

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO EN ESPECTROMETRIA DE MASAS DEL MECANISMO
Y PATRON DE FRAGMENTACION DE LOS COMPUESTOS
N-CICLOALQUIL, 3-AMINO, N'ALQUIL FTALIMIDAS

T E S I S
QUE PARA OBTENER
EL TITULO DE
QUIMICO
PRESENTA
HUMBERTO BOJORQUEZ LEYVA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Tesis
NO. 1975
FECHA
PROC. 11-1-45



QUIN-02

2/4

Presidente Prof. RAUL CETINA ROSADO

V o c a l " ALFREDO ORTEGA HERNANDEZ

Secretario " EDUARDO CORTES CORTES

1er. Suplente " GRACIELA CHAVEZ BELTRAN

2o. Suplente " VICTOR M. CORONADO BRAVO

Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto de Química de la U.N.A.M.

Sustentante: Humberto Bojórquez Leyva



Asesor del tema: Eduardo Cortes Cortes



ESTA TESIS SE REALIZO EN EL DEPARTAMENTO DE INVESTIGACION
EN ESPECTROMETRIA DE MASAS DEL INSTITUTO DE QUIMICA DE LA -
UNAM BAJO LA DIRECCION DEL MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICAS) -
EDUARDO CORTES CORTES .

A mis padres: José de Jesús Bojórquez y Clara Leyva de Bojórquez

Con cariño a la familia Sandoval.

A todos mis maestros.

A ti Leonor.

C O N T E N I D O

- I.- INTRODUCCION .
- II.- PARTE TEORICA .
- III.- PARTE EXPERIMENTAL .
- IV.- CONCLUSIONES .
- V.- BIBLIOGRAFIA .

1.- INTRODUCCION .

La Espectrometría de Masas, constituye una de las técnicas modernas utilizada en la medición de : Abundancias Isotópicas¹, Pesos Moleculares y Estructuras Químicas, tanto de compuestos orgánicos como organo-metálicos² mediante reglas de fragmentación ya establecidas.

Con la ayuda de un Cromatógrafo de Gases acoplado al Espectrómetro de Masas, es posible la determinación de espectros de productos naturales directamente de una columna de cromatografía gas-líquido utilizando alta resolución. La técnica requiere solo unos cuantos μg de muestra. Un espectrómetro de masas es tan sensible, que el más sensible de sus galvanómetros puede detectar concentraciones de 10^{-10} moles de efluente que sale de una columna capilar³. El método ha sido desarrollado para determinar la composición de mezclas no resueltas en un efluente cromatográfico de gas⁴. Un ejemplo significativo del alcance del método, está ilustrado por la parcial o total identificación de 168 componentes del humo del tabaco.

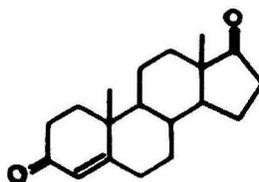
Es posible también acoplar un Computador al Espectrómetro de Masas lo cual resulta idealmente apropiado para resolver el problema de presentar la gran cantidad de información que posee un espectro de masas sin gasto excesivo de esfuerzo humano. La Computadora imprime ésta información en forma de un mapa elemental⁵. Básicamente, un mapa elemental es una tabla de valores m/e trazados verticalmente; se usa una columna vertical separada

para cada conjunto de iones con un contenido dado de heteroátomos; los valores m/e crecen de arriba hacia abajo y el contenido de heteroátomos, de izquierda a derecha. Figura 1.

		CH		CHO		CHO ₂
93	----	C 7H 9				
95	----	C 7H11	-----	C 6H 9		
97	----					
104	----	C 8H 8				
105	-----	C 8H 9				
106	----	C 8H10				
107	-----	C 8H11	----	C 7H 7		
108	-----	C 8H12				
109	---	C 8H13	-----	C 7H 9		
110				C 7H10		
111				C 7H11		
117	----	C 9H 9				
119	-----	C 9H11				
120	----	C 9H12				
121	-----	C 9H13	----	C 8H 9		
122	-----	C 9H14		C 8H10		
123				C 8H11		
124				C 8H12		
125				C 8H13		
128	----	C10H 8				
129	----	C10H 9				
131	----	C10H11				
133	----	C10H13	---	C 9H 9		
135	-----	C10H15	----	C 9H11		
136				C 9H12		
143	----	C11H11				
144	----	C11H12				
146	----	C11H14				
147	----	C11H15	----	C10H11		
148	-----	C11H16	----	C10H12		
149	---	C11H17	-----	C10H13		
150				C10H14		
159	----	C12H15	---	C11H11		
162				C11H14		
163				C11H15		
171	----	C13H15	---	C12H13		
173	-----	C13H17	---	C12H15		
175				C16H21		
229						C18H23
271						C19H26
286						

Fig. 1 Mapa elemental del compuesto :

Δ^4 - Androsteno -3, 17 - diona.



11.- PARTE TEORICA .

La interpretación de un espectro de masas se hace tomando como base las reglas de fragmentación establecidas a través de la experimentación. Comunmente, se elabora una serie homóloga de compuestos y se examina su comportamiento, derivandose de ahí una regla o serie de reglas de fragmentación para dichos compuestos.

En la literatura^{1,6,7} se encuentra una gran cantidad de reglas de fragmentación de considerable aplicación en la interpretación de espectros de masas de compuestos orgánicos.

Se haya establecida la fragmentación del anhídrido ftálico^{8,9} la cual ocurre de la siguiente forma : rompimiento en α de la función CO con la pérdida de CO₂ para darnos un pico base de m/e 104, el cual sufre la pérdida subsecuente de CO dando un pico de m/e 76 y este a su vez se fragmenta como todo aromático perdiendo acetileno para dar un fragmento de m/e 50 . En trabajos recientes de investigación, se ha establecido la fragmentación de los anhídridos N-CICLOALQUIL, 3-AMINOFTALICOS¹⁰, la cual se hizo extensible a las N-CICLOALQUIL, 3-AMINOFTALIMIDAS ya que al hacer su estudio¹¹ mostraron un comportamiento análogo.

Cuando se llevaron a cabo estudios en compuestos del tipo N-CICLOALQUIL, 3-AMINO, N'-CICLOALQUIL FTALIMIDAS¹², se observó que seguía predominando el mismo patrón de fragmentación para la formación del pico base y fragmentos importantes, como en el caso de las N-CICLOALQUIL, 3-AMINO

FTALIMIDAS .

No habiendo sido investigados en Espectrometría de Masas los compuestos del tipo N-CICLOALQUIL, 3-AMINO, N'-ALQUILFTALIMIDAS, surgió la pregunta de si adoptan el mismo patrón de fragmentación que los compuestos N-CICLOALQUIL, 3-AMINO, N'-CICLOALQUIL FTALIMIDAS; con el fin de aclarar este punto, se preparó una serie de compuestos (Tabla - No. 1) que han sido analizados por espectrometría de masas, dando como resultado esta tesis.

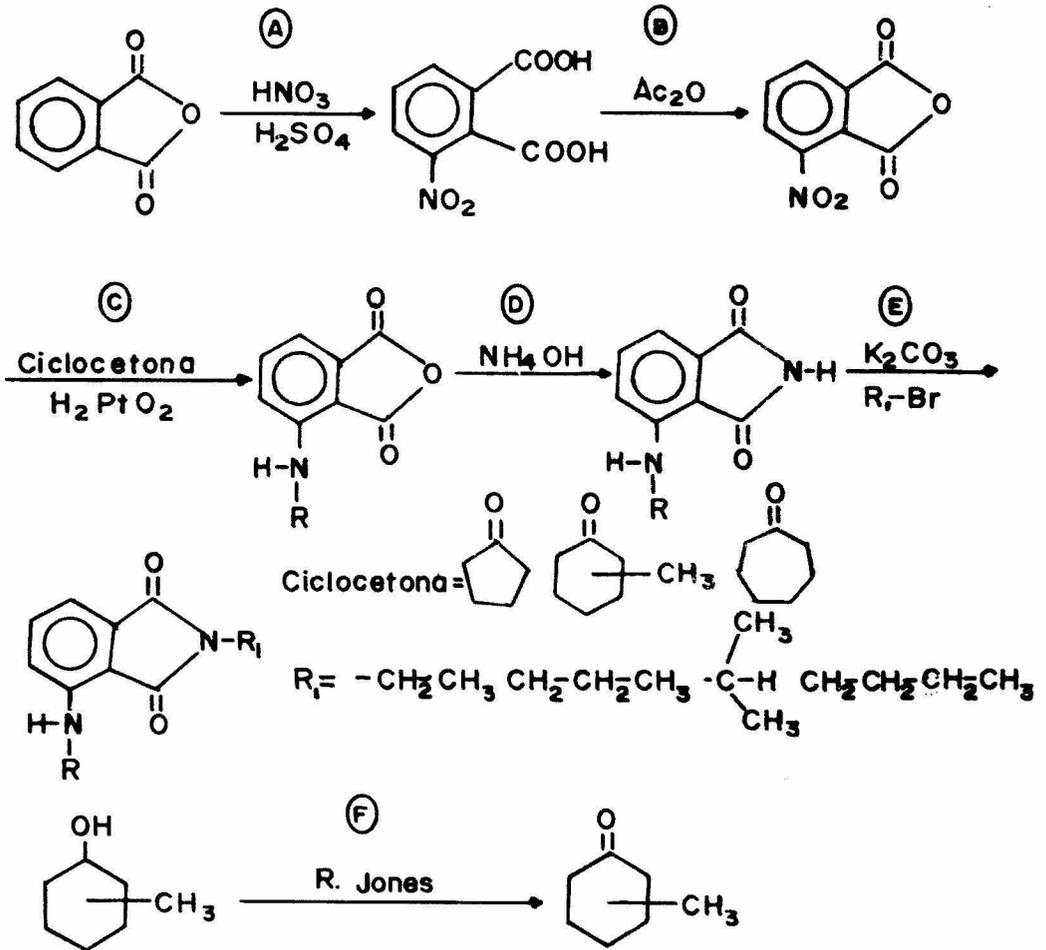
PARTE EXPERIMENTAL.

a) Obtención de compuestos

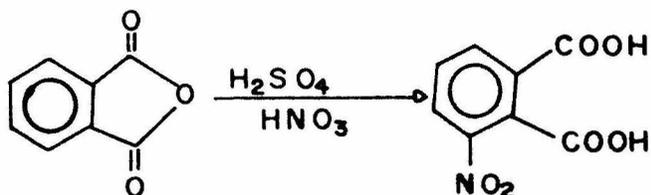
b).Discusión de espectros.

a). - OBTENCION DE COMPUESTOS.

ESQUEMA DE SINTESIS.

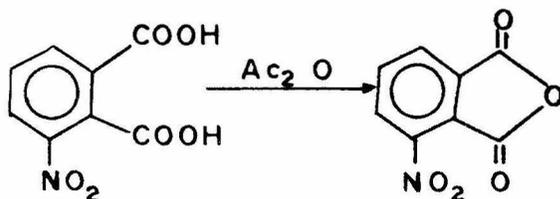


A.- OBTENCION DEL ACIDO 3-NITROFTALICO¹³



En un matr az de bola de 500 ml se colocaron 32 ml de Ac. Sulfúrico comercial y 25 g de Anhídrido Ft lico, la mezcla se calentó y agitó; cuando la mezcla alcanzó $80^{\circ}C$ se le añadieron 55 ml de Acido Nítrico concentrado, gota a gota, en un tiempo aproximado de 8 hrs. controlando la temperatura de 100 a $110^{\circ}C$; terminado el goteo la mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 12 hrs. Posteriormente se vertió sobre 200 ml de agua fría, se filtró al vació y el residuo del filtrado se lavó con agua varias veces, el sólido se -recristalizó en agua, quedando en solución el Ac. 4-Nitroftálico.- Se filtró y el sólido se secó al vació obteniendose 20 g de Ac. 3-Nitroftálico con un rendimiento de 54.7 % y punto de fusión de $212-214^{\circ}C$.

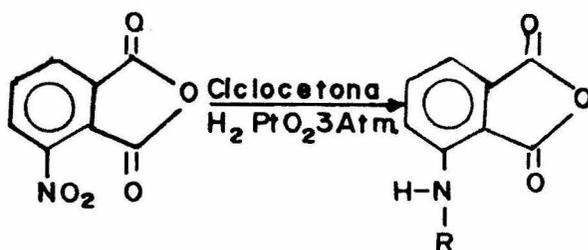
B.- OBTENCION DEL ANHIDRIDO 3-NITROFTALICO¹⁴.



Se sometieron a reflujo 20 g de Ac. 3-Nitroftálico en presencia de 18 ml de anhídrido acético durante 15 minutos, la mezcla caliente se vertió sobre un crisol de porcelana y posteriormente se filtró al vació, el residuo del fil-

trado se lavó con cuatro porciones de 10 ml de éter, el residuo se disolvió en acetona y se añadió hexano para recristalizar. Se volvió a filtrar y secar obteniéndose 15 g de anhídrido 3-Nitroftálico con un rendimiento de 81,5 % con p.f. de 160-162^o C.

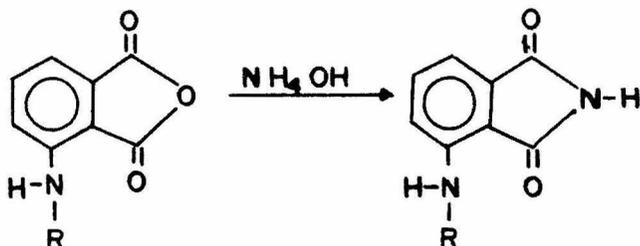
C.- OBTENCION DE ANHIDRIDOS N-CICLOALQUIL, 3-AMINOFTALICOS ¹⁵



En un frasco de hidrogenación se colocaron 1,5 g de anhídrido 3-Nitroftálico los cuales se disolvieron en 75 ml de metanol, se añadieron 5ml de cicloetona y 25 mg de PtO₂ sometiendo a hidrogenación a tres atmósferas durante 5 hrs con agitación a temperatura ambiente.

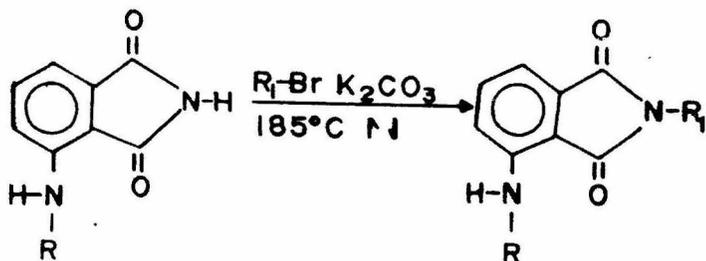
Terminado este lapso se filtró la solución, se evaporó el disolvente y se le corrió una cromatoplaaca de gel de sílice, empleando benceno 100 % como eluyente, observando dos manchas con Rf bastante definido para cada una de ellas, ambas son fluorescentes al UV y coloridas al visible.- Dichos constituyentes se separan por medio de cromatografía en columna de gel de sílice, utilizando benceno como eluyente. De las primeras fracciones se obtiene el anhídrido N-Cicloalquil, 3-Aminoftálico (cristales amarillos), posteriormente, utilizando como eluyente benceno-etanol 50-50 %, se recolecta anhídrido 3-Aminoftálico.

D.- OBTENCION DE N-CICLOALQUIL, 3-AMINOFTALIMIDAS¹⁶.



Se colocan a reflujo 1.5 g de anhídrido N-Cicloalquil, 3-Aminoftálico, durante tres horas en presencia de 100 ml de NH_4OH concentrado, a medida que transcurre la reacción se añaden por la boca del refrigerante 10-15 ml de NH_4OH (unas 5 veces). Finalizada la reacción, se deja enfriar y se filtra al vacío, quedando en el papel filtro la N-Cicloalquil, 3-Aminoftalimida. Todas las N-Cicloalquil, 3-Aminoftalimidas preparadas, son de un característico color verde manzana y bastante fluorescentes al UV. Todas ellas fueron identificadas por sus correspondientes espectros de masas.

