ROSADO Y J. BÜTTER

Lab. de Espectrometría de Masa, Depto. de Espectrometría CNIC, Habana, Cuba.

Recibido en: Julio 1973

ABSTRACT. Continuing our previous work on mass spectrometric fragmentation of 5 substituted furfurals, we analyzed a series of furfuraldoximes substituted in the same position ($X = H, CH_3, Cl, Br, I, NO_2, COOCH_3, COOH$). Confirming earlier results, we observed two principal means of fragmentation closely related to the substituent present in the molecule. In the case of ($X = H, CH_3, Cl, Br, I$), destruction of the oxime group with the elimination of water observed as a primary means of fragmentation. The second means consisted of the fragmentation of the substituents ($X = NO_2, COOCH_3$). In the case $X = COOH$, a similar result was expected but on the contrary the elimination of water again constituted the most probable fragmentation. The peaks ($M - 1$)⁺ that appear with a noticeable intensity in the substituted furfural spectra do not appear in the spectra of the studied oximes.

RESUMEN. En continuación al trabajo realizado anteriormente en el cual fueron estudiadas las fragmentaciones que sufren los furfurales sustituidos en posición 5 bajo el impacto electrónico de un espectrómetro de masa,¹ se analiza ahora una serie de furfuraldoximas sustituidas en la misma posición ($X = H, CH_3, Cl, Br, I, NO_2, COOCH_3, COOH$). En concordancia con los resultados allí logrados se pueden observar dos caminos principales de fragmentación que están en estrecha relación con el sustituyente presente en la molécula. En el caso de ($X = H, CH_3, Cl, Br, I$) se puede observar la desintegración principal. El otro camino lo constituye la fragmentación del sustituyente ($X = NO_2, COOCH_3$). En el caso de $X = COOH$ se esperaba también un resultado análogo pero por el contrario la eliminación de agua constituye también la fragmentación más favorecida. Los picos ($M - 1$)⁺ que aparecen con relativa intensidad en los espectros de los furfurales sustituidos no aparecen por el contrario en las oximas estudiadas.

INTRODUCCION

Es conocido que la introducción de grupos funcionales influye decisivamente en la fragmentación que sufren los compuestos orgánicos bajo impacto electrónico².

El objetivo central de este trabajo es el estudio de las distintas fragmentaciones inducidas por el grupo oxima en los derivados furánicos para establecer conclusiones acerca del efecto directriz de este grupo funcional así como analizar la influencia del otro sustituyente presente en la molécula (posición 5) sobre el proceso de frag-

mentación. No se pudieron encontrar trabajos previos al respecto con excepción de un estudio de los procesos de fragmentación de aldoximas y cetoximas alifáticas³ que resultó de poca utilidad ya que las rupturas allí observadas no son aplicables a las furfuraldoximas estudiadas debido a las marcadas diferencias estructurales.

No obstante, es conocido que la eliminación del grupo OH, origina un pequeño pico (M-17)⁺ que bien pudiera ser punto de partida de otras fragmentaciones pues mediciones realizadas con alta resolución mostraron que los espectros de oximas presentan pocos iones oxigenados³. Los mismos autores exponen en ese trabajo que oximas alicíclicas muestran fragmentaciones muy complicadas como por ejemplo, la eliminación de oxígeno.

MATERIALES Y METODOS

Se utilizó un espectrómetro de masa Hitachi modelo RMU - 6D con fuente iónica de impacto electrónico, enfoque simple, radio de iones de 20 cms. y electroimán de 90°.

Las condiciones en las que se llevaron a cabo los espectros son las siguientes:

Temperatura del equipo de entrada: 125°C

Temperatura de la fuente iónica: 215°C

Voltaje de ionización: 70eV

Para eliminar cambios en la intensidad siempre se tomó el promedio entre varios espectros.

Las sustancias estudiadas fueron preparadas utilizando el procedimiento general existente en los distintos textos de Química Orgánica, basado en la reacción de compuestos carbonílicos con la hidroxilamina. Los furfurales sustituidos se prepararon según¹.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los espectros de masa de las sustancias (a) — (h) están presentados en las (Figs 1 - 8).

