



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESPECTROMETRIA DE MASAS DE DERIVADOS DEL ACIDO BENZOICO Y ESTERES METILICOS ORTO SUSTITUIDOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A
Elizabeth Real De León
MEXICO, D. F. 1977



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.

LAB. Tesis 1977
IDG M. 
ECHA _____
PROC _____
S 336



QUIMICA

J U R A D O :

PRESIDENTE: PROF. GLORIA PEREZ CENDEJAS

VOCAL: PROF. FEDERICO GOMEZ GARIBAY

SECRETARIO: PROF. EDUARDO CORTES CORTES

1er. SUPLENTE: PROF. JORGE HARO CASTELLANOS

2do. SUPLENTE: PROF. CARLOS GUERRERO RUIZ

ESTA TESIS SE REALIZO EN EL AREA
DE INVESTIGACION EN ESPECTOMETRIA
DE MASAS DEL INSTITUTO DE QUIMICA
DE LA U.N.A.M. BAJO LA DIRECCION
DEL DR. EDUARDO CORTES CORTES.

Con respeto y cariño a mis padres:

ROBERTO REAL, y

MA. LUISA DE LEON DE REAL

A mis hermanos:

ROBERTO y RICARDO

Agradezco al DR. EDUARDO CORTES CORTES
su valiosa ayuda e inmerecida confianza

Y al M. en C. JORGE HARO CASTELLANOS
sus desinteresados consejos

I N D I C E

I.	INTRODUCCION	1
	(A) HISTORIA	1
	(B) ESPECTROMETRIA DE MASAS	2
	(C) USOS	4
II.	PARTE TEORICA	6
III.	PARTE EXPERIMENTAL	11
	(A) OBTENCION DE COMPUESTOS	11
	(B) ANALISIS	18
IV.	DISCUSION DE ESPECTROS	20
V.	CONCLUSIONES	105
VI.	BIBLIOGRAFIA	

I N T R O D U C C I O N

I N T R O D U C C I O N

A. HISTORIA

El principio fundamental del Espectrómetro de Masas fué señalado por Wien (1) en 1898, quien observó que un haz de iones positivos podía deflectarse usando campos magnéticos y electrónicos.

Posteriormente, J.J. Thomson (2) ideó un método para determinar la relación de masa a carga (m/e) de un átomo ionizado midiendo la desviación de un haz de átomos ionizados en campos eléctricos y magnéticos. El aparato recibió el nombre de espectrógrafo de masas.

En 1918 Depster (3) y en 1919 Aston (4) trabajando en forma independiente diseñaron espectrómetros de masas con campos magnéticos que deflectaban el haz de iones 180° , aparatos con los cuales midieron masas atómicas con alta precisión.

En 1940, Nier (5) introdujo un tipo nuevo de espectrómetro de masas que deflecta en 60° los iones.

La espectrometría de masas comenzó a tener aplicación extensa en la Química Orgánica y a partir de 1960, se ha visto un enorme incremento en la aplicación de esta técnica instrumental de análisis.

B. ESPECTROMETRIA DE MASAS

La espectrometría de masas constituye una de las técnicas modernas utilizada en la medición de abundancia isotópica (6), pesos moleculares y estructuras químicas, tanto en compuestos orgánicos como organometálicos (7) mediante reglas de fragmentación ya establecidas.

La espectrometría de masas, se fundamenta en la ionización por bombardeo electrónico (8) de compuestos orgánicos y organometálicos (previamente gasificados), con un haz de electrones producido por un filamento incandescente de renio o tungsteno, produciéndose fragmentos positivos en un 99.0% y en negativos y neutros 1.0%. La emisión del filamento es de 70 - 75 eV y la presión que debe existir en el sistema es de 10^{-6} mm Hg como máximo para evitar colisión de los fragmentos con-

las moléculas del aire y que los fragmentos cargados positivamente pueden ser acelerados por medio de voltajes repulsores de 4.0 a 1.0 K.V., impulsándolos a pasar por una ranura de 0.1 a 0.2 mm, en la cual son alineados para entrar por un tubo analizador que se encuentra en un campo magnético, en donde son separados según su masa, así, los de menor masa son los que tienen menor momentum y por consiguiente son desviados en mayor grado que los de mayor masa, resultando un abanico de fragmentos de distintas masas y cada uno de los rayos está formado por iones con la misma relación de masa a carga (m/e).

Los iones son seleccionados uno a uno en un campo electromagnético variable (tubo analizador) y enfocados por una abertura hacia una placa colectora que emite un electrón por cada ion que choca con ella, formándose una corriente electrónica pequeñísima que se aumenta por medio de un multiplicador de electrones (dinodos).

Esta corriente electrónica aumentada por un pre-amplificador de señales, se recibe en el graficador dándonos el espectro de masas.

C. USOS

Además de determinar los pesos moleculares de los com -
puestos orgánicos y organometálicos, es posible elucidar la -
estructura de los compuestos analizados y establecer su este-
reoquímica.

Entre las aplicaciones modernas de importancia que tie-
nen los espectros de masas se hallan:

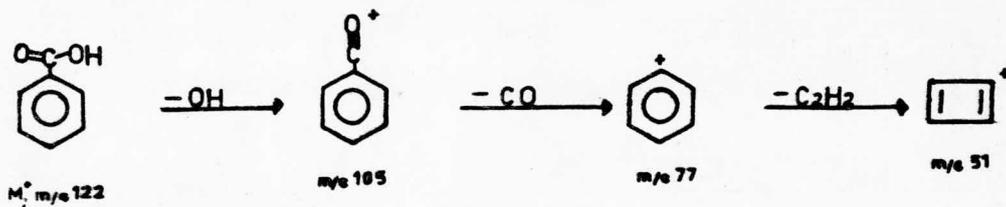
- la determinación de la composición del suelo Lunar y -
de Marte, utilizando computación para el análisis de -
los espectros de las diferentes muestras de las super -
ficies;
- la determinación indirecta de la edad de diferentes -
muestras extraídas de excavaciones arqueológicas y -
componentes de aerolitos;
- en la determinación de calores de formación de algu -
nos compuestos a partir de la energía de enlace;
- en el estudio de cinéticas químicas; y
- en estudios sobre cambio metabólico en seres vivos.

TEMA II

PARTE TEORICA

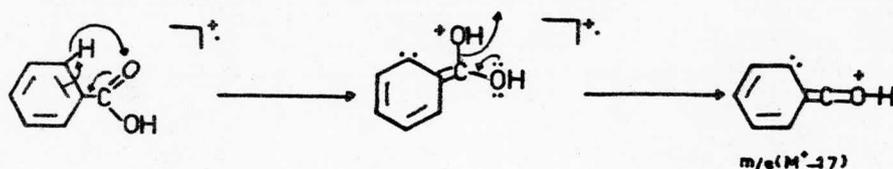
PARTE TEORICA

Es bien conocido que la formación del pico base en el ácido benzoico (9) se origina por la pérdida del -OH del grupo carboxilo para dar el ion de m/e 105 ($M^+ - OH$) y la pérdida subsecuente de CO, a partir de este fragmento da el ion de m/e 77 el cual por pérdida de acetileno da origen a los fragmentos de m/e 51 (esquema No. 1).