E - OBTENCION DE N-CICLOALQUIL, 3-AMINO, N'-ALQUILFTALIMIDAS¹⁷.



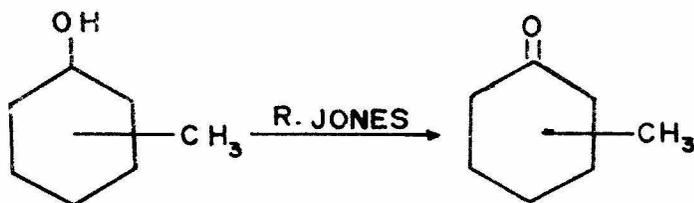
15-25 mg de N-Cicloalquil, 3-Amino ftalimida y 5 ml de bromoalcano, disueltos en 10 ml de N-N dimetil formamida en presencia de 25 mg de carbonato de potasio se calentaron a reflujo durante 12 hrs. Una vez fría, la mezcla de reacción se filtró al vacío, al filtrado se le eliminó el disolvente y el exceso de bromoalcano por destilación a presión reducida y el residuo fué cromato-

grafiado en placas preparativas de gel de sílice usando benceno 100 %.

En la cromatoplaaca aparecieron dos regiones que se separaron y se extrajeron con cloroformo. La sustancia de mayor Rf resultó ser la N-Cicloalquil, 3-Amino, N'-Alquilftalimida; la de menor Rf es la N-Cicloalquil, 3-Amino ftalimida recuperada.

Basándose en ésta técnica se obtuvieron los productos de la Tabla No. 1 cuyos mecanismos y patrón de fragmentación fueron propuestos a través de la presente investigación en espectrometría de masas.

F.- OXIDACION DE CICLOALCOHOLES (REACTIVO DE JONES).¹⁸



15 ml de Cicloalcohol disueltos en 150 ml de acetona se colocaron en un matr az Erlenmeyer de 300 ml a baño de hielo; cuando la mezcla adquirió una temperatura de 0-5^oC se añadió gota a gota y con agitación, reactivo de Jones. La oxidación se dió por terminada cuando se mantuvo la coloración que proporciona el reactivo de Jones, una vez finalizada la oxidación, se eliminó el exceso de Jones con etanol.

La mezcla de reacción se filtró para eliminar las sales de cromo; al filtrado se le añadió agua (para disolver cualquier cantidad de sales crómicas), se extrajo con cloroformo la Ciclocetona, y obteniéndose la misma por evaporación del disolvente.

PRODUCTOS	RENDIMIENTO
N-CICLOPENTIL, 3-AMINO, N'-ETILFTALIMIDA	25 %
N-CICLOPENTIL, 3-AMINO, N'-PROPILFTALIMIDA	32.3 %
N-CICLOPENTIL, 3-AMINO, N'-ISOPROPILFTALIMIDA	33.8 %
N-CICLOHEXIL (2-METIL), 3-AMINO, N'-PROPILFTALIMIDA	31.0 %
N-CICLOHEXIL (2-METIL), 3-AMINO, N'-ISOPROPILFTALIMIDA	32.8 %
N-CICLOHEXIL (2-METIL), 3-AMINO, N'-BUTILFTALIMIDA	15.0 %
N-CICLOHEXIL (3-METIL), 3-AMINO, N'-ETILFTALIMIDA	24.0 %
N-CICLOHEXIL (3-METIL), 3-AMINO, N'-PROPILFTALIMIDA	21.0 %
N-CICLOHEXIL (3-METIL), 3-AMINO, N'-BUTILFTALIMIDA	16.0 %
N-CICLOHEXIL (4-METIL), 3-AMINO, N'-ETILFTALIMIDA	23.0 %
N-CICLOHEXIL (4-METIL), 3-AMINO, N'-PROPILFTALIMIDA	29.0 %
N-CICLOHEXIL (4-METIL), 3-AMINO, N'-ISOPROPILFTALIMIDA	30.0 %
N-CICLOHEXIL (4-METIL), 3-AMINO, N'-BUTILFTALIMIDA	14.0 %
N-CICLOHEPTIL, 3-AMINO, N'-ETILFTALIMIDA	20.0 %
N-CICLOHEPTIL, 3-AMINO, N'-PROPILFTALIMIDA	30.0 %
N-CICLOHEPTIL, 3-AMINO, N'-ISOPROPILFTALIMIDA	31.0 %
N-CICLOHEPTIL, 3-AMINO, N'-BUTILFTALIMIDA	13.0 %

T A B L A N o . 1

Todos los compuestos fueron analizados en un Espectrómetro de Masas Hitachi-Perkin Elmer RMU-7H doble foco, utilizando el sistema de introducción normal, con un voltaje de ionización de 75 eV y un voltaje de aceleración de 3.8 Kvolts.

b).- DISCUSION DE ESPECTROS.

La discusión de los espectros de las N-CICLOALQUIL, 3-AMINO, N'-ALQUILFTALIMIDAS se efectuó formando tres grupos de acuerdo a sus propiedades y características, cada uno de los cuales se discute por separado.

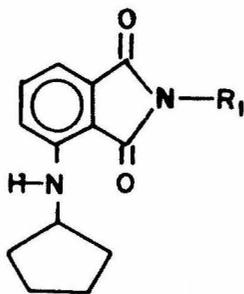
I.- N-CICLOPENTIL, 3-AMINO, N'-ALQUILFTALIMIDAS.

II.- N-(Metil)-CICLOHEXIL, 3-AMINO, N'-ALQUILFTALIMIDAS.

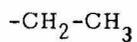
III.- N-CICLOHEPTIL, 3-AMINO, N'-ALQUILFTALIMIDAS.

GRUPO 1

N-CICLOFENTIL, 3-AMINO, N'-ALQUII FTALIMIDAS.



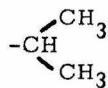
R



(A)



(B)



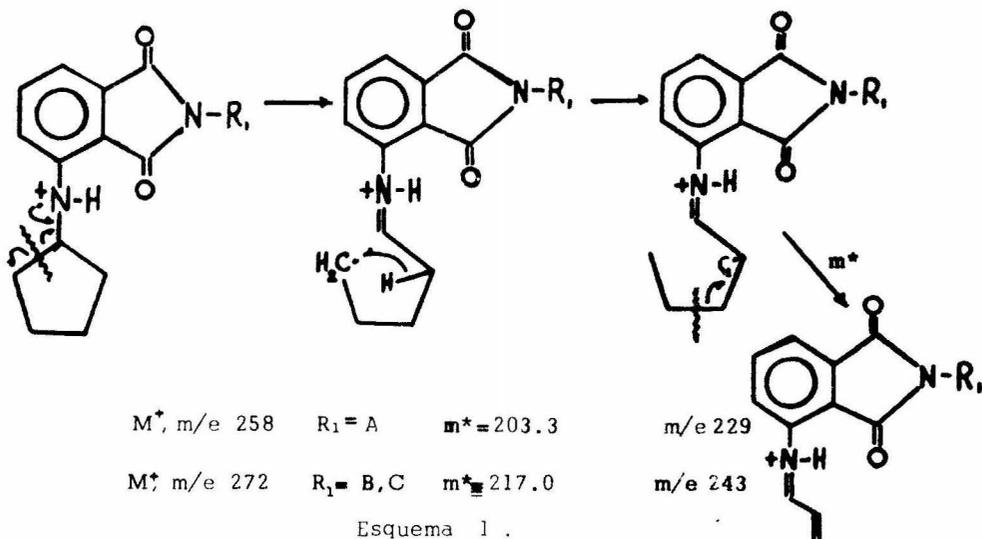
(C)

N-CICLOPENTIL, 3-AMINO, N'-ALQUILFTALIMIDAS (Espectros 1, 2 y 3)

DISCUSION :

FORMACION DEL PICO BASE

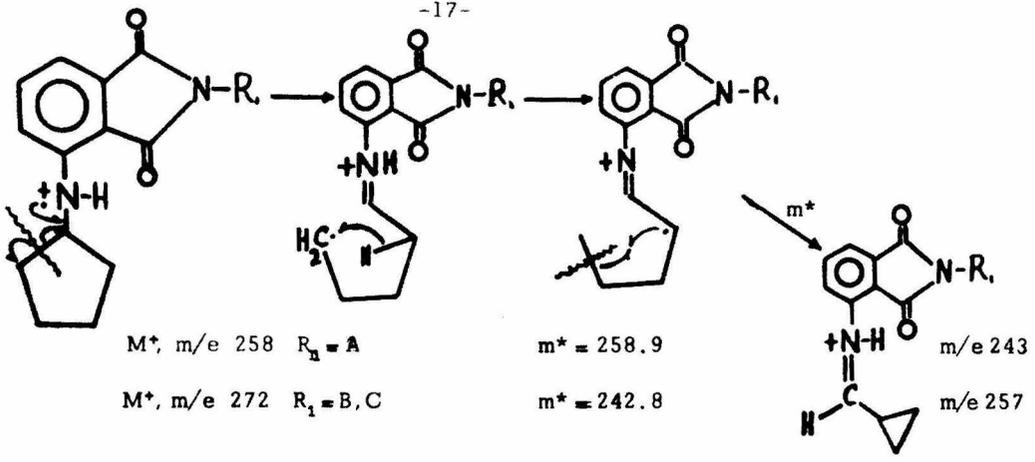
Se origina por un rompimiento en el enlace C-C (1,2) del ciclopentilo, de acuerdo al siguiente esquema de fragmentación. Esquema 1



FORMACION DEL FRAGMENTO DE m/e (M - 15)

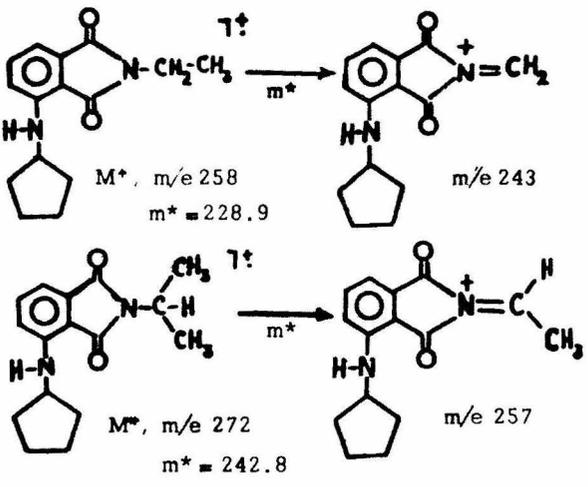
Este fragmento proviene del ión molecular, ocurriendo una fragmentación similar a la que dió origen al pico base, solo que aquí ocurre una ciclización de acuerdo al siguiente esquema. Esquema 2 .

m^* = pico metaestable.



Esquema 2 .

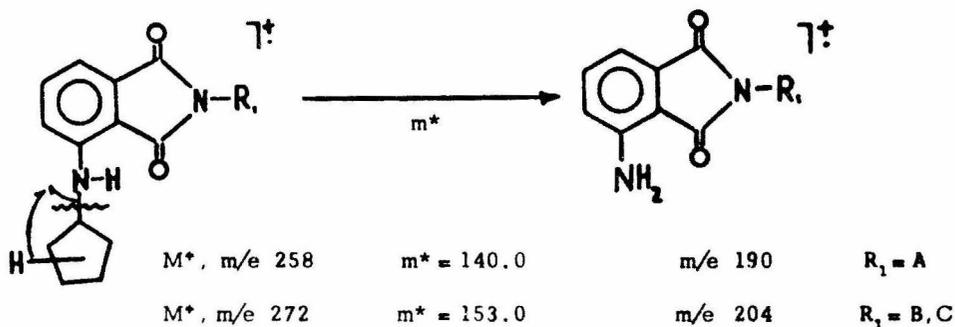
Los fragmentos M - 15 tambien se pueden originar de :



Rompimiento β al Nitrógeno del grupo ftalimídico con pérdida de 1CH_3

FRAGMENTO ORIGINADO A PARTIR DEL ION MOLECULAR POR PERDIDA DEL CICLOPENTILO Y TRANSPOSICION DE UN HIDROGENO .

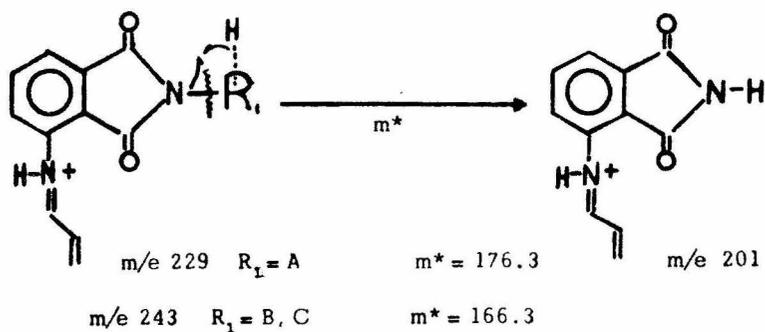
El ión molecular M pierde el ciclopentilo con transposición de un radical hidrógeno al grupo amino de acuerdo al mecanismo de fragmentación siguiente. Esquema 3 .



Esquema 3 .

FORMACION DEL FRAGMENTO DE $m/e\ 201$.

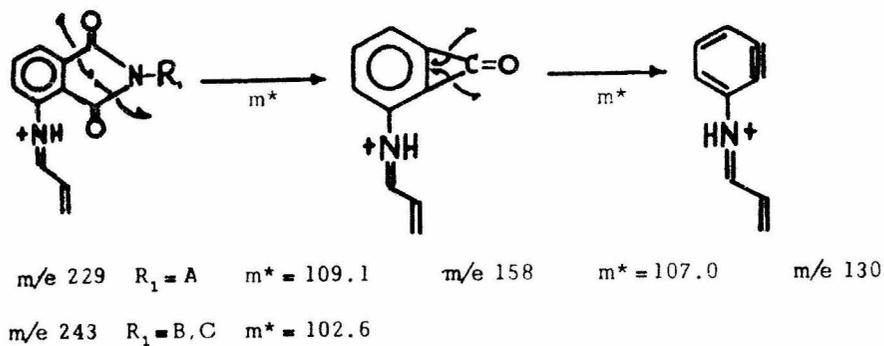
El fragmento $m/e\ 201$ se obtiene por la pérdida del sustituyente alquí-lico en el nitrógeno ftalimídico y transposición de un radical hidrógeno al mismo grupo ftalimídico como se indica en el mecanismo de fragmentación siguiente. Esquema 4 .



Esquema 4 .

FORMACION DE LOS FRAGMENTOS $m/e\ 158$ y $m/e\ 130$.

Las pérdidas de NRCO y de CO en el grupo ftalimido para dar origen a los fragmentos de $m/e\ 158$ y $m/e\ 130$ respectivamente, se observa en todos los compuestos analizados en este grupo. Esquema 5 .

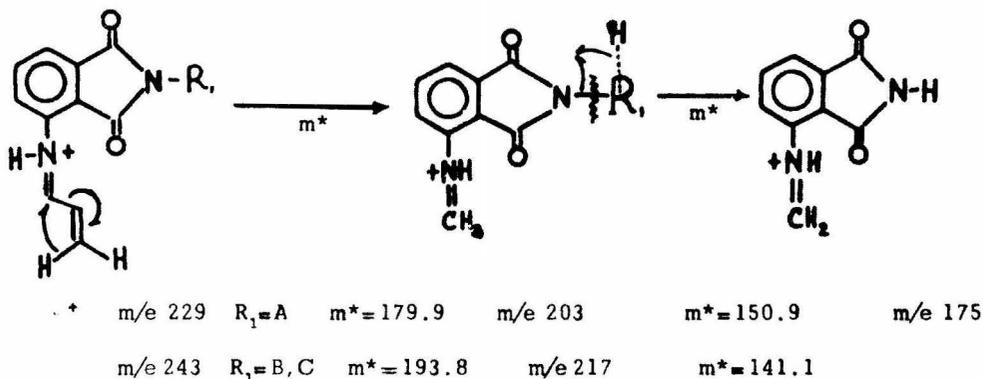


Esquema 5 . .