En la (Tabla I) ordenamos las intensidades relativas de los picos característicos de todas las sustancias.

TABLA I

No. del pico	pico	sustancias							
		a	b	c	d	e	f	g	h
I	M ⁺	100	100	100	100	100	100	100	54
	(M — 1) ⁺	—	—	5	—	—	1	—	4
	(M — 0) ⁺	10	7	6	5	10	5	6	12
	(M — OH) ⁺	21	24	6	2	4	2	6	16
II	(M — H ₂ O) ⁺	80	16	21	25	30	3	12	100
III	(M — HNCO) ⁺	59	32	21	12	4	—	6	6
IV	(M — H ₂ O — XCO) ⁺	38	3	40	26	20	20	19	65
V	(M — HNCO — XCO) ⁺	76	10	16	8	13	22	13	59
VI	(M — HNCO — COH) ⁺	76	62	70	26	18	—	—	—
	XCO ⁺	16	28	16	3	1	—	—	—

TABLA I. Intensidades relativas de los picos originados por las fragmentaciones indicadas en el esquema 1.

Considerando los valores de las intensidades (Tabla I) se encuentra que todas las sustancias analizadas dan un fuerte pico molecular que corresponde en casi todo los espectros al pico base. Estos resultados en plena concordancia con la estructura aromática de estos compuestos.

La única excepción la presenta (h) en el cual la pérdida de agua está muy favorecida.

Comparando las intensidades relativas de los diferentes fragmentos, se encuentran dos grupos de sustancias que se diferencian en su forma de fragmentar. Al primer grupo, que está caracterizado por intensos picos IV y V producto de las eliminaciones de agua, la partícula CNOH y la aparición del ion ciclopropenílico sustituido pertenecen (a), (b), (c), (d) y (e). (Esquema 1).

El otro grupo en el cual incluimos (f), (g) y (h), está caracterizado por presentar picos IV y V relativamente más pequeños y por la no aparición del fragmento ciclopropenílico sustituido VI. Una excepción constituye el caso de (h), que presenta un pico intenso representado por la pérdida de agua y que corresponde al pico base del espectro, observándose también picos IV y V de gran intensidad.

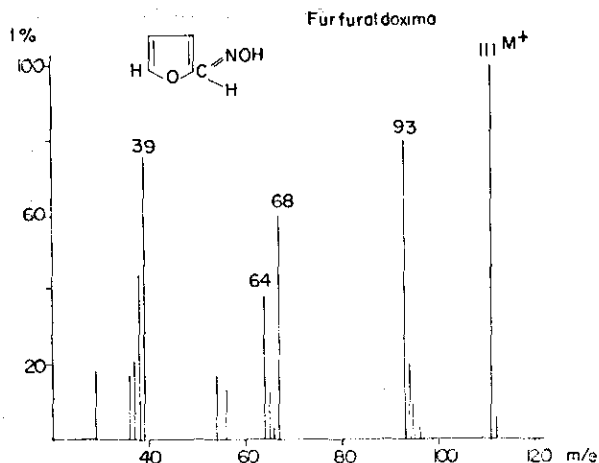


Fig. 1. Espectro de masa de la furfuraldoxima (a)

Esta pérdida de CNOH se lleva a cabo por un mecanismo de reordenamiento bastante complejo que no ha podido ser interpretado con la suficiente claridad aunque si estudiamos el orden que presentan los átomos en la función oxima pudiéramos señalar que debe ser entonces ácido fórmico la molécula expulsada.

No obstante haber encontrado el pico metaestable correspondiente a esta transición se realizó un experimento adicional que consistió en tratar las muestras 5-cloro y 5-bromo furfuraldoxima con agua deuterada para confirmar la pérdida de la partícula CNOH a partir del ión molecular.

En ambos casos el intercambio H-D fue alrededor de 50% y se pudo observar claramente el pico $(M-44)^+$ que corresponde a la partícula CNOD.