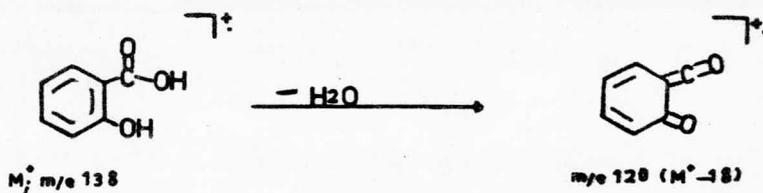
ESQUEMA N° 1

En trabajos de investigación más recientes (10,11) se comprobó que la pérdida del -OH para dar el ion de m/e ($M^+ - 17$) no provenía 100% del -OH del grupo carboxilo sino que un 18% de este proviene del oxígeno del grupo carbonilo y el H de la posición orto del anillo bencénico como se dan en el (esquema No. 2)



ESQUEMA N° 2

Al analizar el espectro de masas del ácido salicílico (12) se encontró que el pico base se originaba por pérdida de agua del ion molecular, pareciendo ser una relación paralela a la pérdida del hidroxilo del ácido benzoico (esquema No. 2). Sin embargo, este rearrreglo puede competir menos efectivamente con scrambling que una reacción de ruptura; así se esperaba encontrar evidencia de un mayor scrambling antes de la pérdida de agua para dar el ion de m/e ($M^+ - 17$), considerando que la pérdida del grupo -OH del ácido benzoicos involucra la ruptura de una sola ligadura, comparada con la ruptura de dos ligaduras, para dar el ion m/e ($M^+ - 18$), sin embargo, fue mucho menor la pérdida del -OH, verificándose para la pérdida de H_2O el mecanismo del (esquema No. 3).



ESQUEMA N° 3

Comprobándose (13) que tan sólo un 3% del total de pérdida de agua se debía al scrambling del H de la posición orto libre al grupo carboxilo.

Se hace evidente que en los derivados del ácido benzoico el sustituyente en posición orto podían afectar y cambiar por completo el patrón de fragmentación ya dado para ácidos aromáticos y tomando en consideración los cambios de fragmentación reportados (12) para ésteres alquílicos del ácido salicílico, se consideró de gran importancia determinar qué tipos de sustituyentes en orto afectaban la fragmentación del ácido benzoico, así como de sus ésteres metílicos y comprobar si sólo los sustituyentes en posición orto afectaban o también-

en meta y para; por lo cual se prepararon una serie de compuestos derivados del ácido benzoico y benzoato de metilo, para ser analizados en el Espectrómetro de Masas y determinar sus mecanismos y patrones de fragmentación, que dieron lugar a la presente tesis.

T E M A I I I

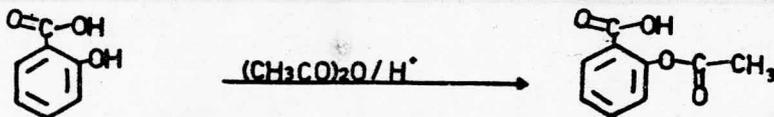
PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

A.

Los compuestos de la Tabla I, con excepción de los compuestos XIII y XIV, son comercialmente disponibles y únicamente se purificaron por filtración a través de carbón activado y recristalización en metanol.

Obtención del ácido acetil salicílico: XIII



En (14) un matraz de 25 ml se colocó 1g. de ácido salicílico, se le añadieron 2 ml. de anhídrido acético y 5 gotas-

H_2SO_4 y se calentó en baño maría durante 10 minutos, hasta disolución total, después se vertió la solución en un matraz de 125 ml. conteniendo 50 ml. de agua y se enfrió en baño de hielo y se filtró, obteniéndose 0.9g de un sólido cristalino con un rendimiento de 90%.

Obtención del ácido O-toluico XIV:



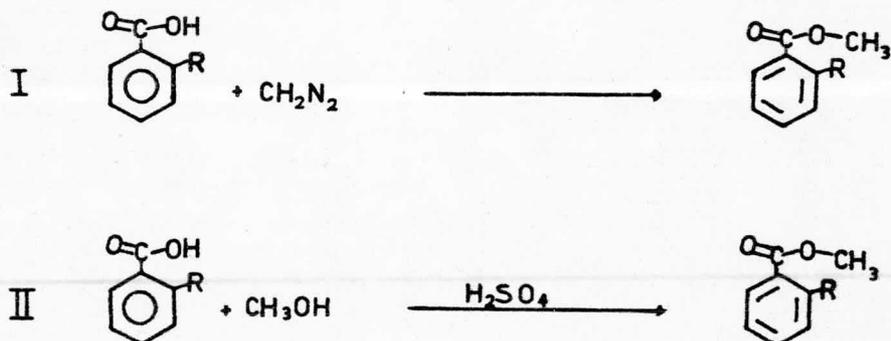
En (15) un matraz se colocaron 35.5 ml. de una solución acuosa de ácido sulfúrico al 75%, la solución se calentó a reflujo a 150°C ; y se agregaron poco a poco y con agitación, 11.5 ml. de O-toluentrilo; la adición duró 2 hrs. y la temperatura se mantuvo entre $150-160^\circ\text{C}$; la agitación se continuó durante dos horas más después de la adición completa del nitrilo, elevándose la temperatura hasta 180°C .

La mezcla de reacción se enfrió en un baño de hielo y el sólido obtenido se filtró. El producto crudo se disol -

vió en una solución de NaOH al 10% y se filtró en caliente. El filtrado se aciduló con ácido sulfúrico diluido, hasta la obtención de un sólido el cual se filtró y recristalizó de benceno; se obtuvieron 5.3 g del ácido O-toluico (Rendimiento de 40%).

Obtención de los ésteres metílicos:

Los compuestos de la Tabla II, fueron obtenidos siguiendo dos técnicas diferentes y en el esquema se presentan las dos reacciones seguidas:



T E C N I C A I

Por medio de esta técnica (16) se obtuvieron los com-

puestos del I' al VI'.

En un matraz Erlenmeyer de 125 ml. se puso 1 g. del ácido disuelto en éter y poco a poco y con agitación se agregaron 0.347 g. de diazometano (17) disuelto en éter, durante una hora, a temperatura ambiente. El producto de reac-ción fue purificado por cromatografía preparativa utilizando placas de gel de sílice y corridas en una mezcla de benceno, acetato de etilo 9:1, la mayoría de los ésteres obtenidos fueron líquidos y los rendimientos aproximadamente fueron de 30-50%.

T E C N I C A I I

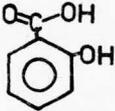
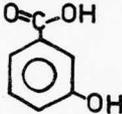
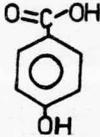
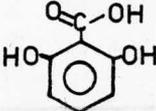
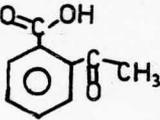
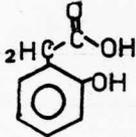
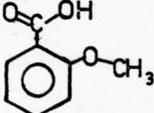
Por medio de esta técnica (16) se obtuvieron los compuestos del VII' al XI'.

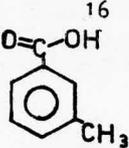
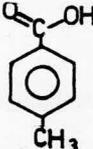
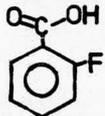
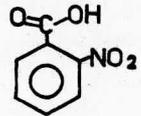
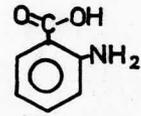
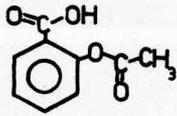
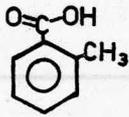
En un matraz de bola con agitación magnética se puso 1 g. del ácido orgánico, luego se agregaron 10 ml. de metanol y 2.5 ml. de H_2SO_4 ; se calentó a reflujo durante una hora.

La mayoría de los productos de reacción se purifica-ron por cromatografía preparativa, utilizando placas de gel de sílice y corridas en una mezcla de benceno, acetato de -

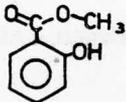
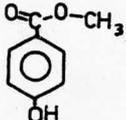
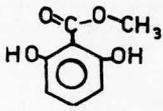
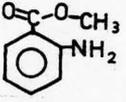
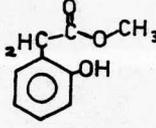
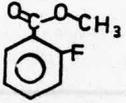
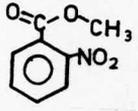
etilo 9:1, la mayoría de los ésteres obtenidos fueron líquidos con un rendimiento aproximado de 60-70%.