PERDIDA DE ACETILENO Y DEL GRUPO ALQUILO CON TRANSFOSICION DE UN HIDROGENO A PARTIR DEL FICO BASE .

En todos los picos base de los compuestos analizados ocurre la pérdida de acetileno como molécula neutra y los fragmentos obtenidos pierden el grupo alquilo con transferencia de un hidrógeno al nitrógeno ftalimídico.

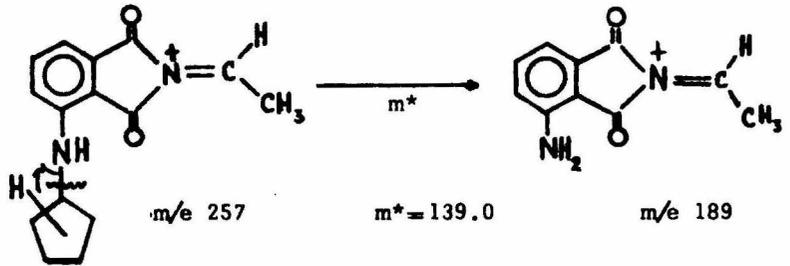
Esquema 6 .



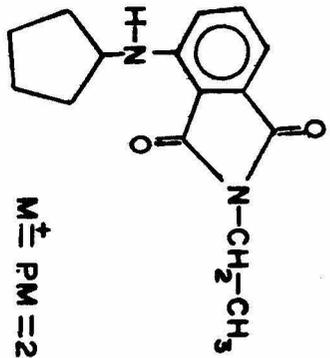
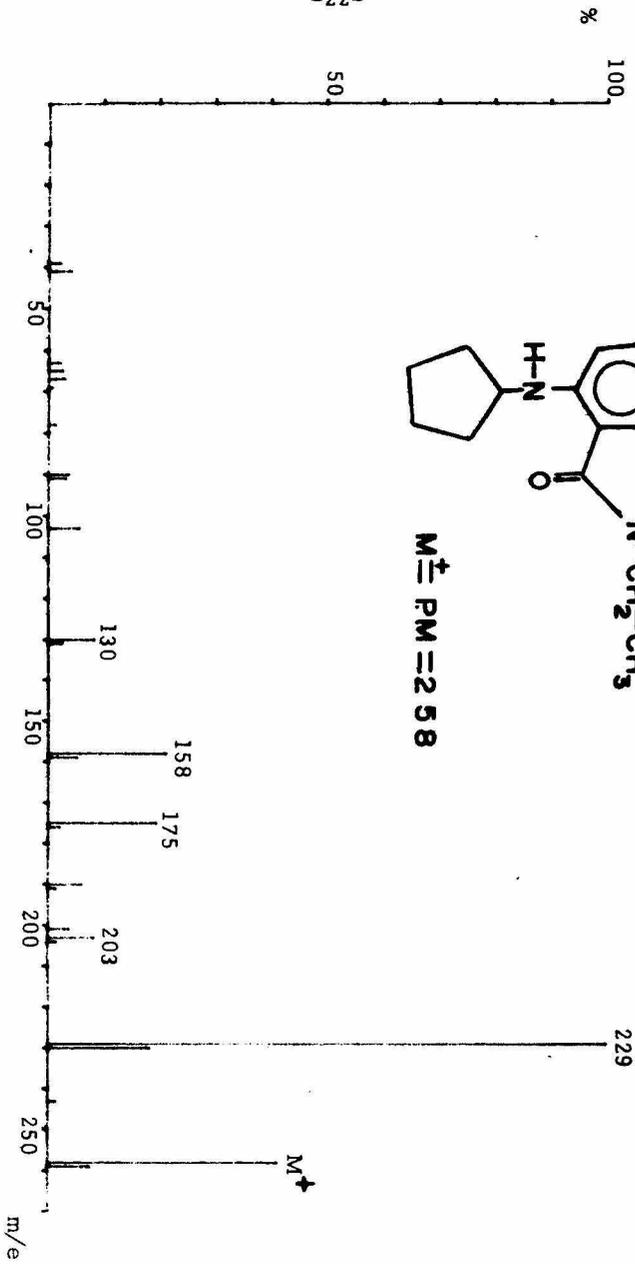
Esquema 6 .

FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 189 .

Como caso especial, el espectro del compuesto N-Ciclopentil, 3-Amino, N'-Isopropilftalimida presenta el fragmento de m/e 189 el cual proviene del ión m/e 257, por pérdida del ciclopentilo y transposición de un radical hidrógeno al grupo amino como se indica en el esquema 7 .

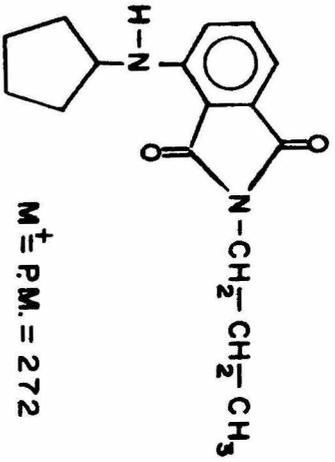
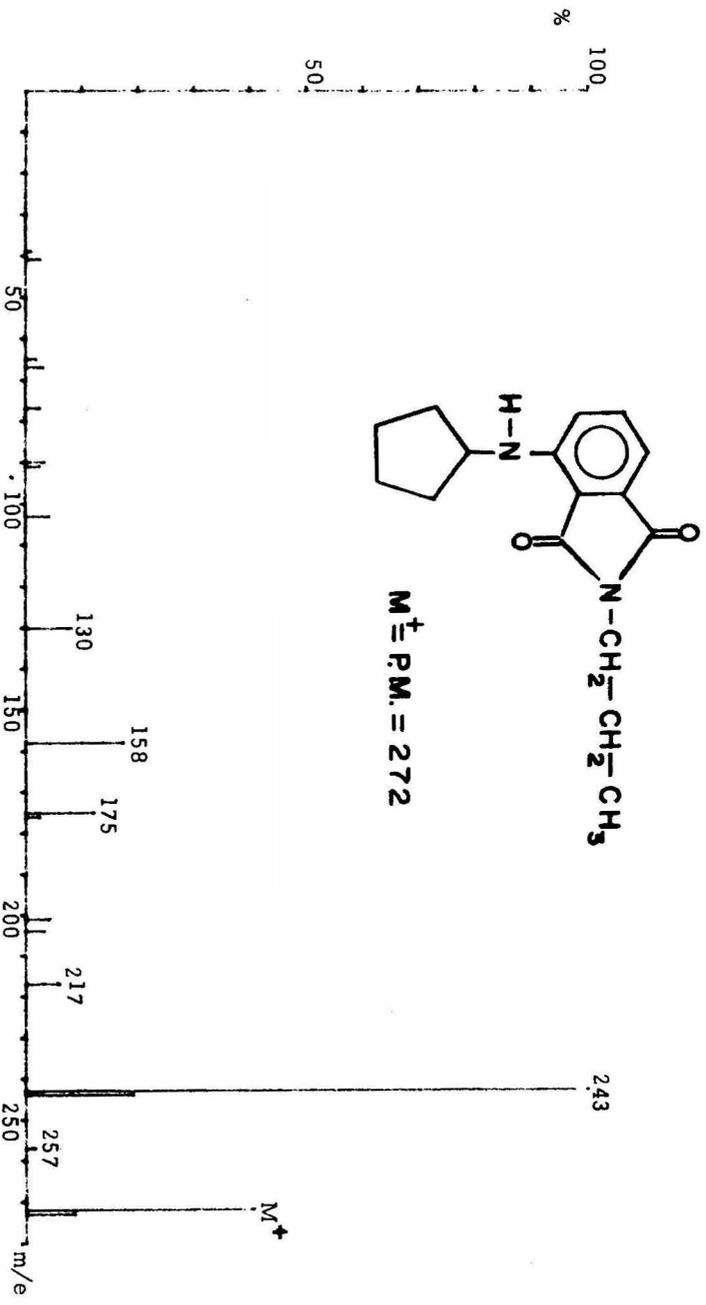


Esquema 7 .

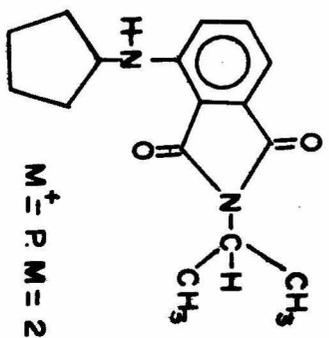
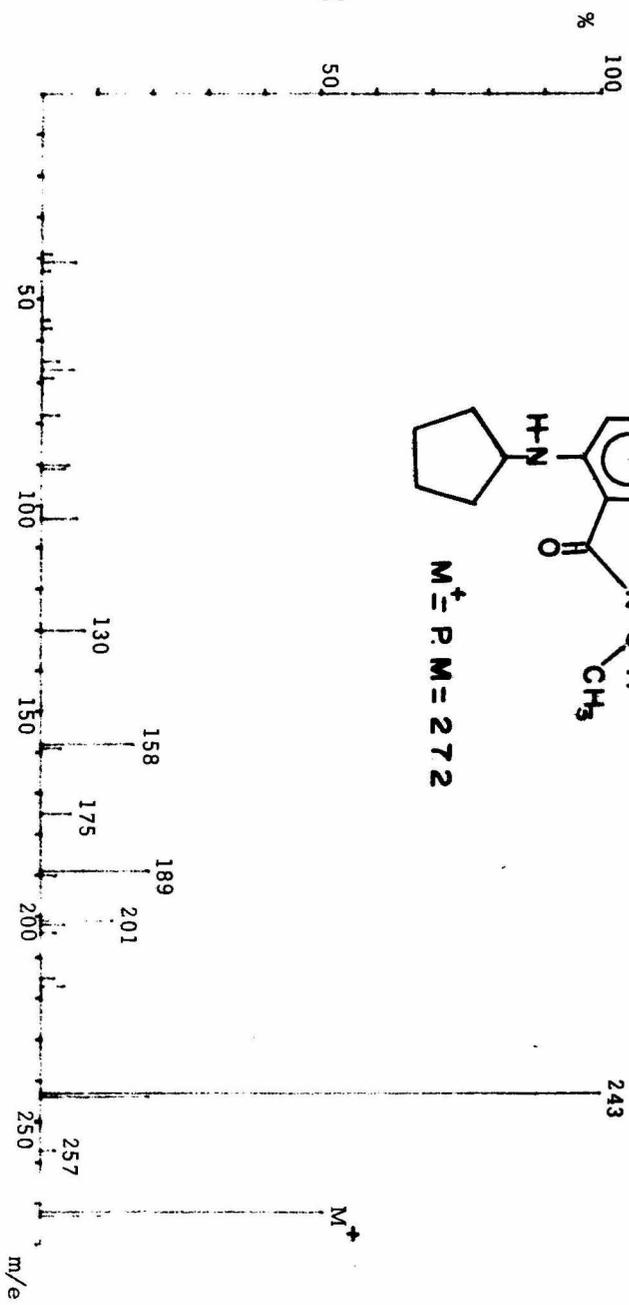


M^{\pm} PM = 258

Espectro No. 1



Espectro No. 2

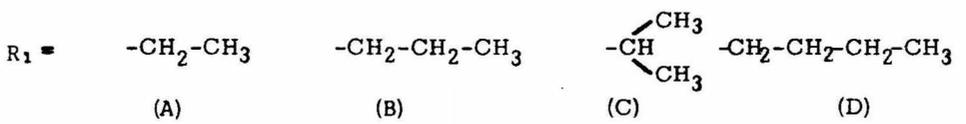
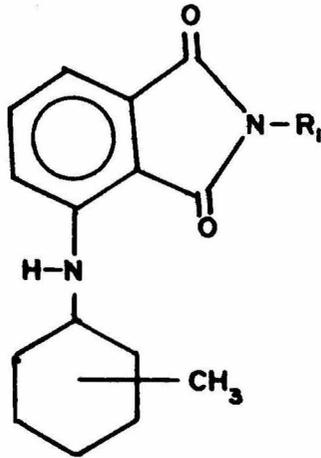


$M^+ \text{ P.M.} = 272$

Espectro No. 3

GRUPO 11

N-(Metil)-CICLOHEXIL, 3-AMINO, N'-ALQUILFTALIMIDAS.

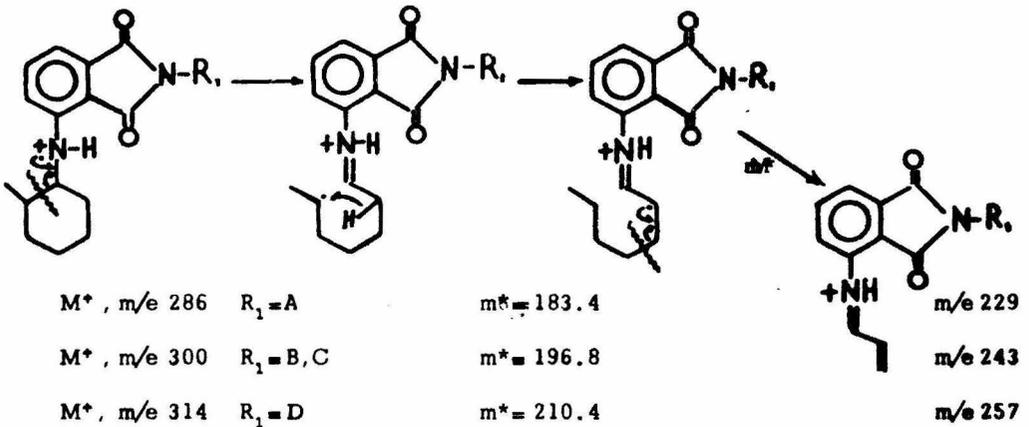


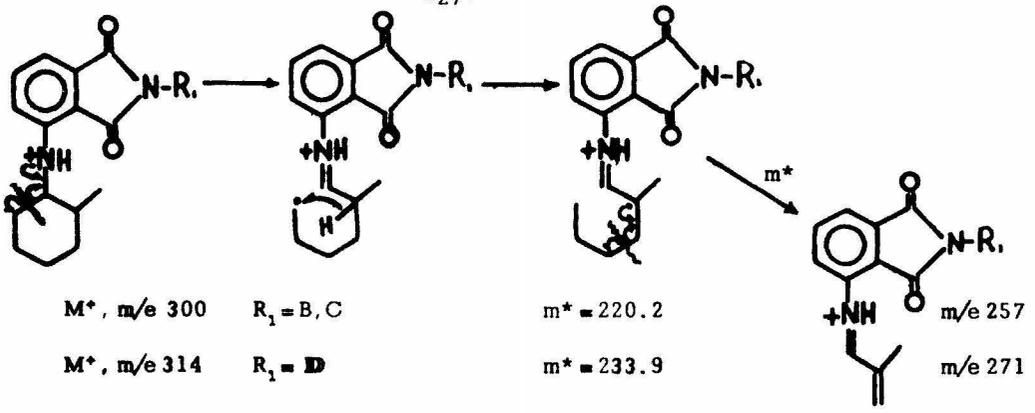
N-(Metil)-CICLOHEXIL, 3-AMINO, N'-ALQUII FTALIMIDAS (Espectros 4-13)

DISCUSION :

FORMACION DEL PICO BASE

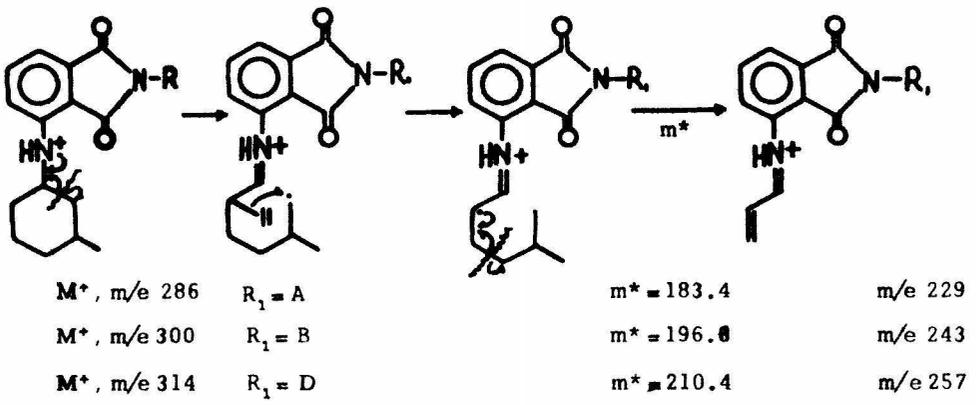
Cuando se tiene el ciclohexano con un metilo en la posición 2 ó 4, el pico base se origina por el rompimiento de la ligadura C-C (1,2), - perdiendose el radical alquilico más pesado y quedando el fragmento imino catiónico como pico base.- Tambien ocurre un rompimiento en la unión de los carbonos 1 y 6, para dar un fragmento bastante abundante, el cual tiene al grupo metilo en la posición 2, perdiéndose el radical menos pesado. Esquema 8 .