Fragmentación de la 5-Metilfurfuraloxima (b)

El espectro de masa de (b) nos lo muestra la (Fig. 2). La alta intensidad del pico a $\frac{m}{e} = 53$ (Estructura VI(b) en el Esquema 1) se explica por el efecto estabilizante del grupo metilo (efecto mesomérico +M) en el catión ciclopropenilico. Se observa también el pico a $\frac{m}{e} = 107$ originado por la pérdida de agua a partir de M^+

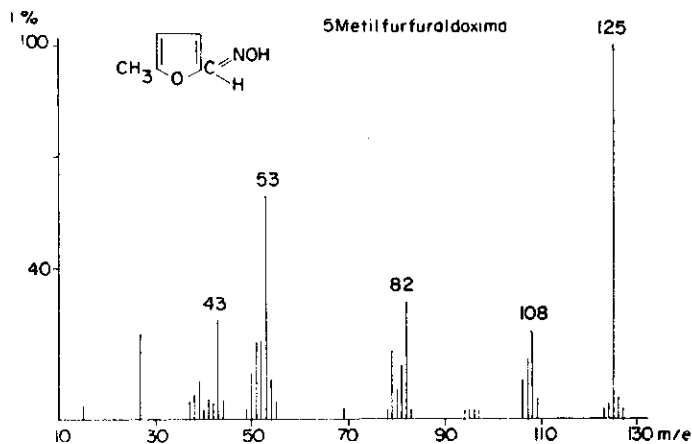


FIG. 2. Espectro de masa de la 5-metilfurfuraldoxima (b).

Este fragmento pierde $\dot{C}H_3CO$ para formar el ion $\frac{m}{e}$ 64 que corresponde a la estructura del ciano ciclopropenílico que en este caso inexplicablemente presenta muy poca intensidad. Como particularidad de este caso se pudo apreciar un pico relativamente grande a $\frac{m}{e} = 108$ (24%) correspondiente a la pérdida del radical oxidrilo a partir del ion molecular y que constituyó el ion $(M - 17)^+$ intenso que se detectó en toda la serie de compuestos estudiados.

El pico a $\frac{m}{e}$ 82, (III b) de bastante intensidad es el producto del reordenamiento que provoca la expulsión de $CNOH$ a partir de M^+ .

Este mecanismo está sustentado por la aparición de un pico metaestable a $m^+ = 53,8$. También fue observado el pico metaestable a $\frac{m}{e}$ 34,2 que se le asignó a la transición que origina el ion VI (b).

Como último queríamos destacar que no se apreciaba una ruptura intensa del grupo metilo partiendo de I (b) (ion $\frac{m}{e}$ 110, con poca intensidad) lo que indica que el grupo metilo se expulsa como CH_3CO que es uno de los mecanismos representados en el (Esquema 1).

Debido a la gran estabilidad del ion acetilo $\text{CH}_3 - \overset{\cdot}{\text{C}} \overset{+}{\equiv} \overset{\cdot}{\text{O}}$ se observó un pico bastante intenso a $\frac{m}{e} = 43$.

Como último queríamos destacar que no se aprecia una ruptura intenso del grupo metilo partiendo de I(b) (ion $\frac{m}{e}$ 110, con poca intensidad) lo que indica que el grupo metilo se expulsa como $\text{CH}_3 \overset{\cdot}{\text{C}}\text{O}$ que es uno de los mecanismos representados en el (Esquema 1).

Debido a la gran estabilidad del ion acetilo $\text{CH}_3 - \overset{\cdot}{\text{C}} \overset{+}{\equiv} \overset{\cdot}{\text{O}}$ se observó un pico bastante intenso a $\frac{m}{e} = 43$.

Fragmentación de las 5-halofurfuraloxinas (c), (d) y (e).

La desintegración sufrida por las 5-Halofurfuraloxinas, ocurre en general según el (Esquema 1).

Las pérdidas de agua y la partícula CNOH constituyen también en este caso los caminos principales de fragmentación originando los iones II y III.