T A B L A NO. 1

<u>Compuestos</u>	<u>Nombre</u>	<u>fórmula</u>
I	O-hidroxi benzoico	
II	m-hidroxi benzoico	
III	p-hidroxi benzoico	
IV	2,6-dihidroxi benzoico	
V	O-acetil benzoico	
VI	O-hidroxifenil acético	
VII	O-metoxi benzoico	

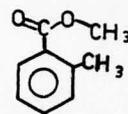
VIII	m-toluico	¹⁶ 
IX	P-toluico	
X	O-fluor benzoico	
XI	O-nitriboenzoico	
XII	O-aminobenzoico	
XIII	O-acetil salicflico	
XIV	O-toluico	

T A B L A NO. II

<u>Compuestos</u>	<u>Nombre</u>	<u>fórmula</u>
I'	O-hidroxi benzoato de metilo	
II'	p-hidroxi benzoato de metilo	
III'	2,6-dihidroxi benzoato de metilo	
IV'	O-aminobenzoato de metilo	
V'	O-hidroxi-fenil-acetato de metilo	
VI'	O-fluor benzoato de metilo	
VII'	O-nitrobenzoato de metilo	

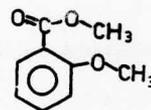
VIII'

O-toluenoato de metilo



IX'

O-metoxibenzoato de metilo



B) ANALISIS

Los compuestos obtenidos se analizaron en un Espectrómetro de Masas Hitachi Perkin Elmer RMU-7H, utilizando los sistemas de introducción normal y directa a temperaturas entre 85°-110°C en el sistema introductor y 190°C en la cámara de ionización; con voltaje de ionización de 70 eV y un voltaje de aceleración de 1.8 Kv.

La cantidad que se utilizó para el análisis de cada muestra fue aproximadamente: 1 mg.

T E M A I V

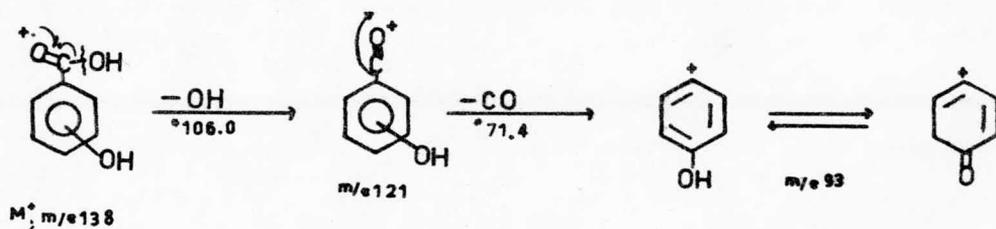
DISCUSION DE ESPECTROS

DISCUSION DE ESPECTROS

DISCUSION DE LOS ESPECTROS DE LOS ACIDOS ORTO, META, PARA -
HIDROXI-BENZOICO

Como ya hemos mencionado en la Parte Teórica, ha sido reportado (9) que en la fragmentación del ácido benzoico en el Espectrómetro de Masas se verifica la pérdida del OH para dar el ión de m/e 105 ($M^+ - 17$) que es el pico base y la pérdida consecutiva de CO para dar el fragmento m/e 77 ($M^+ - 45$) así como los fragmentos de m/e 45 y 51 que son los característicos en la fragmentación de este compuesto.

En cualquiera de los ácidos orto, meta y para Hidroxi-benzoico (Espectros 1, 2 y 3) se verifican las pérdidas mencionadas para darnos los iones de m/e 121 ($M^+ - OH$); m/e 93 ($M^+ - CO$); a través de los mecanismos de fragmentación descritos en el Esquema No. 4.



ESQUEMA N° 4

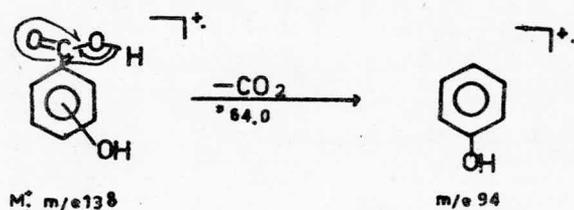
El fragmentado de m/e 93 dá lugar al ión de m/e 65 - por pérdida de un grupo CO y a partir de este ión por pérdida de C_2H_2 se origina el fragmento de m/e 39 verificándose los mecanismos de fragmentación del esquema No. 5.



ESQUEMA N° 5

Además a partir del ión molecular se efectúa una descarboxilación (18), formándose el ión de m/e 94 ($M^+ - CO_2$), -

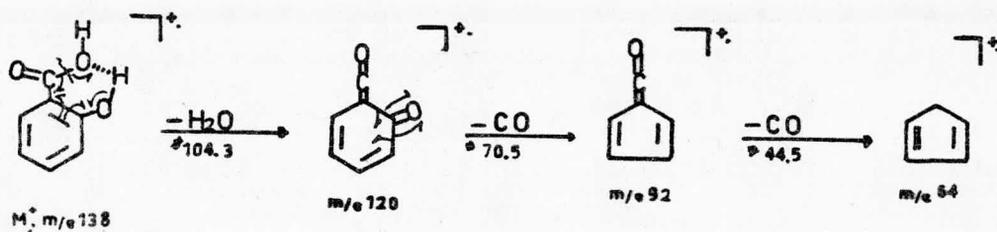
por pérdida de CO_2 del grupo carboxilo y entrada de H al fragmento cargado como radical iónico a través del mecanismo de fragmentación del esquema No. 7



ESQUEMA N° 7

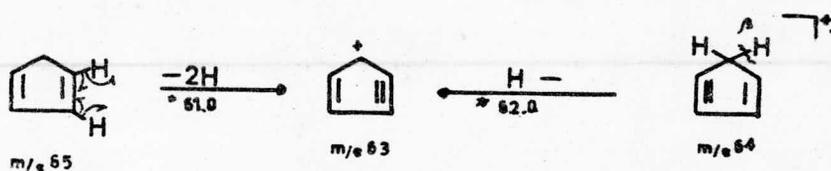
Sin embargo, este tipo de fragmentación se verifica - muy poco abundante en el orto-hidroxi-benzoico (espectro - No. 1) y los fragmentos más abundantes en él se originan - por mecanismos diferentes a los ya mencionados. Así, a par - tir del ión molecular se obtiene el ión de m/e 120 ($\text{M}^+ - - \text{H}_2\text{O}$) el cual se origina por la pérdida del $-\text{OH}$ del carboxi - lo y exclusivamente del hidrógeno del grupo hidroxilo de la posición orto. A partir del ión de m/e 120 por pérdida de - un grupo carbonilo, se forma el ión de m/e 92 que es el pi - co base en el espectro de masas obtenido y mediante la eli - minación de otro grupo carbonilo del ión de m/e 92 se obtie

ne el fragmento de m/e 64 verificándose los mecanismos de - fragmentación del esquema No. 8.