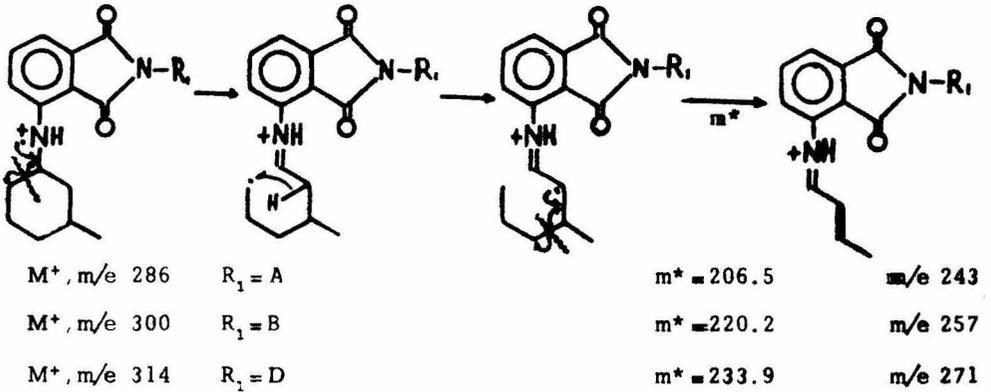




Esquema 8 .

Cuando se tiene el ciclohexilo con un metilo en la posición 3, el pico base en este caso corresponde a la ruptura de la unión C-C (1,6), en la cual ocurre el mismo mecanismo de fragmentación que cuando el metilo está en la posición 2, (perdiéndose el radical alquílico menos pesado y conservándose el metilo sobre el catión imino formado). Mientras que el rompimiento de la unión C-C (1,2) solo da lugar a uno de los fragmentos de bastante abundancia relativa. Esquema 9 .



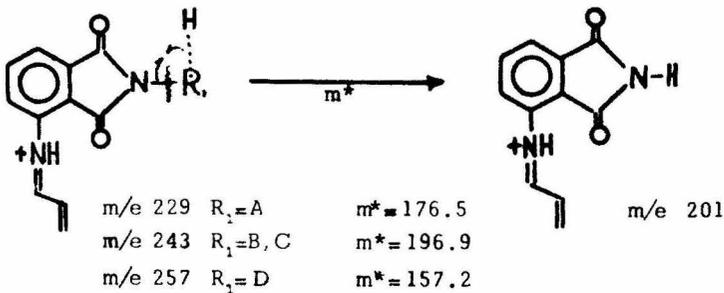


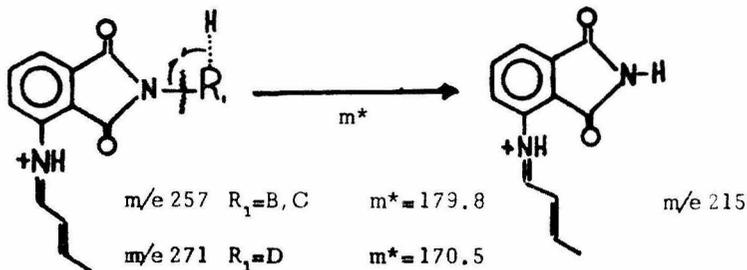
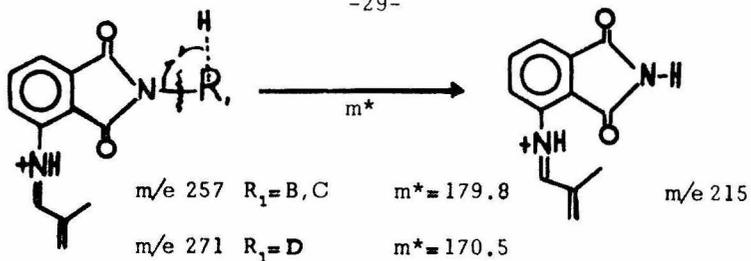
Esquema 9 .

FORMACION DE LOS FRAGMENTOS m/e 215 y m/e 201 .

Como se ha visto, cuando tenemos un metilo en posición 2 ó 3 sobre el ciclohexilo, ocurren los rompimientos sobre las uniones C-C (1,2) y (1,6), dando dos fragmentos bastante importantes, de los cuales uno de ellos es el pico base.

A partir de estos dos fragmentos, por pérdida del alquilo y transposición de un radical hidrógeno al nitrógeno de la ftalimida, se obtienen los fragmentos de m/e 215 y m/e 201. Esquema 10 .



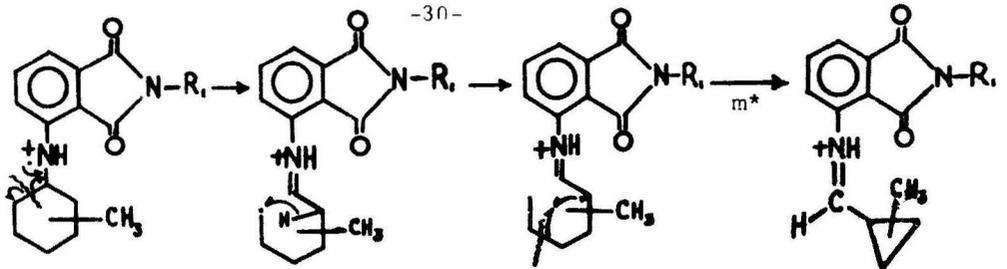


Esquema 10 .

FORMACION DE LOS FRAGMENTOS m/e (M-29) y m/e (M-15) .

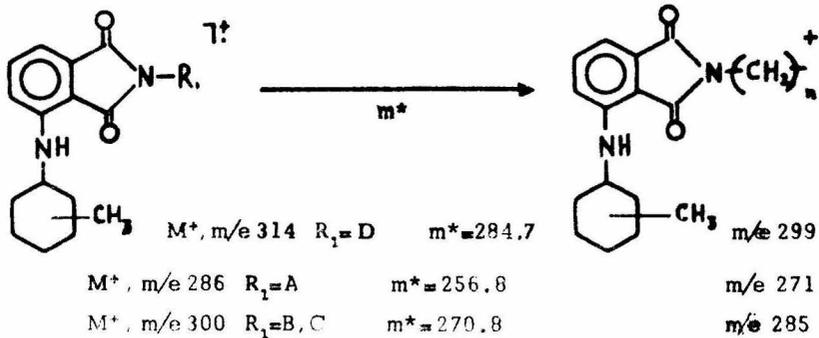
El fragmento m/e (M-29) proviene del ión molecular por ruptura de la unión C-C (1,6) del ciclohexilio sustituido de acuerdo al siguiente mecanismo de fragmentación. Esquema 11.

El fragmento m/e (M-15) se origina del ión molecular por pérdida de un radical metilo de la cadena alifática unida al nitrógeno ftalimídico. Esquema 11a.



M^+ , m/e 286	$R_1 = A$	$m^* = 231.0$	m/e 257
M^+ , m/e 300	$R_1 = B, C$	$m^* = 244.8$	m/e 271
M^+ , m/e 314	$R_1 = D$	$m^* = 258.7$	m/e 285

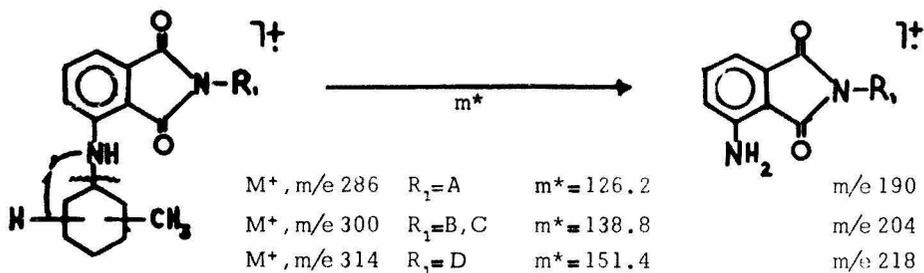
Esquema 11 .



Esquema 11a .

FRAGMENTO ORIGINADO A PARTIR DEL ION MOLECULAR POR PERDIDA DEL CICLOHEXILIO SUSTITUIDO Y TRANSPOSICION DE UN RADICAL HIDROGENO.

En todos los iones moleculares de éste grupo ocurre la pérdida del ciclohexilo sustituido, con transposición de un radical hidrógeno al grupo amino. Esquema 12 .

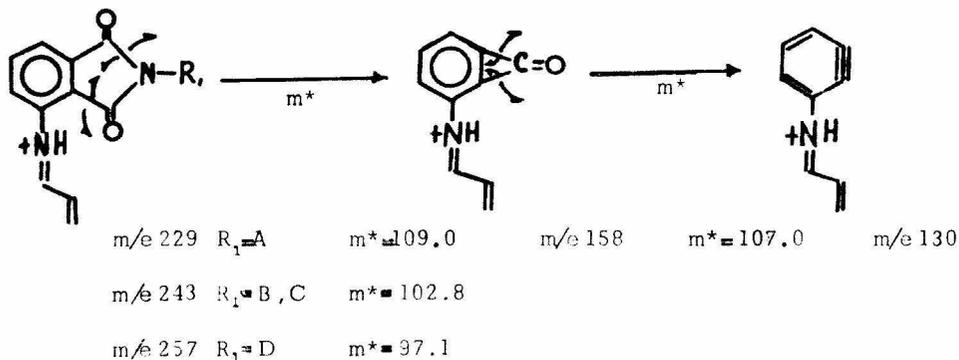


Esquema 12 .

FORMACION DE LOS FRAGMENTOS m/e 158 y m/e 130 .

A partir del fragmento, que para los casos de metilo en posición 2 ó 4 corresponde al pico base y que para el caso de metilo en posición 3 corresponde a un fragmento bastante abundante, en el grupo ftalimido ocurren pérdidas de $NRCO$ y de CO para dar los picos de m/e 158 y m/e 130.

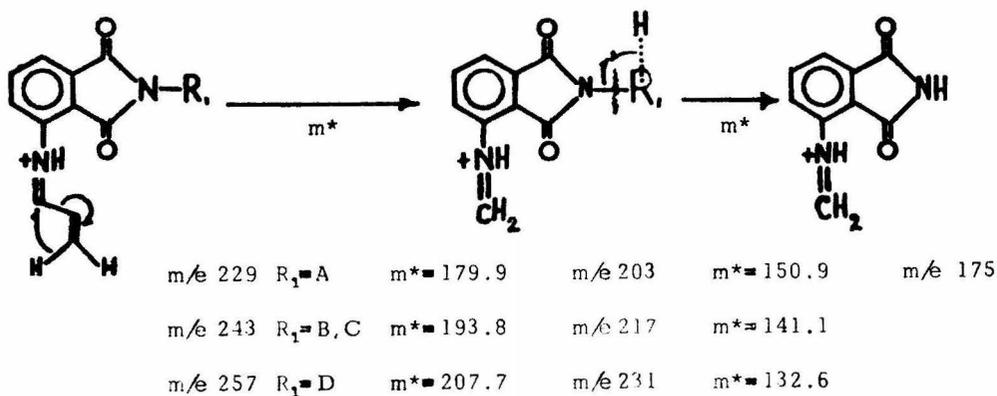
Esquema 13 .



Esquema 13.

PERDIDA DE ACETILENO A PARTIR DEL PICO BASE Y ELIMINACION SUBSECUENTE DEL GRUPO ALQUILO CON TRANSPOSICION DE UN RADICAL HIDROGENO.

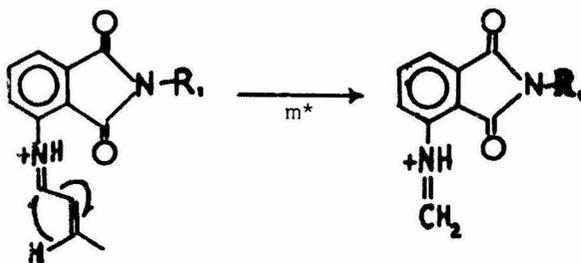
En los casos de metilo en posición 2 ó 4, constituye el pico base, pero con el metilo en posición 3 viene a ser uno de los fragmentos más abundantes.- Estos fragmentos sufren la pérdida de acetileno como molécula neutra y posteriormente los fragmentos obtenidos pierden el grupo alquilo con transferencia de un hidrógeno al nitrógeno ftalimídico. Esq. 14.



Esquema 14 .

PERDIDAS ORIGINADAS A PARTIR DEL PICO BASE PROVENIENTE DEL COMPUESTO N-(3-Metil)-CICLOHEXIL, 3-AMINO, N'-ALQUIILFTALIMIDA .

a). Pérdida de $CH_3C\equiv CH$ como molécula neutra, de acuerdo al siguiente mecanismo de fragmentación. Esquema 15.

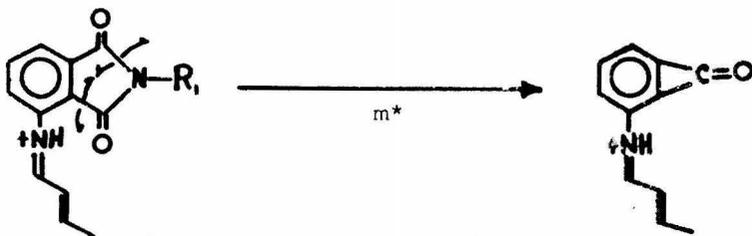


m/e 243	R ₁ =A	m* = 169.6	m/e 203
m/e 257	R ₁ =B	m* = 183.3	m/e 217
m/e 271	R ₁ =D	m* = 196.9	m/e 231

Esquema 15 .

b).- Pérdida de NRCO como fragmento neutro para dar el pico de m/e 172 .

Esquema 15a .



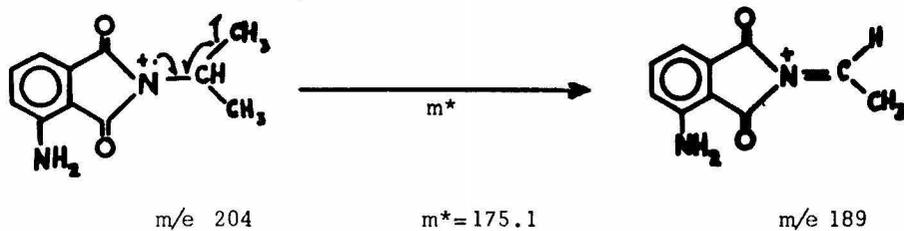
m/e 243	R ₁ =A	m* = 121.7	m/e 172
m/e 257	R ₁ =B	m* = 115.1	m/e 172
m/e 271	R ₁ =D	m* = 109.1	m/e 172

Esquema 15a .