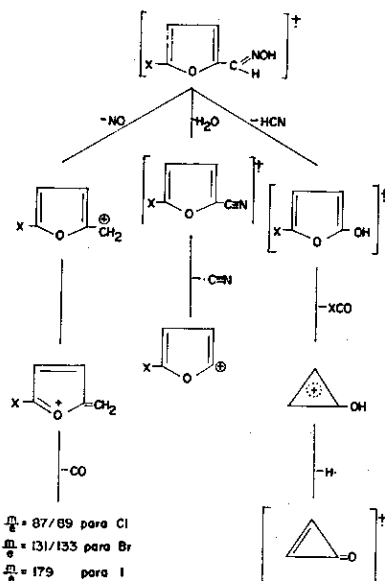
Como particularidad observamos una disminución de la intensidad del ion VI de los compuestos (c), (d) y (e) (Tabla I). Este fenómeno pudiera ser explicado atendiendo a la creciente facilidad de ruptura del enlace C-Halógeno en la misma dirección y al efecto mesomérico +M de los halógenos que decrece en el orden I Br Cl. La creciente facilidad de ruptura del enlace C-Halógeno quedó demostrada al observarse en el caso de (e) un intenso pico a $\frac{m}{e} = 127$ que corresponde al ion yodonio I^+ mientras que los picos 79 y 81 correspondientes al ion bromonio Br^+ presentaron solamente una pequeña intensidad. Los picos 35 y 37 correspondientes a Cl^+ no pudieron ser observados.

El mecanismo de reordenamiento que da origen al ion $(M - 43)^+$ (III) se confirma con la aparición de los picos metaestables correspondientes a esta transición que fueron encontrados a $m_{\text{Cl}} = 71,8$, $m_{\text{Br}} = 112,9$ y $m_{\text{I}} = 159,3$.

Además se observaron para las halofurfuraloximas fragmentaciones colaterales, como se puede observar en el (Esquema 2).

Queremos explicar estas fragmentaciones tomando como ejemplo la 5-Clorofurfuraloxima.

El primer mecanismo apreciable resulta ser la desintegración del ion molecular bajo la pérdida de NO para originar los picos 115 y 117. Estos iones $(M - 30)^+$ resultaron ser de pequeña intensidad, pero pudieron ser confirmados por la aparición del pico metaestable correspondiente a $m_{el} = 91,2$. En los espectros de las otras furfuraldoximas se observaron también los picos metaestables a $m_{Br}^+ = 134,5$ y $m_I^+ = 181,0$. Nosotros proponemos las dos estructuras resonantes planteadas en el (Esquema 2) para los iones $(M - 30)^+$ aunque debe tenerse en consideración que pudiera originarse una expansión del ciclo por introducción del grupo metileno formando un ion análogo al tropilio de los compuestos bencílicos ($\frac{m}{e} = 91$).



Esquema 2. Camino colateral de fragmentación de las furfuraldoximas (c) — (e).

Otra proposición para explicar los picos observados en los espectros de las halofurfuraldoximas (Figs. 3, 4 y 5) sería la pérdida de HCN a partir del ion molecular y del $(M - 18)^+$.

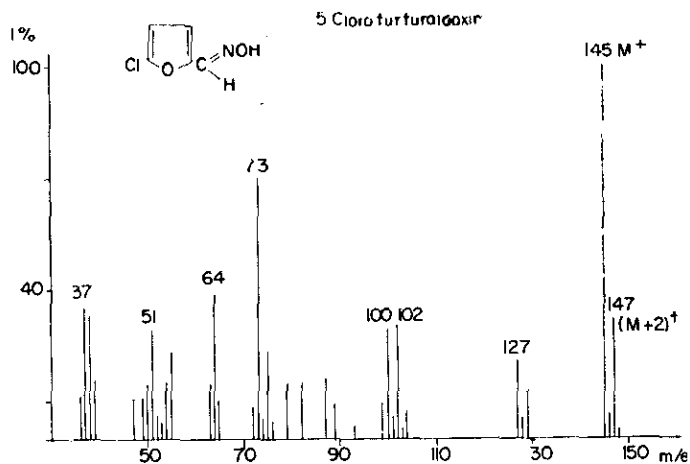


FIG. 3. Espectro de masa de la 5-clorofurfuraldoxima (c).