ESQUEMA N° 8

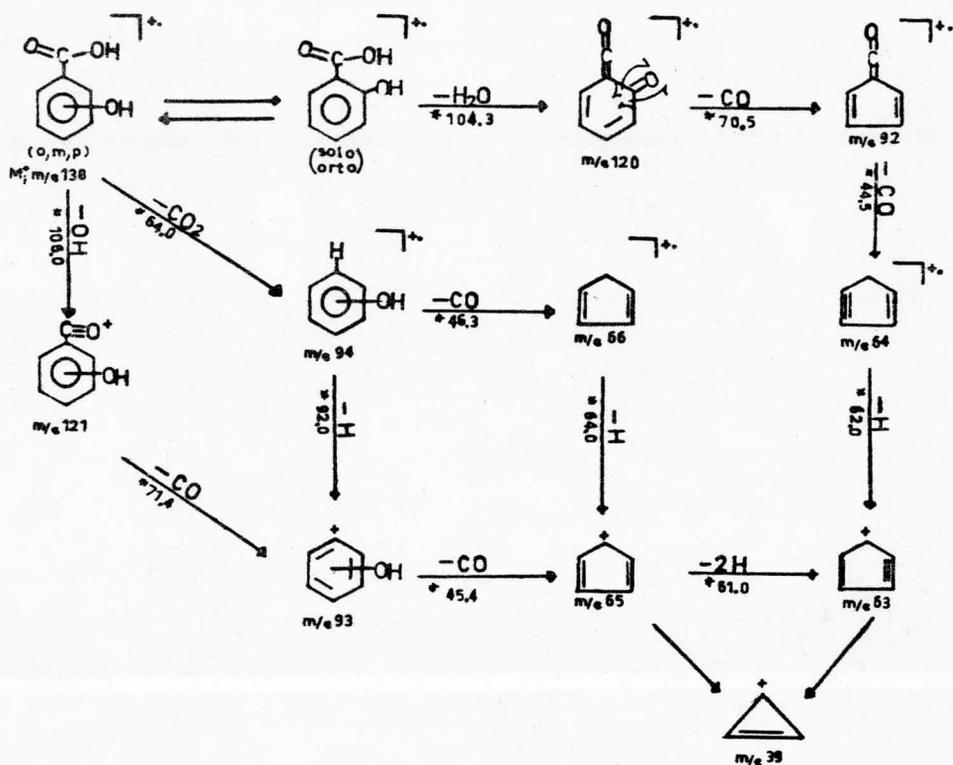
A partir de los fragmentos de m/e 65 y 64 se puede originar el ión de m/e 63, por pérdida de dos y un hidrógeno, respectivamente, esquema No. 9.



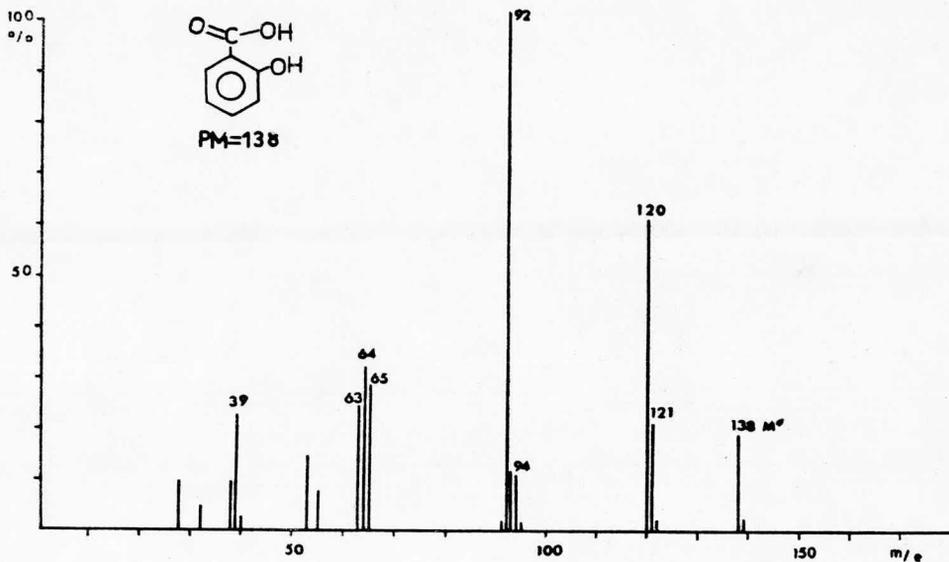
ESQUEMA N° 9

El patrón de fragmentación total propuesto para los -

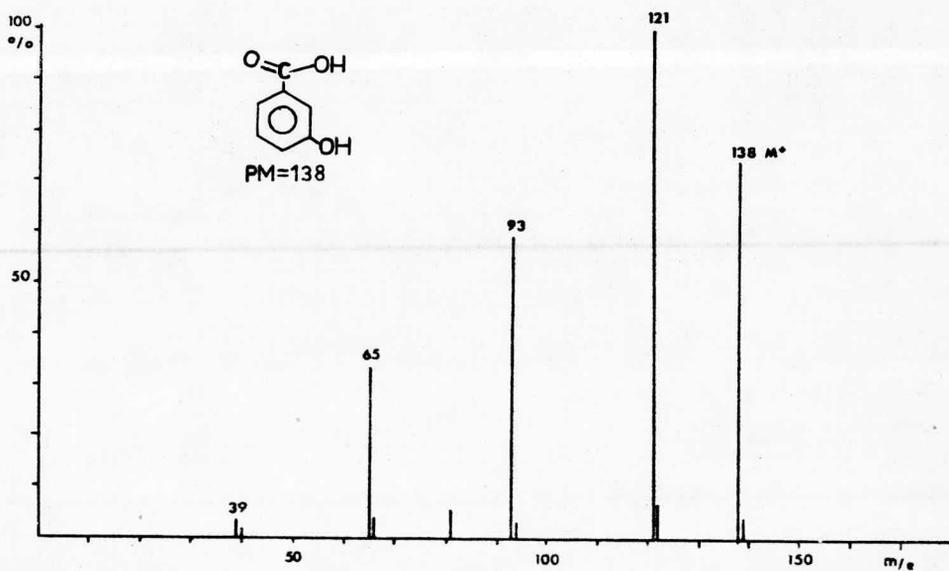
ácidos (orto-, meta- y para-) hidroxibenzoicos, está dado en el esquema general No. 10, donde se ha comprobado cada paso por la medida experimental de sus picos metaestables.