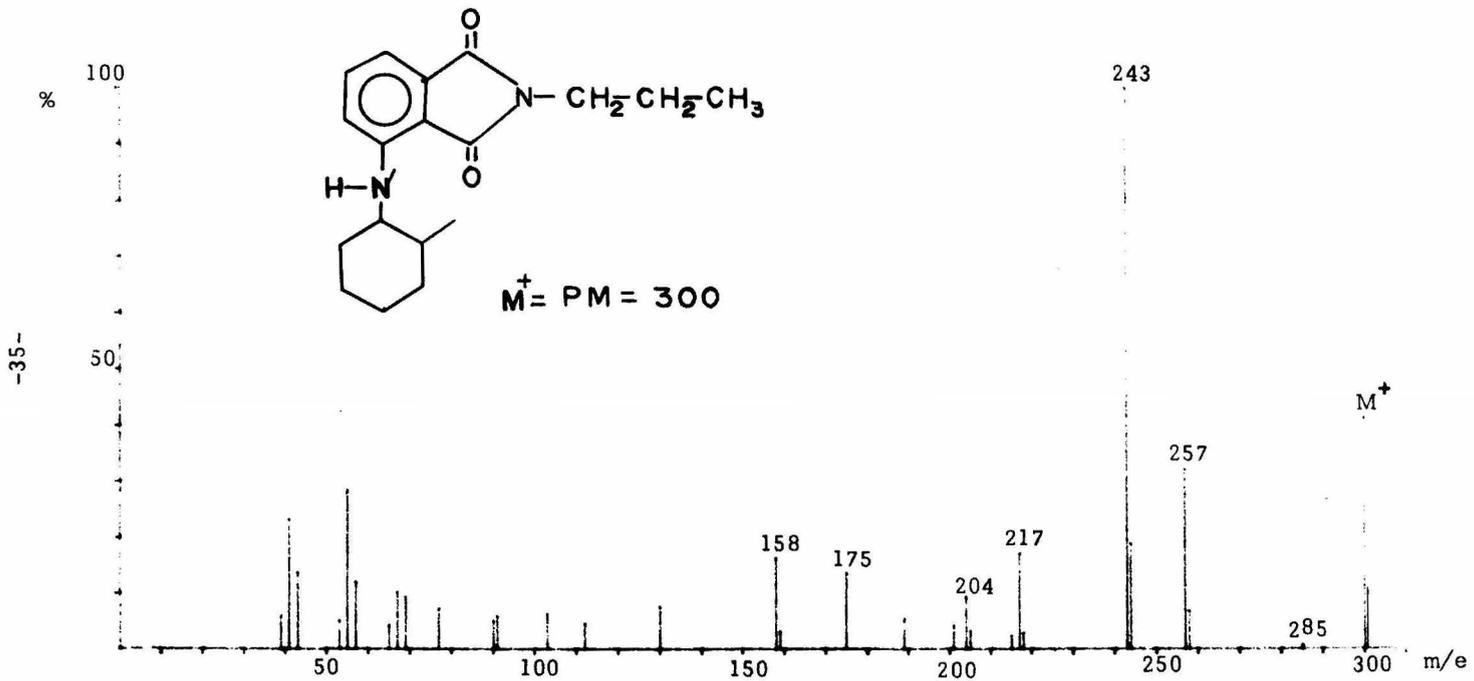
FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 189 .

Nuevamente vuelve a aparecer este fragmento como caso especial en los espectros de los compuestos (5,8,12).- En el fragmento m/e 204 se -

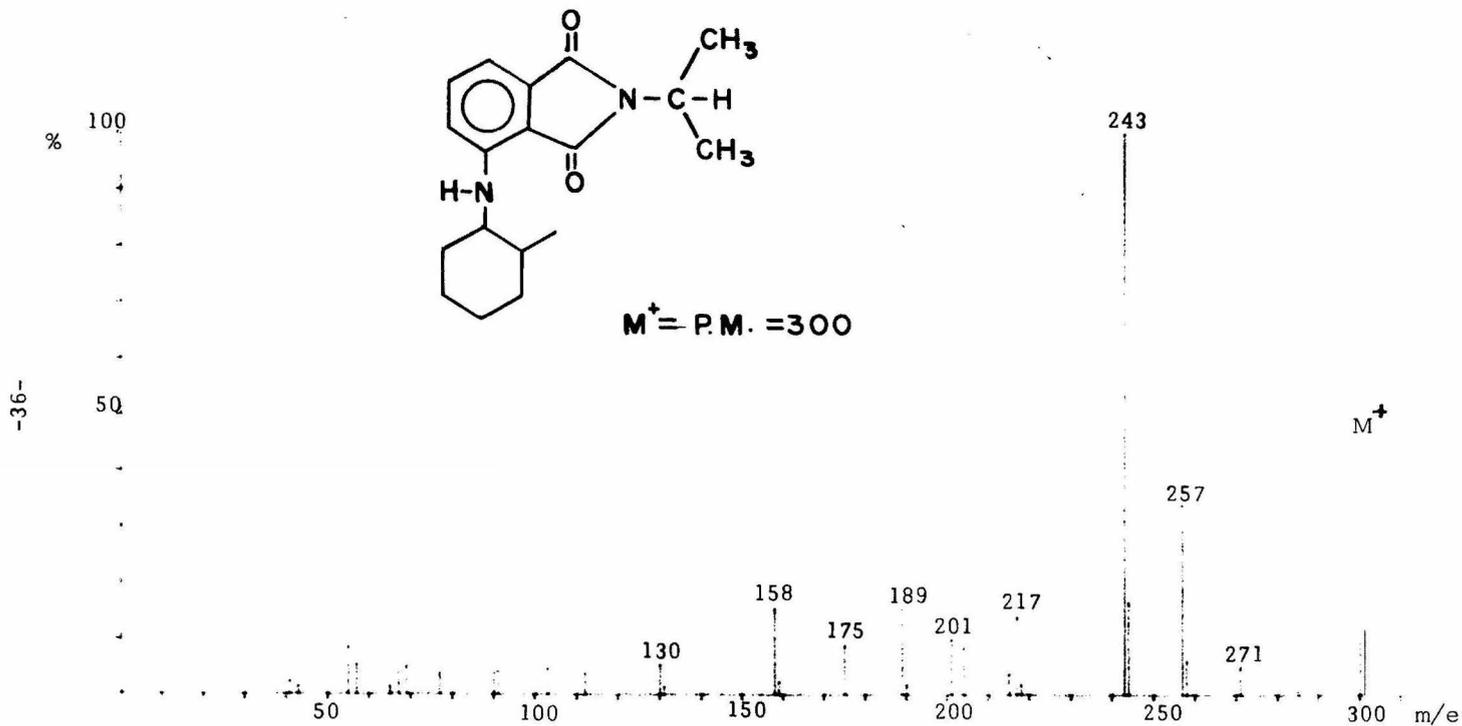
lleva a cabo un rompimiento β al grupo imídico, con pérdida de un metilo ($\cdot\text{CH}_3$) mediante el siguiente mecanismo de fragmentación. Esquema 16.



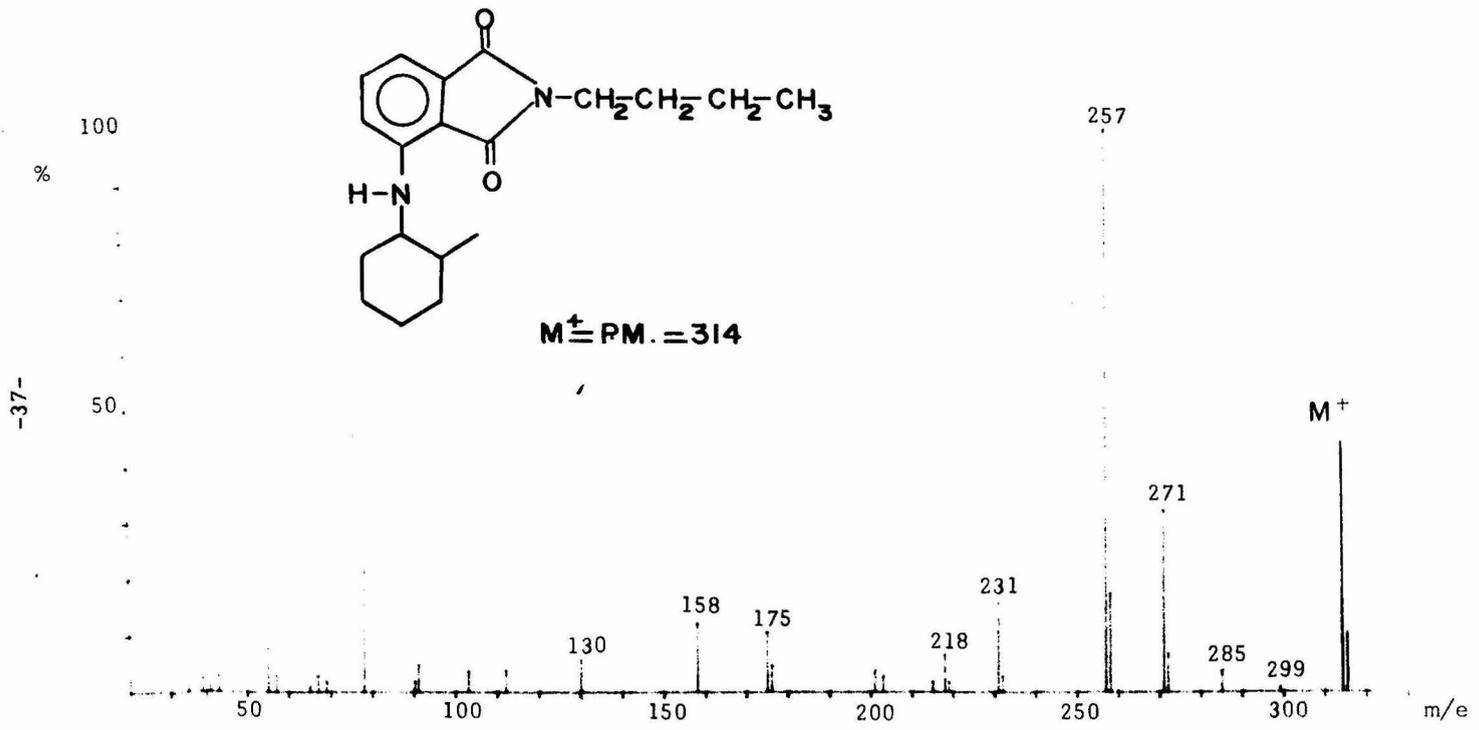
Esquema 16.