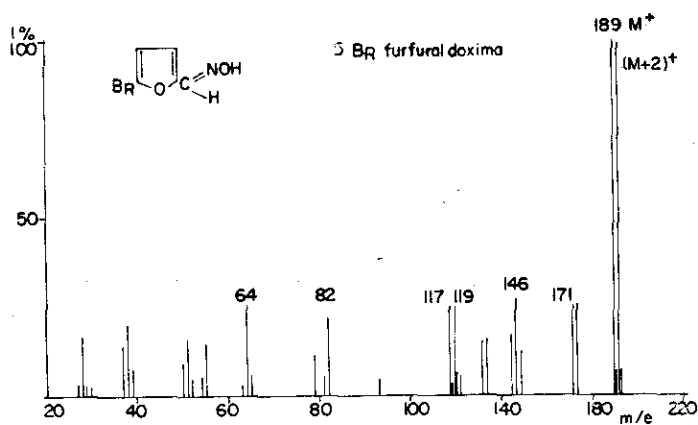


FIG. 4. Espectro de masa de la 5-bromofurfuraldoxima (d).

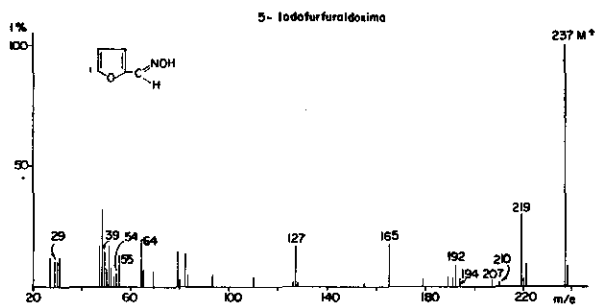


FIG. 5. Espectro de masa de la 5-yodofurfuraldoxima (e).

Primeramente podemos ver que el nitrilo formado por la pérdida de H_2O desprende HCN (característico de nitrilos aromáticos) para formar la estructura ion radical que aparece en el esquema y que en nuestro ejemplo corresponde a los picos 100 y 102. Después se observaron los picos 118 y 120, que se explican por desprendimiento de HCN a partir del ion molecular y origina la estructura planteada como 2-Hidroxi, 5-Halógeno furano. El mecanismo de reordenamiento que representa este tipo de desintegración no lo hemos podido interpretar aún.

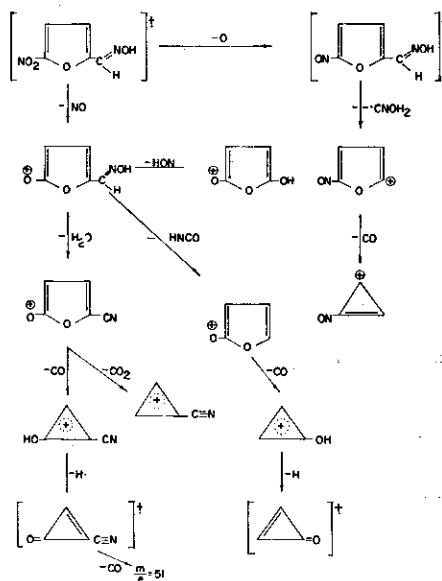
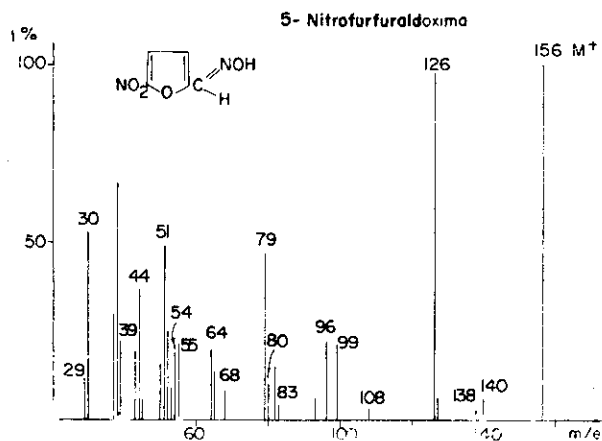
Finalmente se observaron las fragmentaciones posteriores a las pérdidas de NO y HCN que originan los picos 54 y 55 correspondientes a las estructuras del ion hidroxiciclopropenílico y de la ciclopropenona.