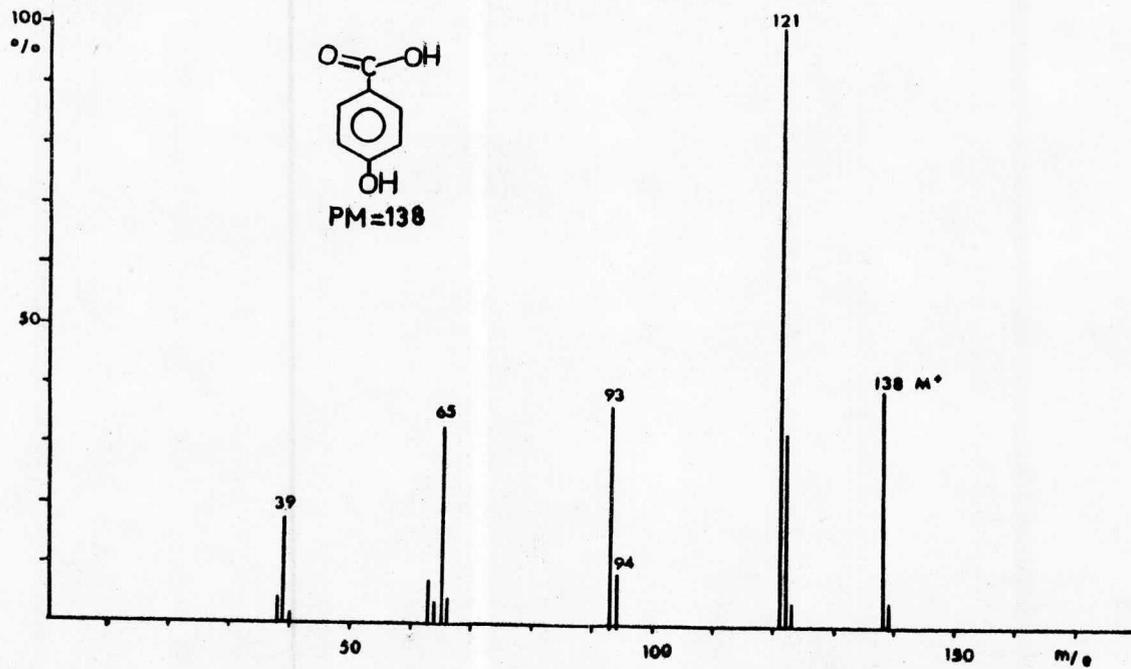
ESQUEMA N° 10



ESPECTRO N° 1



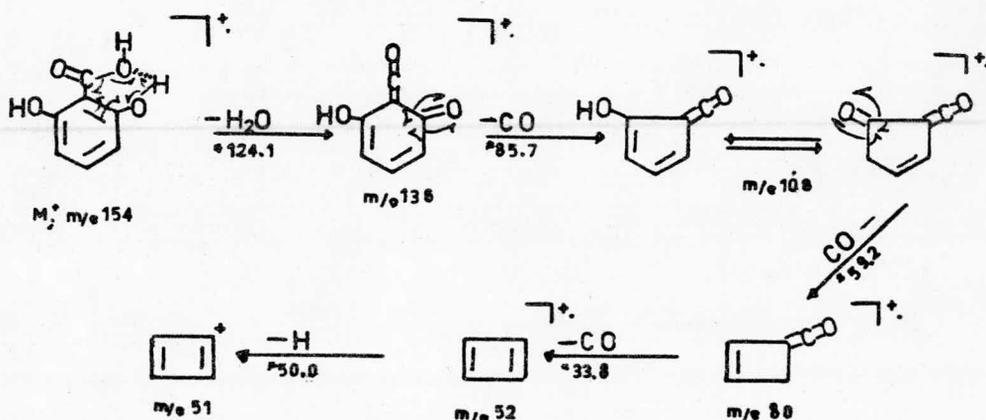
ESPECTRO N° 2



ESPECTRO N° 3

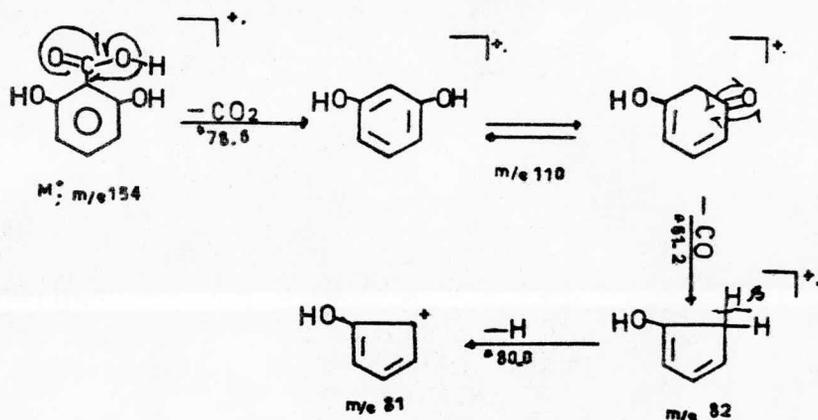
Discusión del espectro del ácido 2,6 dihidroxi-benzoico

En el ácido 2,6-dihidroxibenzoico (espectro No. 4), se verifican fragmentaciones que siguen el nuevo tipo de mecanismos mencionados anteriormente para el ácido orto-hidroxibenzoico, y descrito en el esquema 10. A partir del ión molecular y por pérdida de una molécula de H_2O se origina el ión de m/e 136 ($M^+ - H_2O$) y ésta pérdida se debe al -OH del ácido y el hidrógeno de cualquiera de los hidroxilos en posición orto con respecto al carboxilo; a partir del fragmento de m/e 136 por pérdidas consecutivas de tres grupos carbonilo, se forman los iones de m/e 108, 80 y 52 y éste último fragmento puede perder un hidrógeno para dar el ión m/e 51, efectuándose los mecanismos de fragmentación del esquema no. 11



ESQUEMA N°11

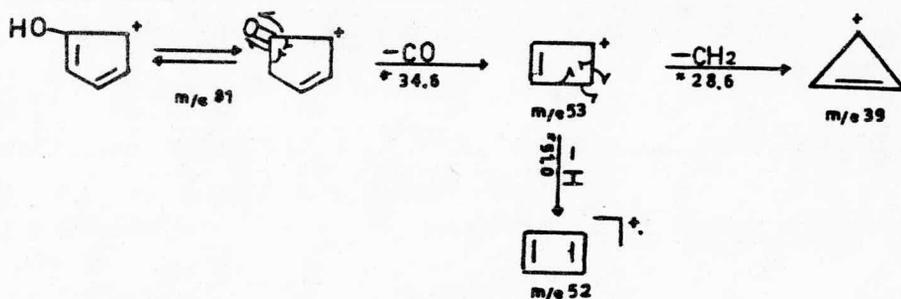
Por otro lado se encontró que el ión molecular sufre una descarboxilación dando origen al ión de m/e 110 ($M^+ - CO_2$), el fragmento de m/e 110 da lugar al fragmento de m/e 82 por pérdida de un grupo CO y a partir de este ión y por eliminación de un hidrógeno se obtiene el fragmento de m/e 81 verificándose los mecanismos de fragmentación del esquema 12.



ESQUEMA N° 12

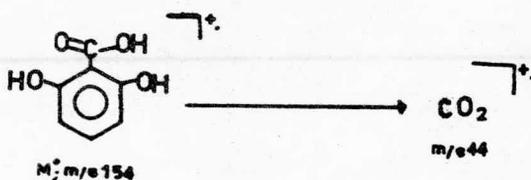
El fragmento de m/e 53 se forma por pérdida de CO del ión de m/e 81; a su vez el fragmento de m/e 53 puede dar -

origen a los iones de m/e 52 y 39 por pérdida de un hidrógeno y un grupo metileno verificándose los mecanismos de fragmentación del esquema No. 13.



ESQUEMA N° 13

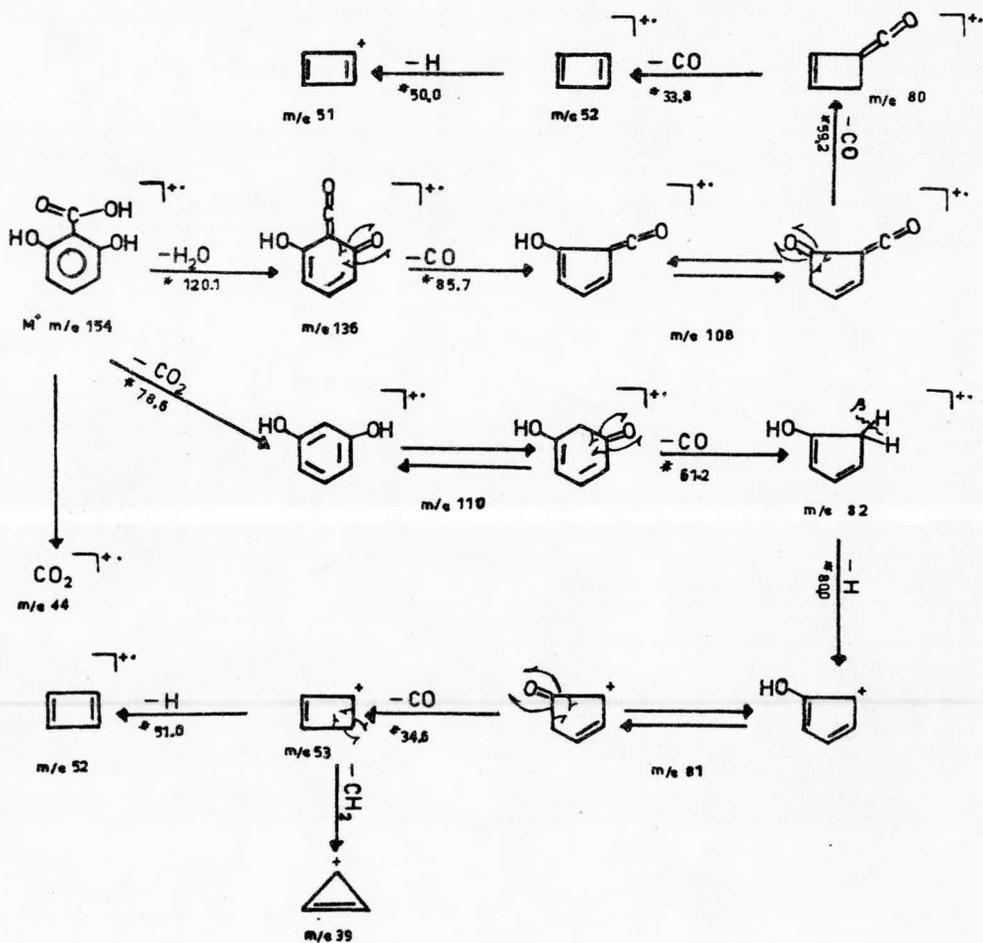
También a partir del ión molecular se origina el fragmento de m/e 44 (esquema No. 14).