Espectro No. 4

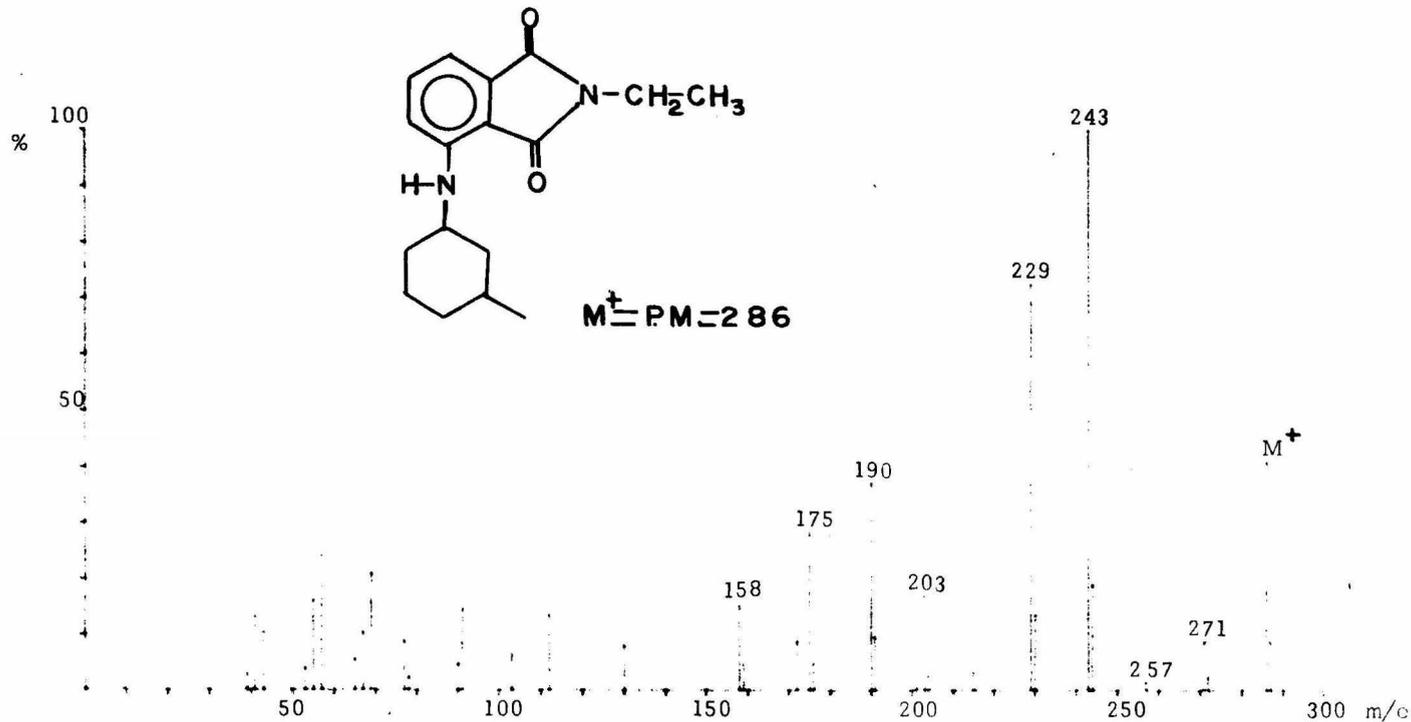


E.spectro No. 5



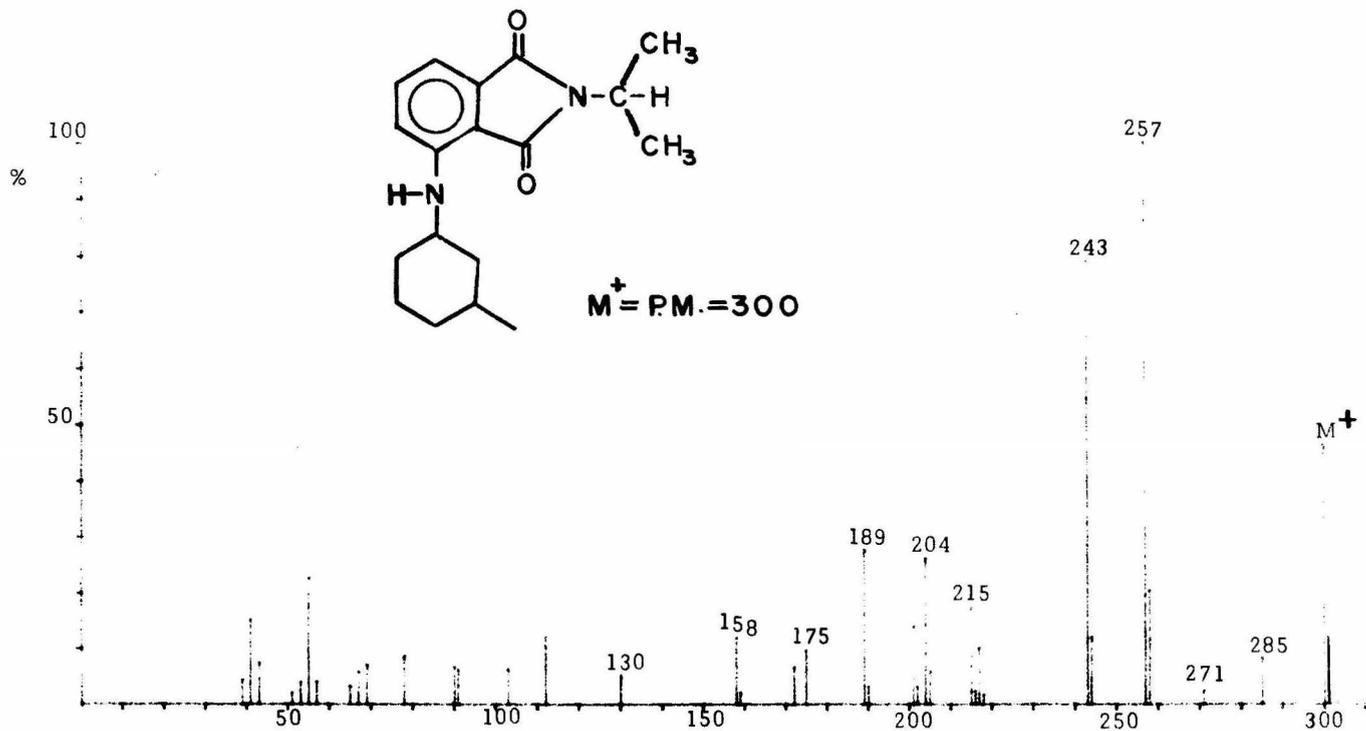
$M^+ = PM. = 314$

Espectró No. 6

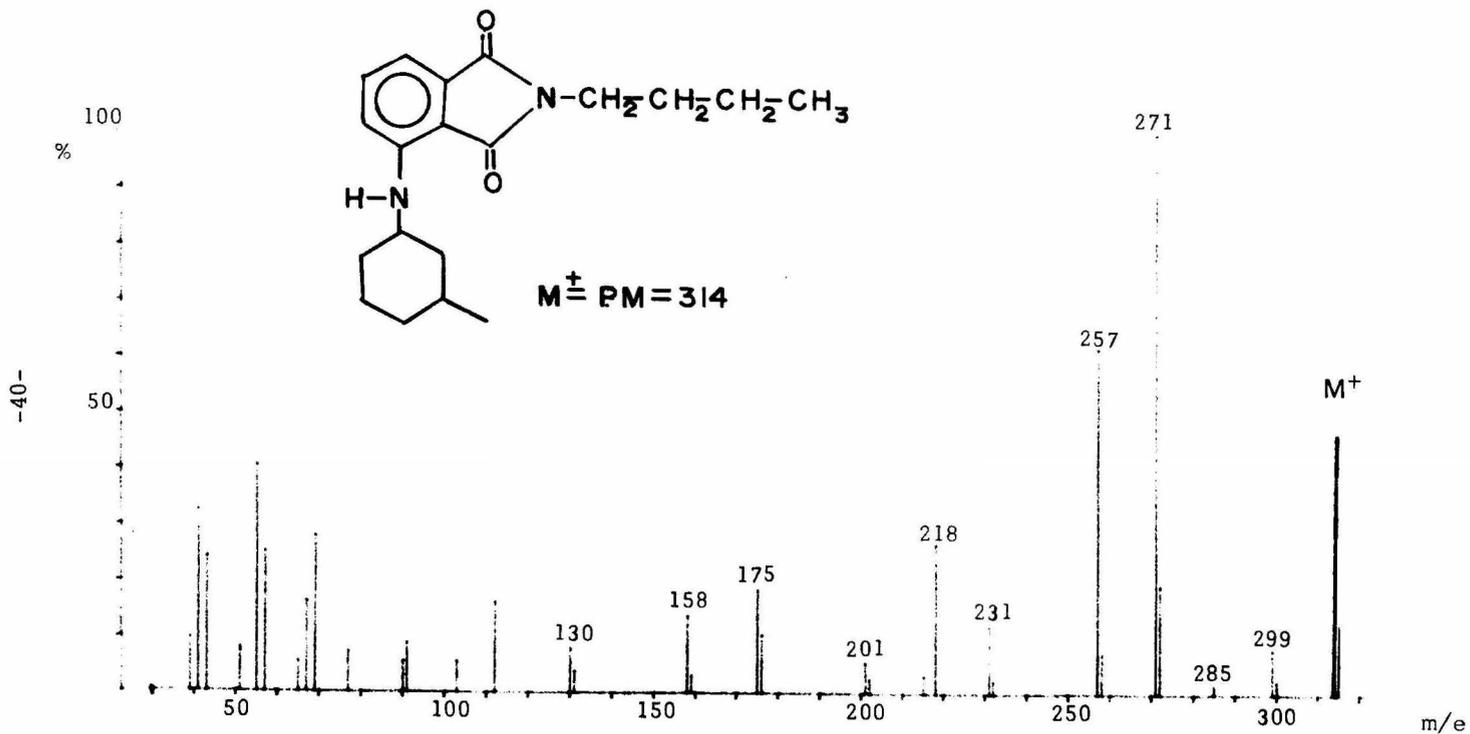


Espectro No. 7

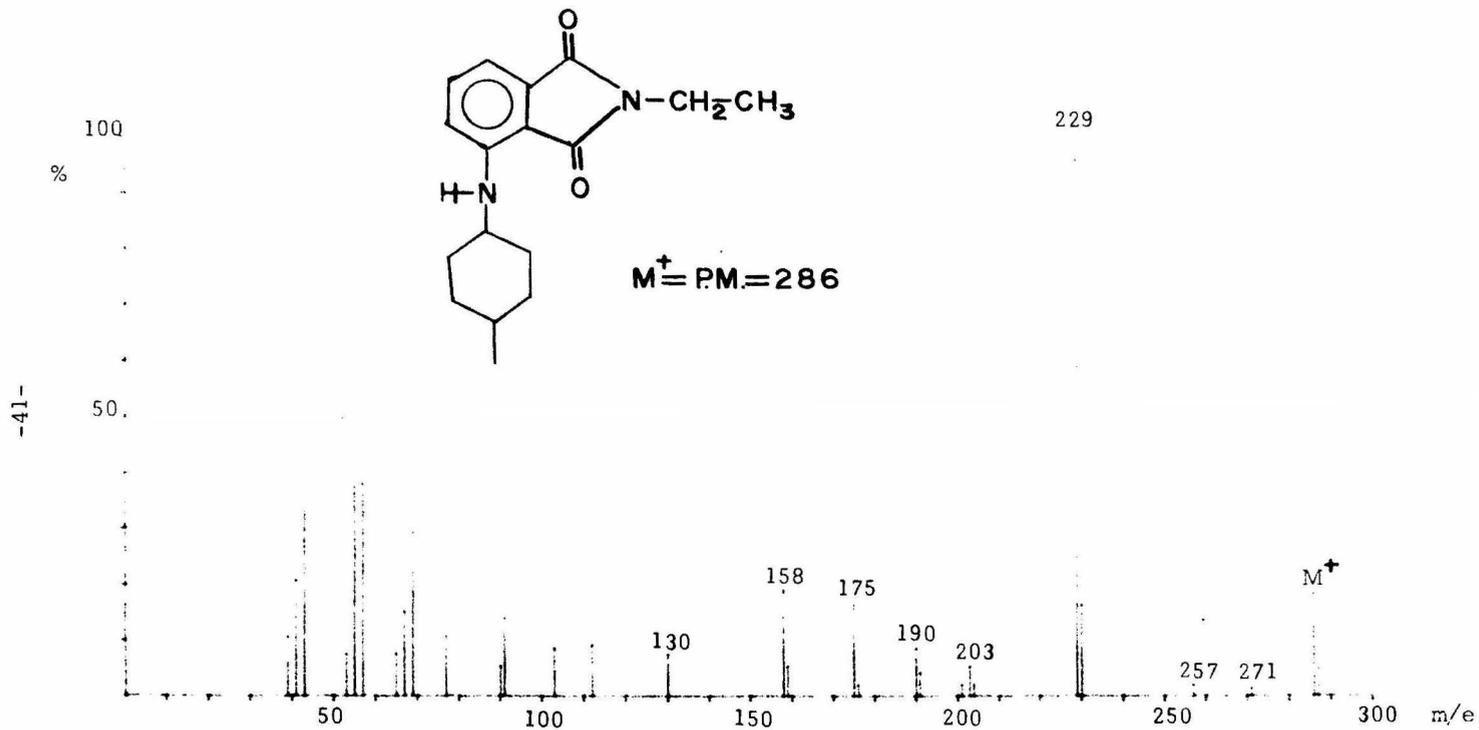
-39-



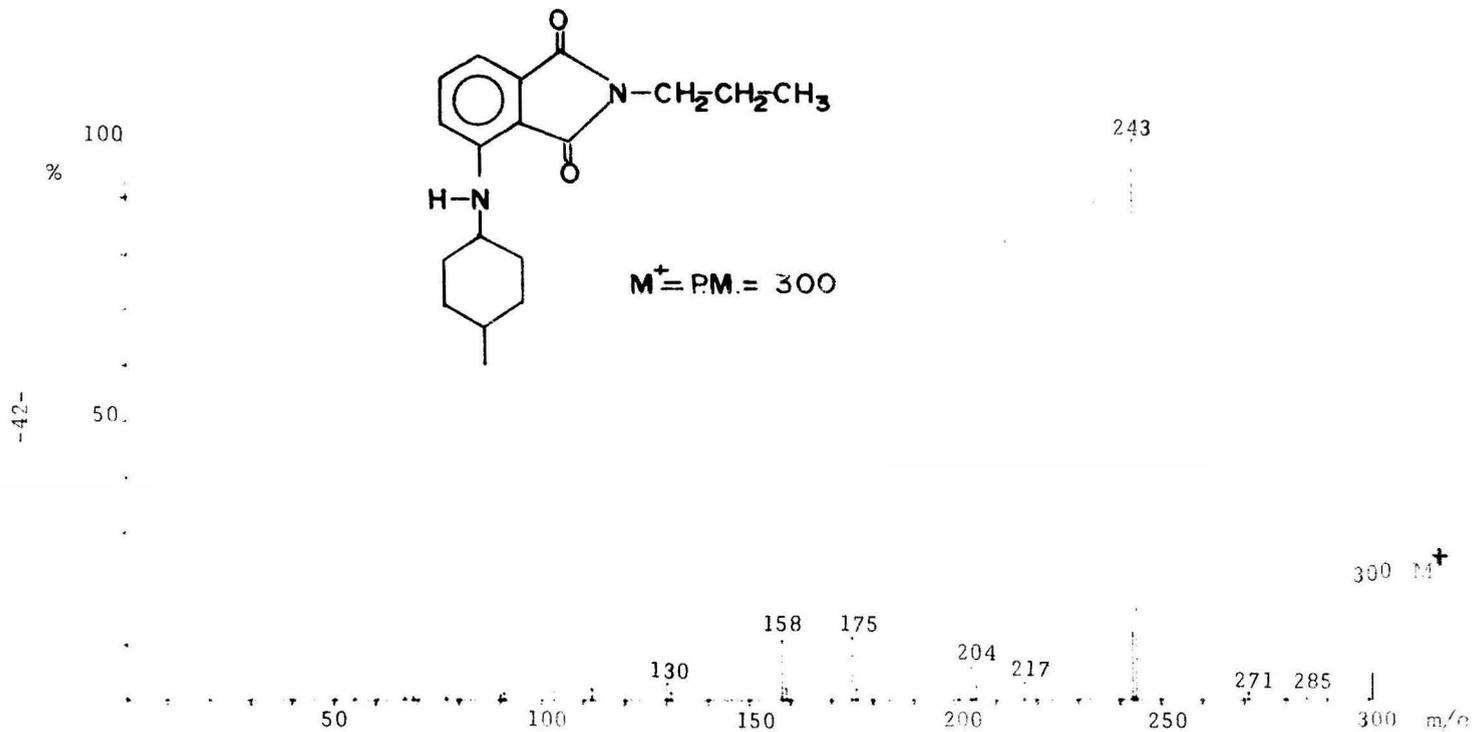
Espectro No. 8



Espectro No. 9

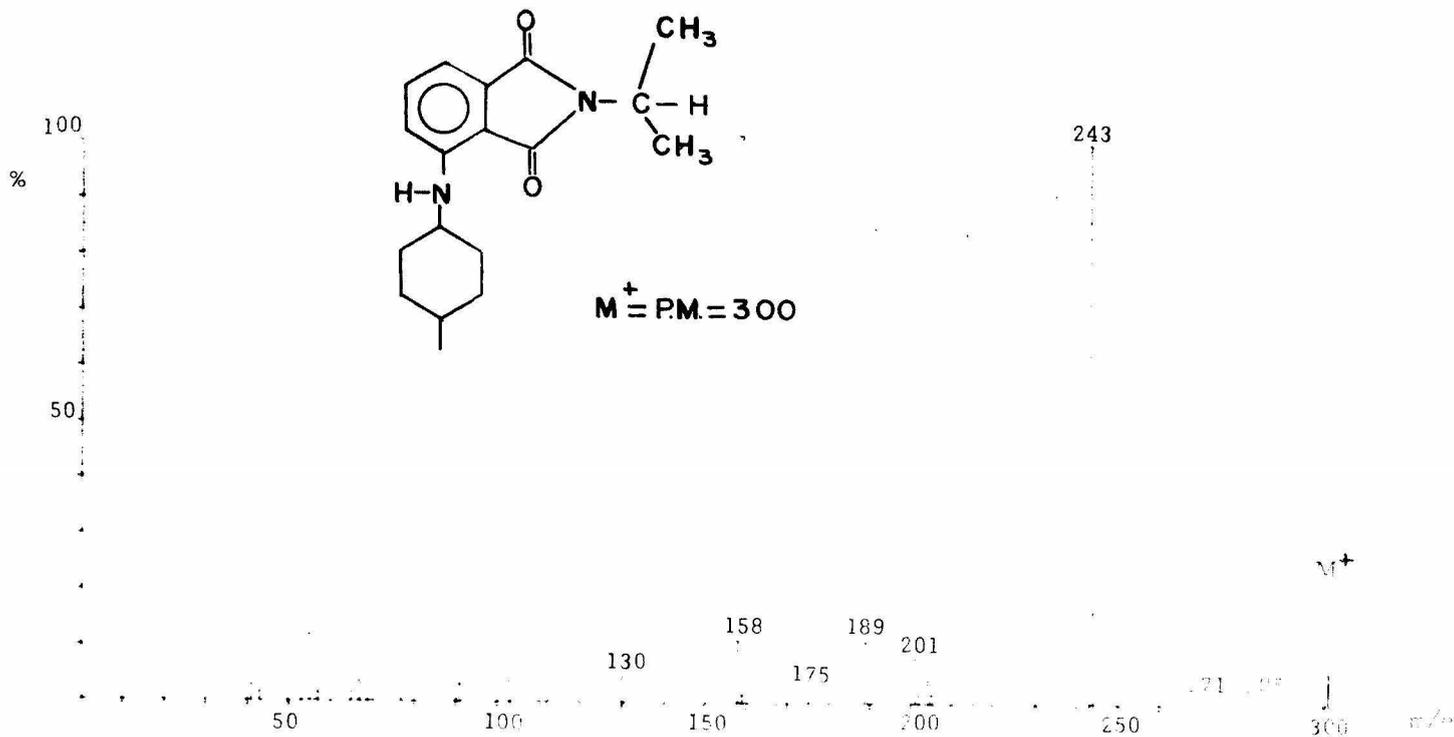


Espectro No. 10



Espectro No. 11

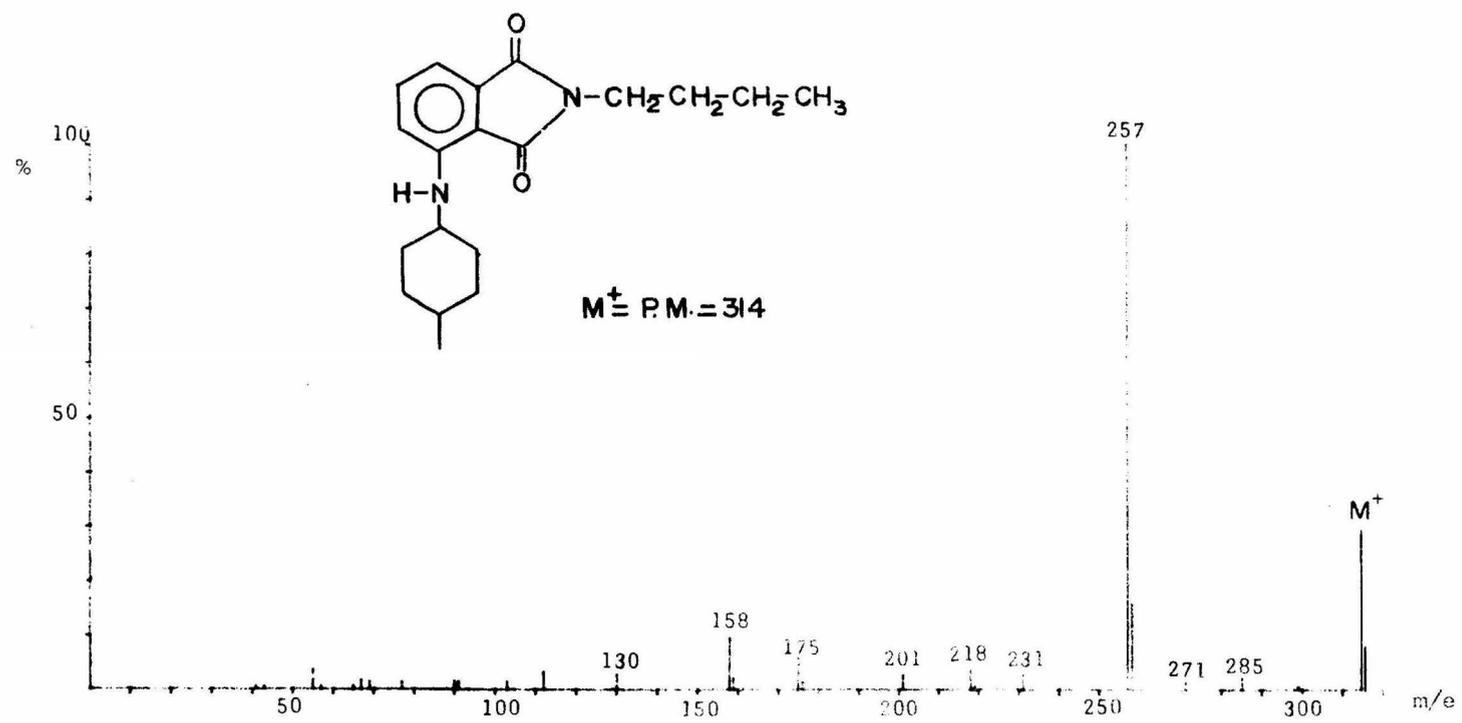
-43-



M⁺ = P.M. = 300

Espectro No. 12

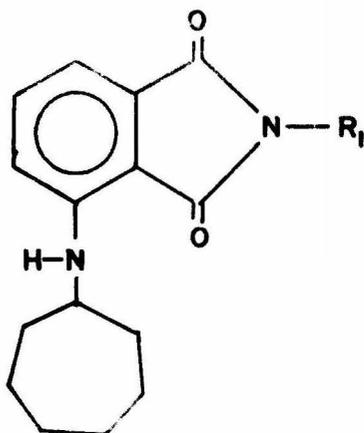
-44-



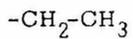
Espectro No. 13

GRUPO 111

N-CICLOHEPTIL, 3-AMINO, N'-ALQUILFTALIMIDAS.



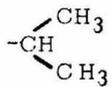
R₁ =



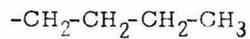
(A)



(B)



(C)



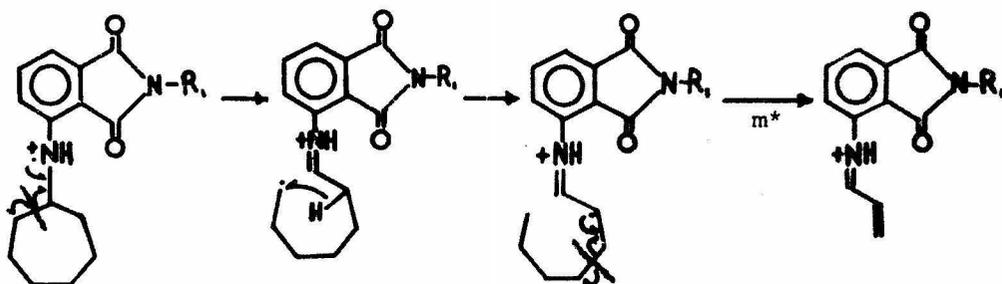
(D)

N-CICLOHEPTIL, 3-AMINO, N'-AIQUIIPTALIMIDAS. (Espectros 14-17)

DISCUSION :

FORMACION DEL PICO BASE

Este se origina a partir del ión molecular mediante el rompimiento de la unión C-C (1,2) del cicloheptilo, de acuerdo al siguiente mecanismo de fragmentación. Esquema 17 .



M⁺, m/e 286

R₁=A

m* = 183.4

m/e 229

M⁺, m/e 300

R₁=B, C

m* = 196.7

m/e 243

M⁺, m/e 314

R₁=D

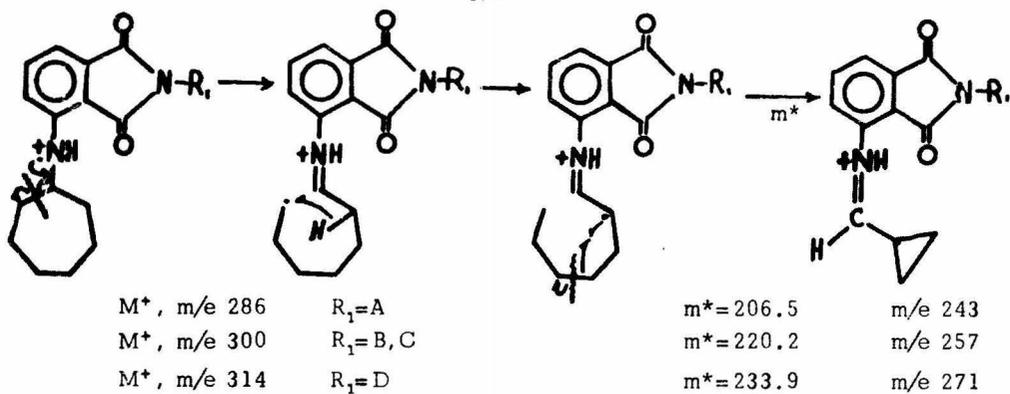
m* = 210.3

m/e 257

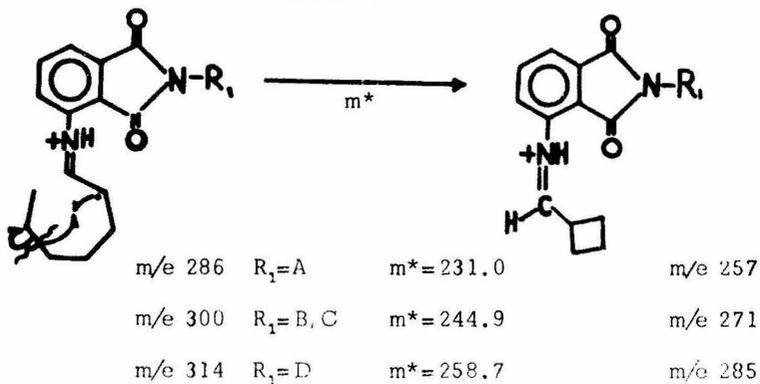
Esquema 17 .

FORMACION DE LOS FRAGMENTOS m/e (M-43) y m/e (M-29) .