Los picos que se obtienen por pérdida de CO a partir de los iones $(M - 30)^+$ no pudieron ser explicados.

Fragmentación de la 5-Nitrofurfuraloxina (f).

En este caso constituye la desintegración del grupo nitro, como es usual en los nitrocompuestos, la vía de fragmentación principal. El pico base del espectro (Fig. 6) está representado por la pérdida de monóxido de nitrógeno a partir del ion molecular.

Tanto este mecanismo, como la pérdida de O , para formar el ion $(M - \text{O})^+$ están soportados por la aparición de los picos metaestables correspondientes. El cuadro de fragmentación propuesto para esta sustancia nos lo muestra el (Esquema 3).



Como particularidad observamos la pequeña intensidad relativa de los iones $(M - H_2O)^+$ y $(M - CNOH)^+$ y las desapariciones del ion ciclopropenílico sustituido.

De la misma manera no pudo observarse el ion XCO^+ .

Como producto de la fragmentación posterior al ion originado por la pérdida de NO se observaron dos picos de bastante intensidad a $\frac{m}{e} = 79$ y 80 que corresponden a las estructuras propuestas del ion Hidroxicianociclopropenílico y de la cianociclopropenona.

La otra fragmentación característica del grupo nitro (pérdida de oxígeno) dio origen a la formación de iones nitrosos que corresponden a los picos a $\frac{m}{e} = 68$ y 96.

Como es apreciable en el esquema, las expulsiones de H_2O y $CNOH$ se llevan a cabo a partir de iones originados por la fragmentación previa $(M - NO)$ del grupo nitro. La pérdida de H_2O da lugar al camino que representa la formación de los iones a $\frac{m}{e} = 79$ y 80 mientras que la pérdida de $CNOH$ (sustentada por el pico metaestable correspondiente) origina la formación del ion hidroxiciclopropenílico a $\frac{m}{e} = 55$ y por pérdida de hidrógeno a partir de este el ion radical correspondiente a la ciclopropenona ($\frac{m}{e} = 54$). Este último mecanismo fue corroborado por la aparición del pico metaestable correspondiente a $m^+ = 52,5$.

Fragmentación de la 5-carboximetilfurfuraloxima (g) y la 5 carboxifurfuraloxima.

En el caso de (g) resultó ser la desintegración del sustituyente con eliminación del radical oximetilo el camino de fragmentación principal que origina el ion correspondiente al pico $\frac{m}{e} = 138$ (Fig 7).

Este resultado está en plena concordancia con la desintegración que sufren los esteres aromáticos⁴. La eliminación del radical oximetilo está sustentada por la aparición del pico metaestable correspondiente a $m^+ = 113,5$. Una indicación de la ruptura directa del grupo carbetoxi está dada por el pico en $\frac{m}{e} = 110$ correspondiente al ion $(M - COOCH_3)$ y el ion de $\frac{m}{e} = 59$ que corresponde al grupo $COOCH_3$.

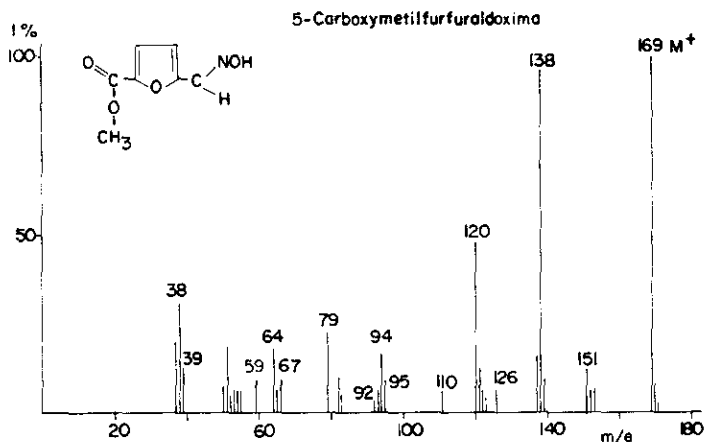
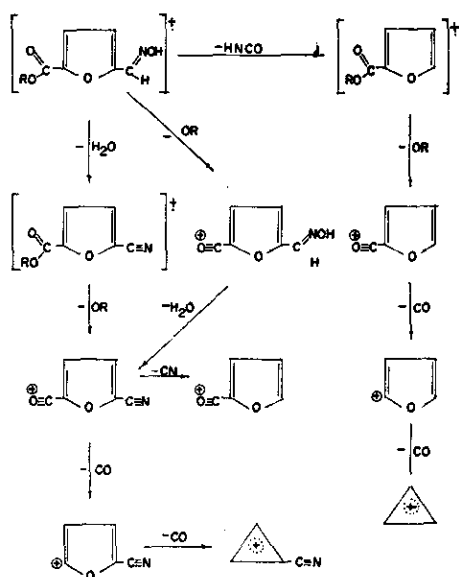