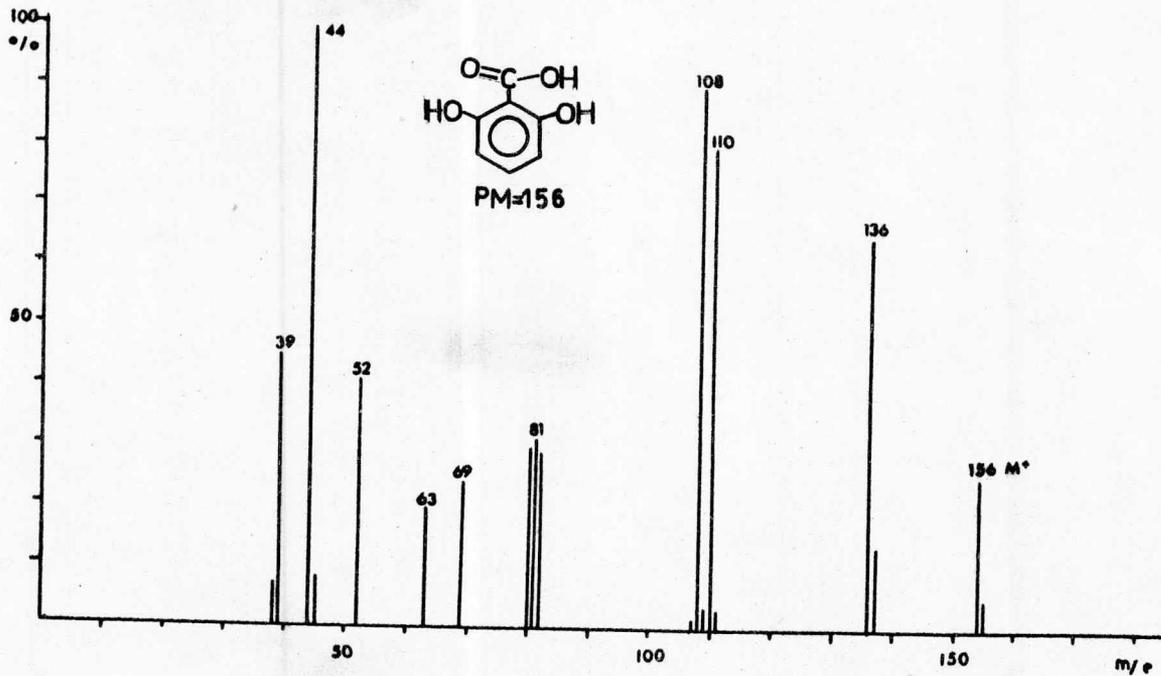
ESQUEMA N° 14

El patrón de fragmentación del ácido 2,6 -dihidroxi--

benzoico está dado y confirmado por la presencia de sus meta-
estables puestos en cada paso en el esquema general No- 15.



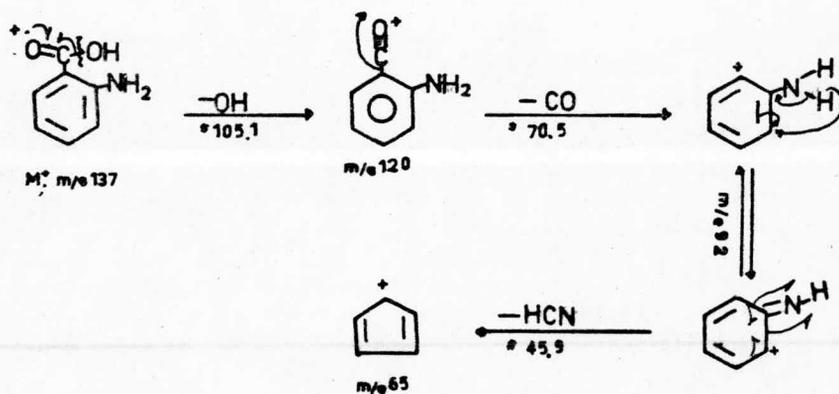
ESQUEMA N°15



ESPECTRO N°4

Discusión del espectro del Acido O-amino benzoico

En el caso del ácido O-amino benzoico (espectro No. 5) se verifican las pérdidas características del ácido benzoico ya mencionadas, pero como en el caso del orto-hidroxi benzoico son muy poco abundantes, obteniéndose los iones de m/e ($M^+ - OH$); m/e 92 ($M^+ - CO$), así como la formación del fragmento de m/e 65 por pérdida de HCN del ión de m/e 92 verificándose los mecanismos de fragmentación del Esquema No. 16.

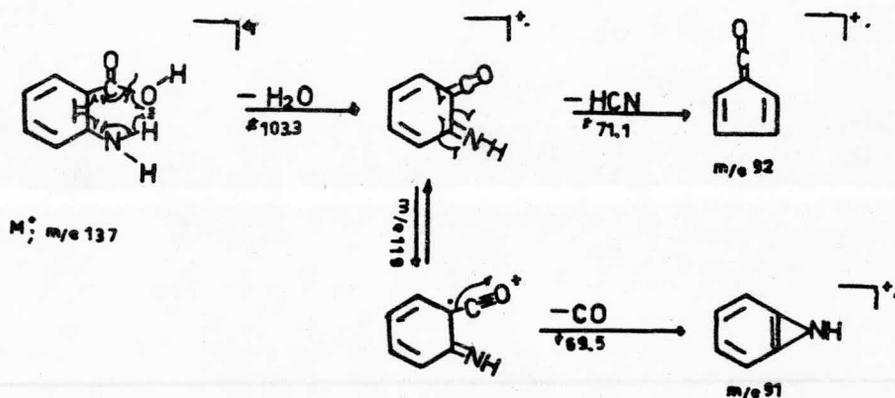


ESQUEMA N°16

Y al igual que en el caso del ácido orto-hidroxi ben-

zoico, los iones más abundantes se obtienen por el nuevo tipo de fragmentación ya dado para dicho compuesto.