Ambos fragmentos provienen del ión molecular por ruptura de la unión C-C (1,2), seguido por la transferencia de un radical hidrógeno del átomo de carbono 7, hacia el radical; con rupturas en δ y ε . Esquemas 18 y 18a .



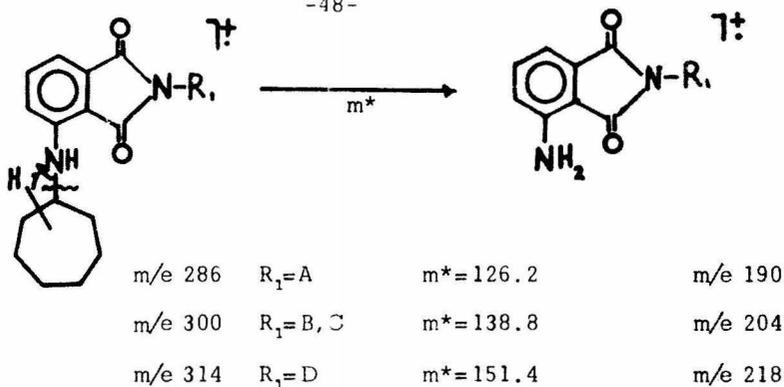
Esquema 18.



Esquema 18a.

FRAGMENTO ORIGINADO A PARTIR DEL ION MOLECULAR POR PERDIDA DEL CICLOALQUILO Y TRANSPOSICION DE UN HIDROGENO.

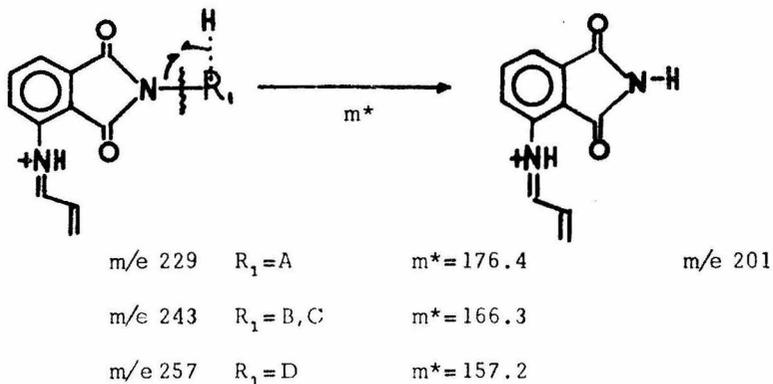
La pérdida del cicloalquilo con transposición de un radical hidrógeno al grupo amino, ocurre a partir del ión molecular, de acuerdo al mecanismo de fragmentación siguiente. Esquema 19.



Esquema 19 .

FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 201 .

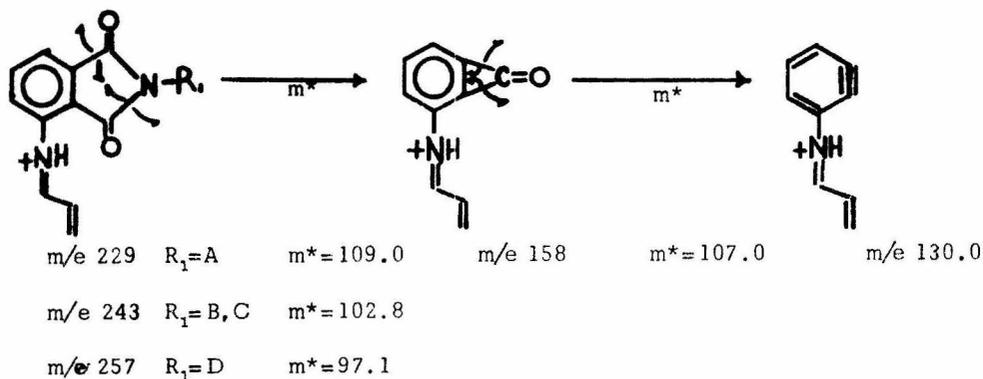
El fragmento de m/e 201 proviene del pico base por pérdida del sustituyente alquílico del nitrógeno ftalimídico y transposición de un radical - hidrógeno al mismo. Esquema 20 .



Esquema 20 .

FORMACION DE LOS FRAGMENTOS m/e 158 y m/e 130 .

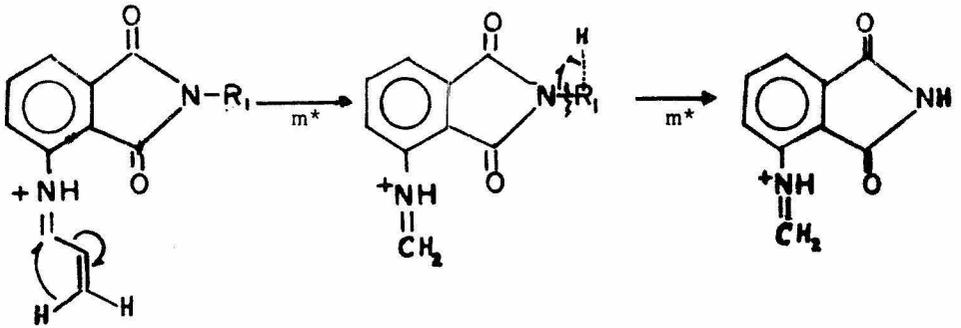
A partir del pico base, ocurren pérdidas de NRCO y CO en el grupo ftalimido, para dar los fragmentos de m/e 158 y m/e 130. Esquema 21 .



Esquema 21 .

PERDIDA DE ACETILENO A PARTIR DEL PICO BASE Y EIIMINACION SUBSECUENTE DEL GRUPO ALQUILO CON TRANSPOSICION DE UN RADICAL HIDROGENO .

En todos los picos base de los compuestos analizados ocurre la pérdida de acetileno como molécula neutra, e inmediatamente, los fragmentos obtenidos pierden el grupo alquilo con transferencia de un hidrógeno al nitrógeno ftalimídico. Esquema 22 .