FIG. 7. Espectro de masa de la 5-carbometoxifurfuraldoxima (g).

Las expulsiones de H_2O y CNOH provocan iones que aparecen con poca intensidad en el espectro de (g) pero los mecanismos de fragmentación correspondientes pudieron ser corroborados por las apariciones de los picos metaestables a $m^+ = 137,9$ y $94,2$ respectivamente. El cuadro general de fragmentación es mostrado con en (Esquema 4). El otro pico de gran intensidad en el espectro de (g) resultó ser a $\frac{m}{e} = 120$ que se origina principalmente según nuestra proposición por desprendimiento del radical oximetilo y posterior expulsión de H_2O . El otro camino de fragmentación mostrado en el (Esquema 4) nos parece secundario si atendemos a la pequeña intensidad del pico $\frac{m}{e} = 151$ con $(M - \text{H}_2\text{O})^+$ relación al $- = 138$ $(M - \cdot \text{OR})^+$.

En el espectro de (h) observamos la particularidad que la pérdida de H_2O constituye la vía más favorecida de fragmentación y el ion $(M - 18)^+$ a $\frac{m}{e} = 137$ corresponde en este único caso al pico base del espectro (Fig. 8).

Este resultado no ha podido ser explicado satisfactoriamente aunque suponemos que la presencia de otro grupo oxidrillo en la molécula influya en la intensidad del pico $(M - 18)^+$ por tanto la expulsión de H_2O , pudiera originarse también a partir del grupo carboxílico como es usual en muchos ácidos orgánicos.



Esquema 4. Camino principal de fragmentación de la 5-carbometoxi y 5-carboxifurfuraldoxima.

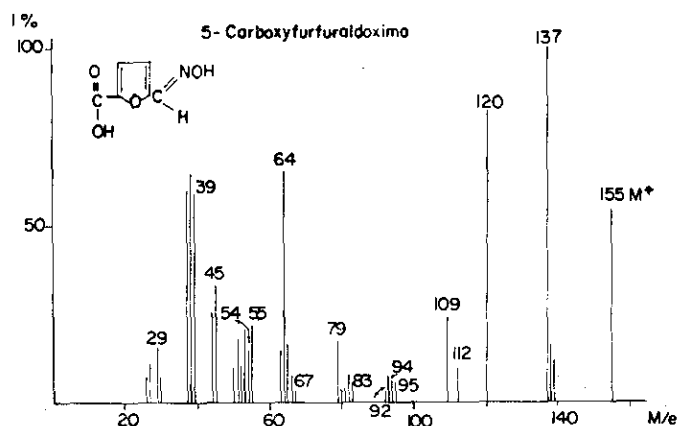
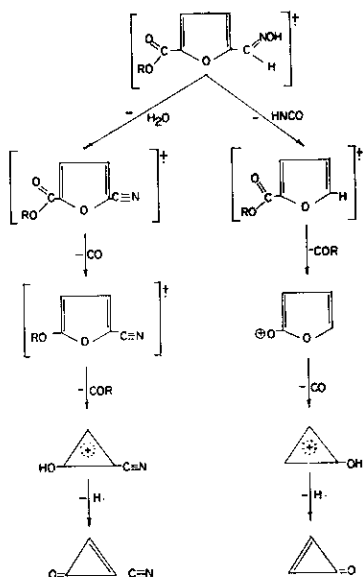


Fig. 8. Espectro de masa de la 5-carboxyfurfuraldoxima (h).