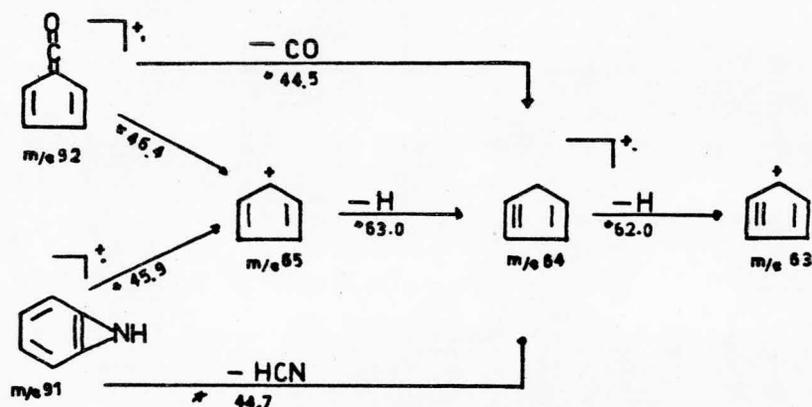
Así, a partir del ión molecular se obtiene el fragmento de m/e 119 por pérdida de H₂O que se forma con el OH del grupo ácido y el protón del grupo amino; el ión obtenido pierde HCN para dar el fragmento de m/e 92; el cual posteriormente elimina CO para dar el ión de m/e 91 verificándose los mecanismos de fragmentación del esquema No. 17.



ESQUEMA N° 17 .

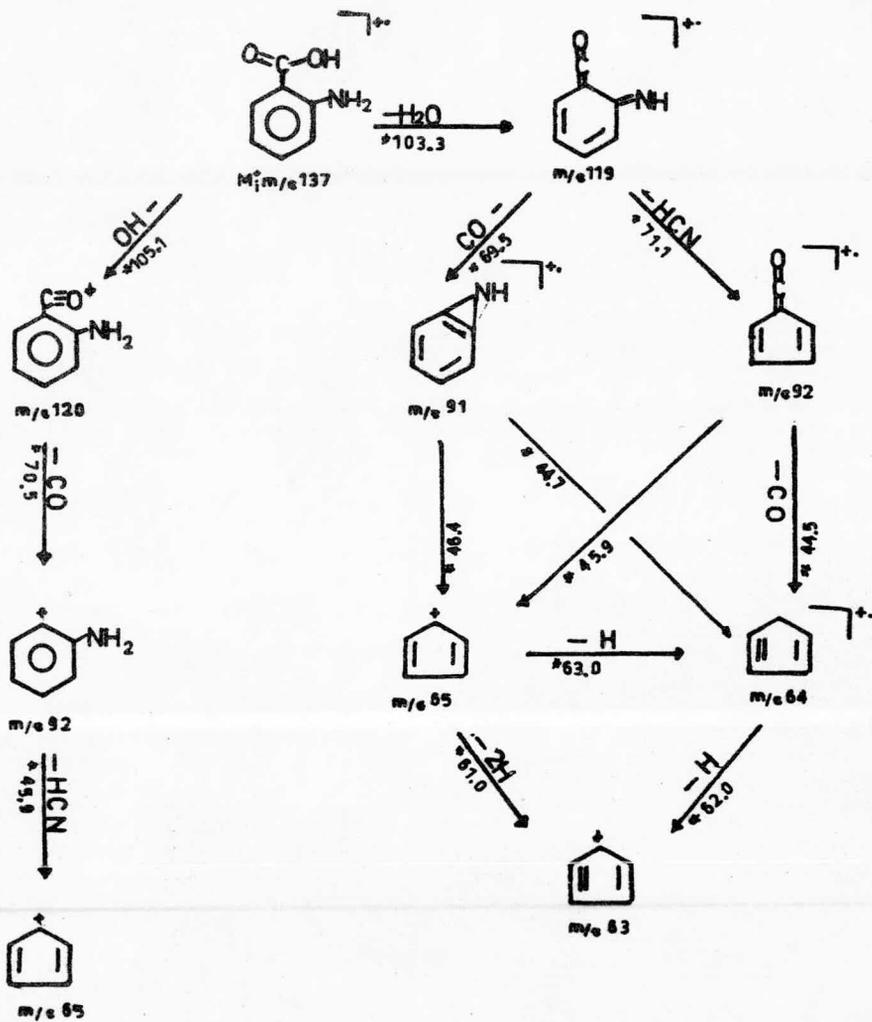
A partir de los iones de m/e 92 y 91 por pérdidas respectivas de CO y HCN se obtiene el ión de m/e 64, y la pre-

sencia de los metaestables correspondientes comprueba que - el ión de m/e 65 se obtiene de los iones de m/e 92 y 91 y - que el fragmento de m/e 64 por pérdida de un hidrógeno da - el ión de m/e 63 del esquema No. 18.

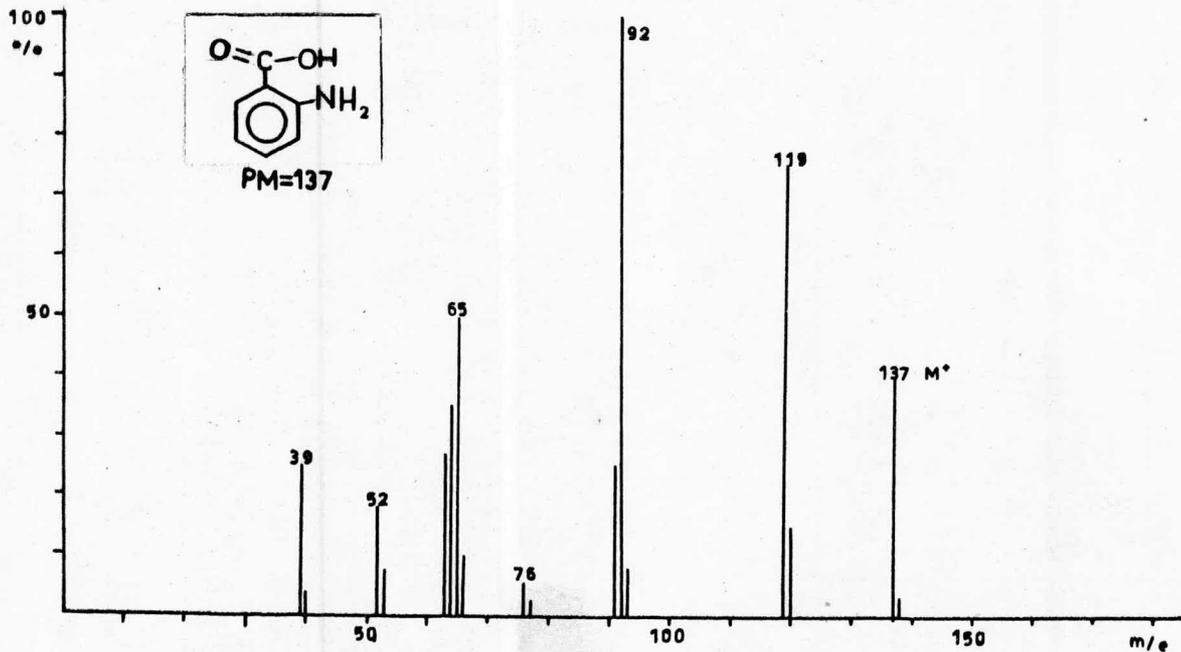


ESQUEMA N° 18

El patrón de fragmentación general de éste compuesto - está dado en el esquema general no. 19.



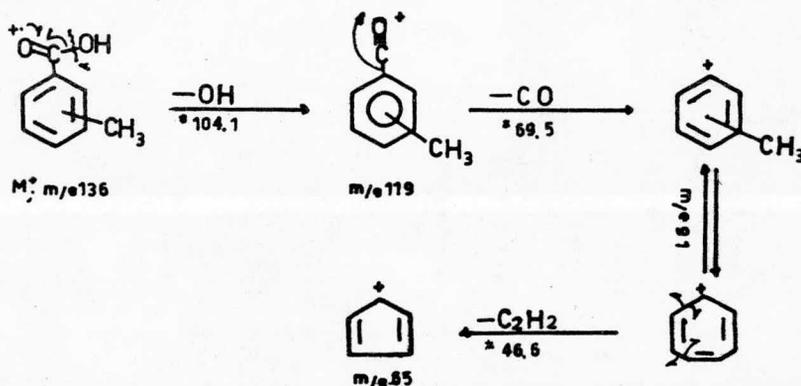
ESQUEMA Nº 19



ESPECTRO N° 5

Discusión de los espectros de los ácidos orto-, meta- y para-toluicos.