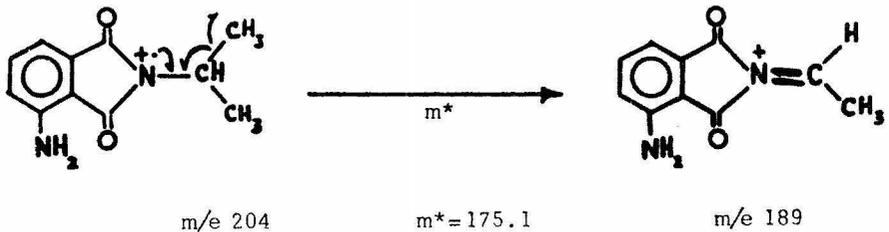


m/e 229	R ₁ =A	m* = 180.0	m/e 203	m* = 150.9	m/e 175
m/e 243	R ₁ =B,C	m* = 193.8	m/e 217	m* = 141.1	
m/e 257	R ₁ =D	m* = 207.6	m/e 231	m* = 132.6	

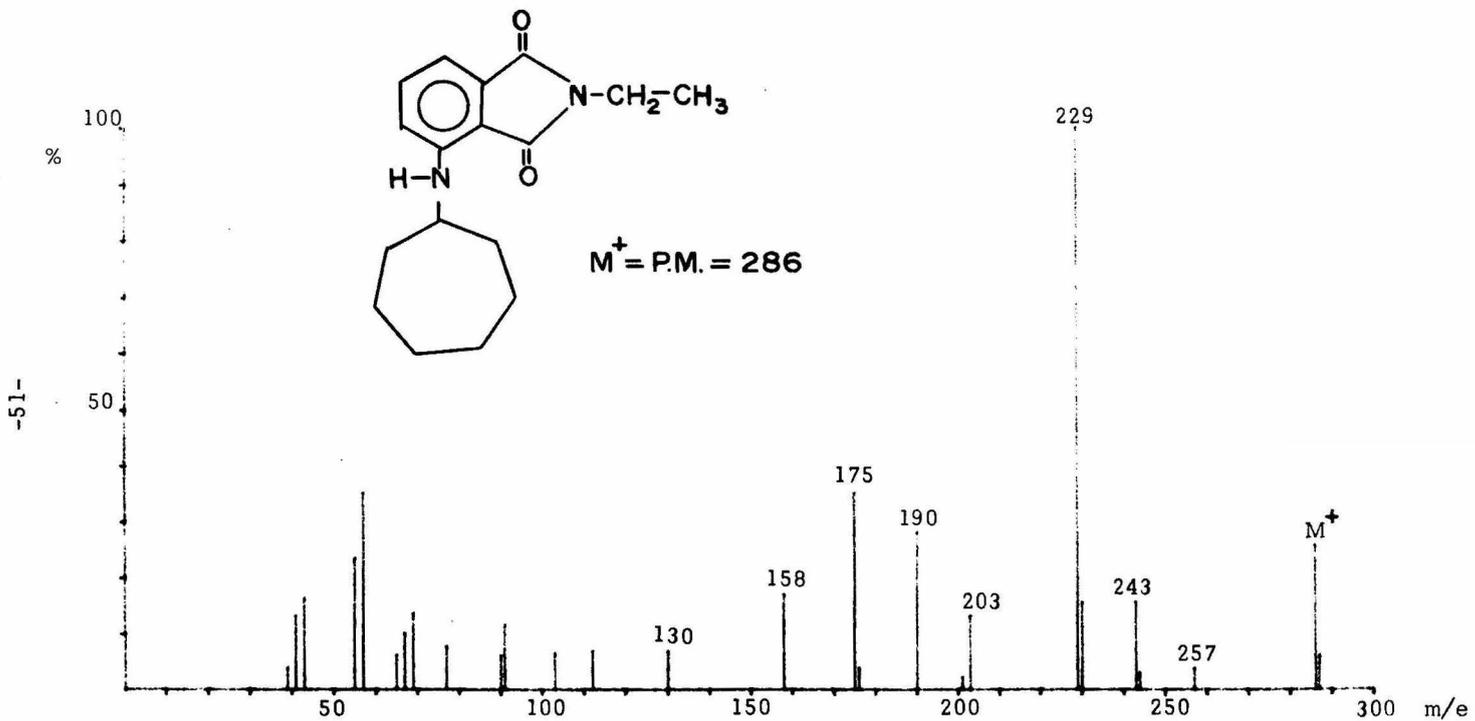
Esquema 22 .

FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 189 (Como caso especial del compuesto N-CICLOHEPTIL, 3-AMINO, N'-ISOPROPILFTALIMIDA).

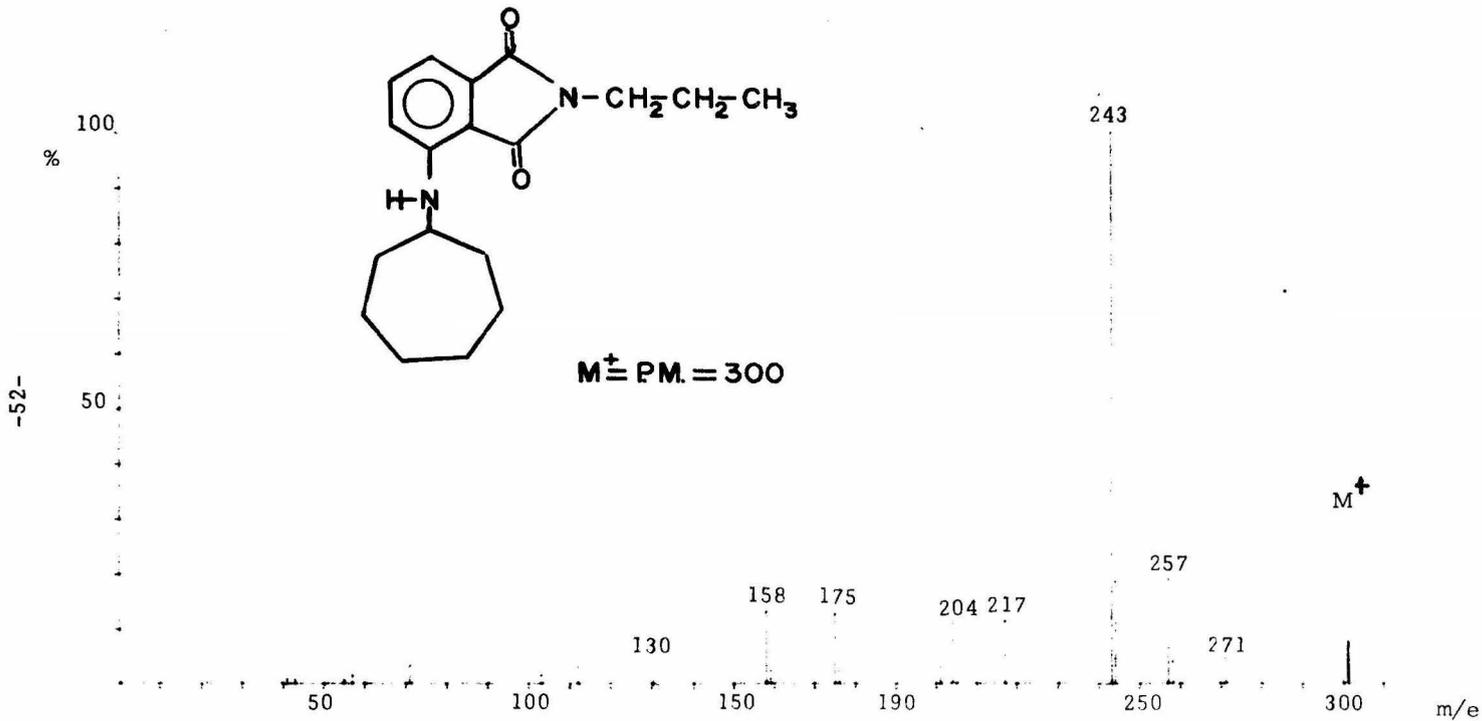
En el fragmento m/e 204 se lleva a cabo un rompimiento β al grupo imídico, con pérdida de un metilo (·CH₃), de acuerdo al siguiente mecanismo de fragmentación. Esquema 23.



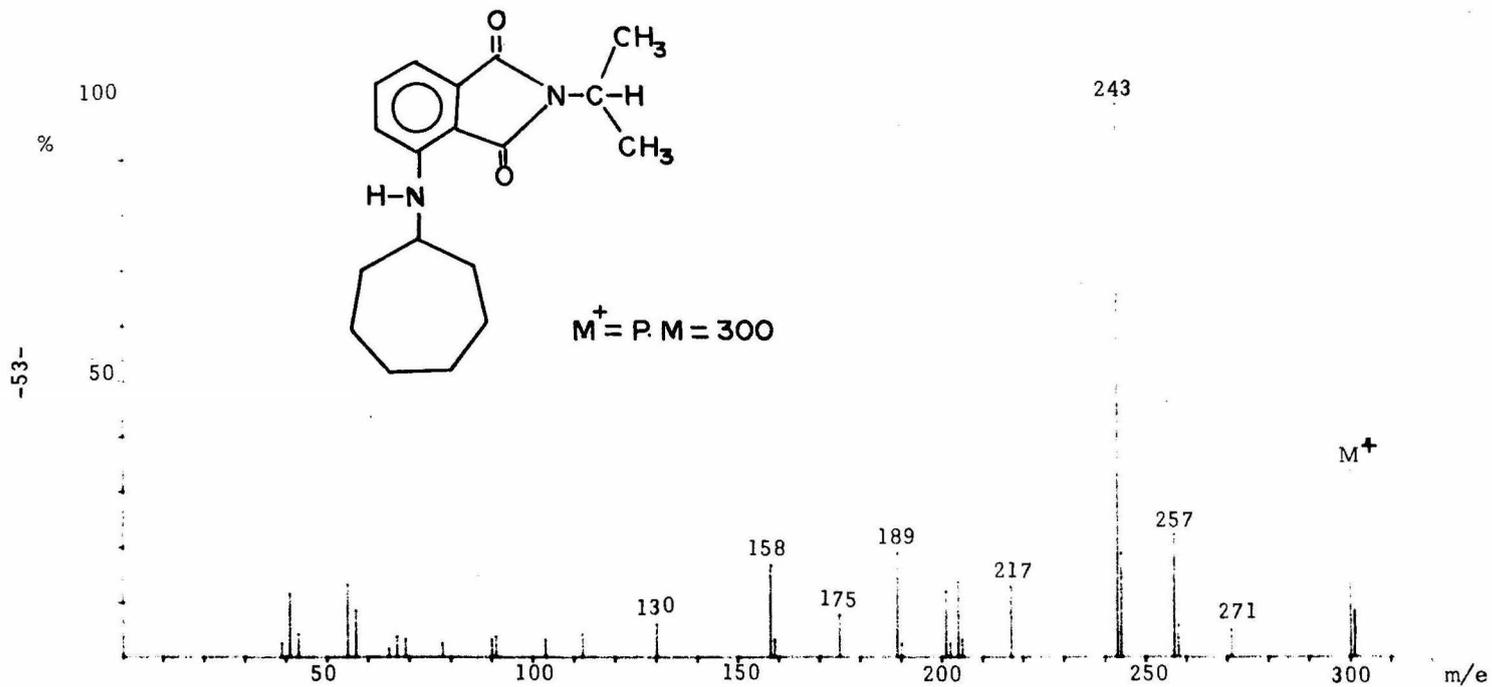
Esquema 23 .



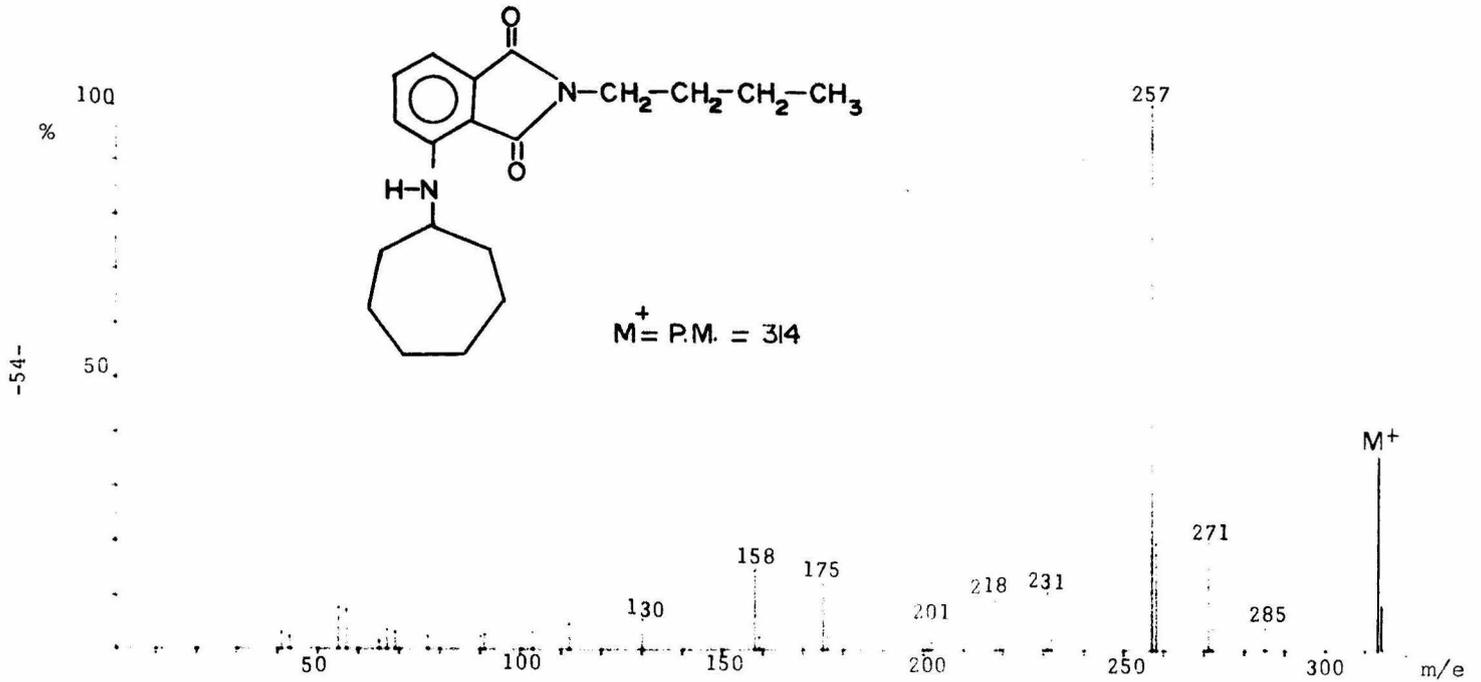
Espectro No. 14



Espectro No. 15



Espectro No. 16



Espectro No. 17

B I B L I O G R A F I A .

- 1.- H. Budzikiewicz, D.H. Williams, C. Djerassi.
Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds.
1st Ed., Holden-Day San Francisco (1964).
- 2.- Spectroscopy in Inorganic Chemistry
Vol. 1 pag. 182
Edited by C.N.R. Rao and John R. Ferraro.
- 3.- R. Ryhage, S. Wikstrom, and G.R. Waller, Anal. Chem., 37, 435 (1965).
- 4.- C.C. Sweeley, W.H. Elliott, I. Fries, and R. Ryhage, Anal. Chem., 38
1549 (1966) .
- 5.- K. Bieman, P. Bommer, and D.M. Desiderio, Tetrahedron Letters 1725 (1964).
H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D.H. Williams.
Mass Spectrometry of Organic Compounds.
pags. 37-43 Ed. Holden-Day S.N.C.
- 6.- J.H. Beynon, Mass Spectrometry and its applications to Organic Chemistry.
1st Ed., Elsevier. Amsterdam-London-New York-Princeton (1960) .
- 7.- H. Budzikiewicz, D.H. Williams and C. Djerassi.
Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry
1st Ed., Holden-Day . San Francisco (1964).
- 8.- O.R. Gottlieb
Introducao a espectrometria de massa das substancias organicas.
pag 142 (1966) .

9.- J.H. Beynon

Mass Spectrometry and its applications to organic chemistry.

pag. 375 (1960).

10.- J. Bernal Navarro, Tesis Profesional, U.A.Z. (1973).

11.- E. Cortes, R. Miranda, Estudio en Espectrometría de Masas de N-CI -
CLOALQUIL, 3-AMINO FTALIMIDAS. (Trabajo en publicación, Rev. Lat.
de Química)

12.- R. Miranda Ruvalcaba, Tesis Profesional, UNAM (1974).

13.- P.J. Culhane, and F.G. Wood Ward, Org. Synth., Coll., 1 408 (1947).

14.- B.H. Nicolet, and J.A. Bender, Org. Synth., Coll., 1 410 (1947).

15.- F. Walls, J. Senosiain y M. Salmon, Bol. Inst. Quim. UNAM 21 241-54
(1969) .

16.- W.A. Noyes and P.K. Posrter, Organic Syntheses 2 75 (1922).

17.- H.R. Ing. and R.H.F. Manske, J. Chem. Soc., 128 1248-1351 (1926).

18.- A. Bowers, T.G. Harsall and E.R.H. Jones, J. Chem. Soc., 2548 (1953).