La desintegración del sustituyente quedó demostrada con el pico a $\frac{m}{e} = 45$ que corresponde al grupo carboxílico y además con la presencia del pico a $\frac{m}{e} = 138$ que se origina por la pérdida del radical oxidrillo a partir del ion molecular.



Esquema 5. Camino colateral de fragmentación de la 5-carbometoxi y 5-carboxifurfuraldoxima.

El pico a $\frac{m}{e} = 120$ que presenta también gran intensidad en el espectro de (h) se origina de manera análoga a (g).

Además se observaron algunos iones que pudieran ser explicados según el (Esquema 5) de fragmentaciones colaterales.

Posteriormente a la expulsión de H_2O y CNOH se plantean las desintegraciones del 5-ciano furóico respectivamente que originan los dos caminos de fragmentación propuestos que terminan con la formación de la cianociclopropenona ($\frac{m}{e} = 79$) y de la ciclopropenona ($\frac{m}{e} = 54$).

Como una cuestión general para todos los espectros se pudieron observar picos $(M - 16)^+$ y $(M - 17)^+$ de pequeña intensidad que corresponden a las pérdidas de oxígeno y del radical oxidrilo respectivamente.

Los picos $(M - 1)^+$ que fueron observados con relativa intensidad en los espectros de los furfurales sustituidos no aparecen por el contrario en las oximas estudiadas.

Por último queríamos señalar que muchos de los mecanismos planteados en este trabajo han sido propuestos en base a suposiciones y a que para su confirmación serían necesarias mediciones de alta resolución, así como el estudio de compuestos deuterados en posiciones adecuadas.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos podemos concluir los siguientes criterios:

1. El grupo oxima dirige la fragmentación que sufren los compuestos estudiados bajo impacto electrónico, por tanto las pérdidas de H_2O y $CNOH$ fueron observadas con generalidad.
2. Tomando como base las marcadas diferencias en intensidad de los picos $(M - 18)^+$ y $(M - 43)^+$ se pudo establecer que estos fragmentos se originan principalmente en los compuestos (a) — (e), no observándose lo mismo para (f) y (g) en que la desintegración del sustituyente provoca los picos más intensos del espectro. No obstante esto las pérdidas de H_2O y $CNOH$ pudieron ser confirmadas también en estos dos casos al aparecer los picos metaestables correspondientes.
3. En el caso de (h) la pérdida de H_2O constituyó la vía más favorecida de fragmentación, originando como caso único en toda la serie, el pico base del espectro.

La desintegración del sustituyente representa no obstante un camino de fragmentación importante pues da lugar a la formación de fragmentos que se observaron con bastante intensidad.

Los compuestos (f), (g) y (h) están caracterizados por la desaparición del ion ciclopropenílico sustituido, hecho que demuestra que la desintegración del sustituyente en estos casos se encuentra mucho más favorecida que en los compuestos restantes.

4. En concordancia con la literatura, se observaron fragmentos $(M - 16)^+$ y $(M - 17)^+$ originados por eliminación de oxígeno o del radical oxidrilo respec-

tivamente. Por el contrario, los picos $(M - 1)^+$ observados con relativa intensidad en el caso de los furfurales sustituidos no aparecen en los espectros de las oximas estudiada.

RECONOCIMIENTOS

Agradecemos a los Licenciados Raúl Mocelo y Margarita Suárez, del Dpto. de Síntesis Orgánica de la Esc. de Química de la Universidad de la Habana la ayuda prestada en la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- 1) LAUZARDO N., MOCELO R., PADRÓN C., BÜTTNER J. Y FANGHÄNEL E. *Revista Cenic*, **3**, 2, 1971.
- 2) SPITELLER G. Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen, 310-313. Verlag Chemie, GmbH, RFA, 1966.
- 3) GOLDSMITH D., BECHER D., SAMPLE S. AND DJERASSI C. *Tetrahedron, Suppl.* **7**, 145, 1966.
- 4) BUDZIKIEWICS H., DJERASSI C. AND WILLIAMS D. H. Mass Spectrometry of Organic Compound 197-198. Holden-Day, Inc., San Francisco U.S.A., 1967.