Los ácidos o, m y p-toluicos (espectros Nos. 6, 7 y - 8) tienen la fragmentación del ácido benzoico (9). A partir del ión molecular forma el ión m/e 119 ($M^+ - 17$) y por pérdida consecutiva de CO y de un grupo acetileno se obtienen los fragmentos de m/e 91 y 65 verificándose los mecanismos de fragmentación del esquema No. 20.

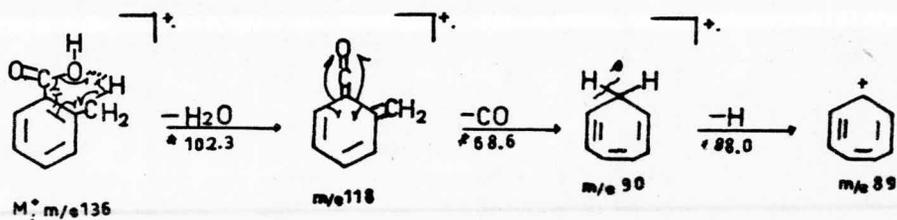


ESQUEMA N° 20

Sin embargo, este tipo de fragmentación se verifica -

muy poco en el ácido 0-toluico (espectro No. 6) y los fragmentos más abundantes en él se originan por mecanismos que siguen el nuevo tipo de fragmentación ya mencionado con anterioridad para el o-hidroxi benzoico (Esquema No. 10).

Así, a partir del ión molecular se pierden el -OH -- del carboxilo y un hidrógeno del grupometilo de la posición orto para darnos el ión de m/e 118 ($M^+ - H_2O$), el cual sufre la eliminación del grupo carbonilo formándose el ión de m/e 90 que es el pico base en el espectro de masas obtenido; por pérdida de un hidrógeno se obtiene el fragmento de m/e-89, verificándose los mecanismos de fragmentación del esquema No. 21.

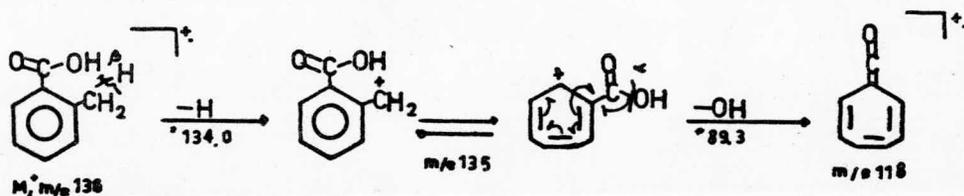


ESQUEMA N° 21

A partir del fragmento de m/e 89 se pueden originar los iones de m/e 65 y 63 por la pérdida de un grupo $-C_2$ y un grupo C_2H_2 respectivamente, los cuales por posterior eli

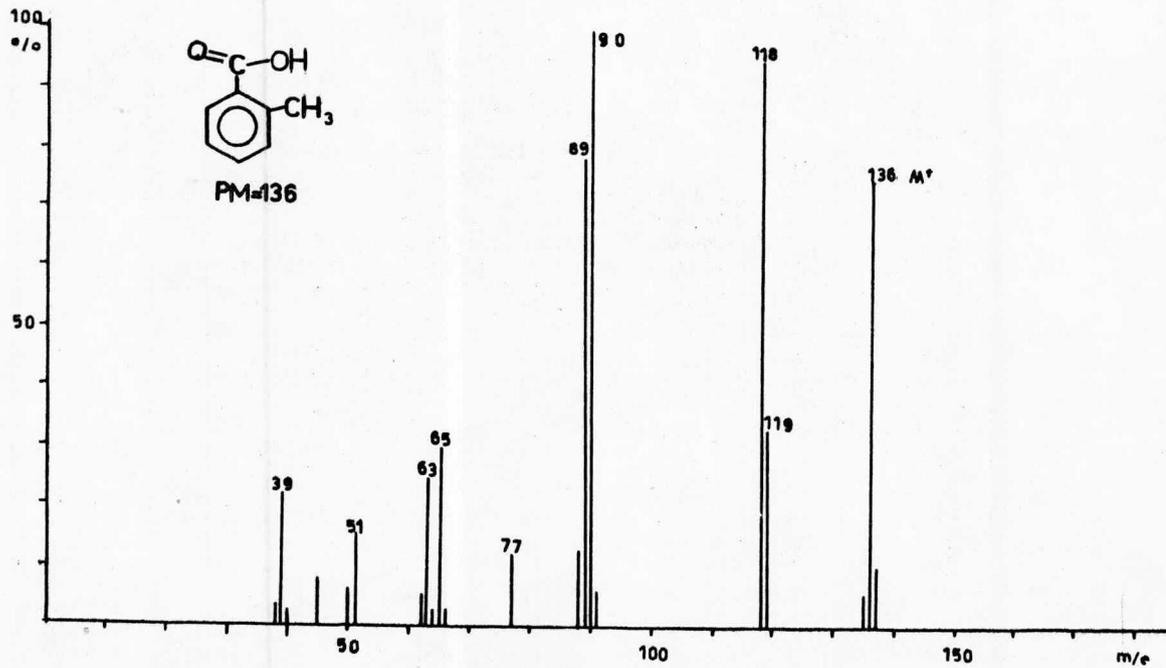
minación de grupos C_2H_2 y de C_2 respectivamente, dan origen al fragmento de m/e 39. Esquema general No. 23

Por otro lado, se encontró que a partir del ión molecular hay pérdida de un hidrógeno dando origen al ión de m/e 135 ($M^+ - H$) y dicha pérdida se verifica en el metilo de la posición orto y el fragmento de m/e 135 da lugar al fragmento de m/e 118 por pérdida de un grupo OH verificándose los mecanismos de fragmentación del esquema No. 22.

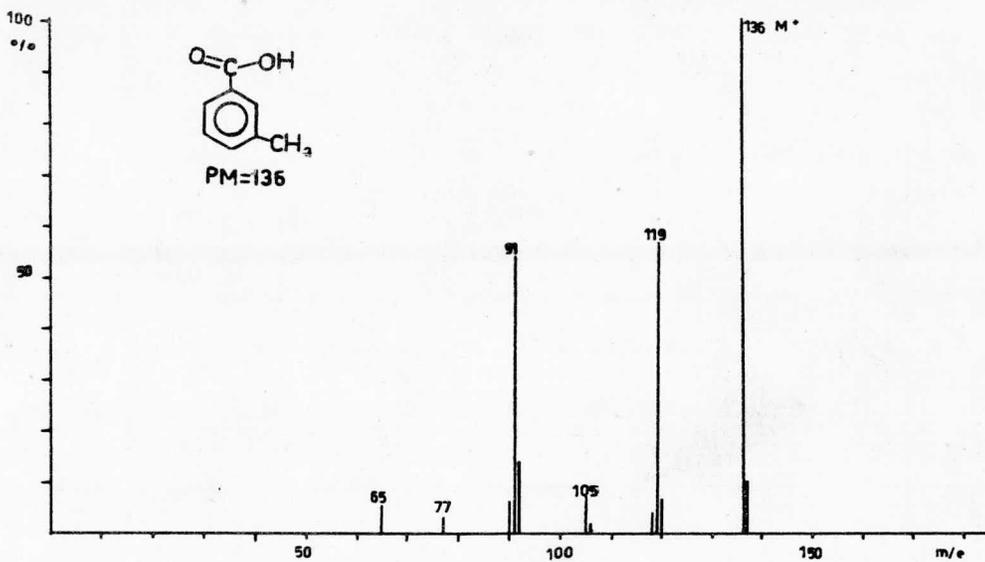


ESQUEMA N° 22

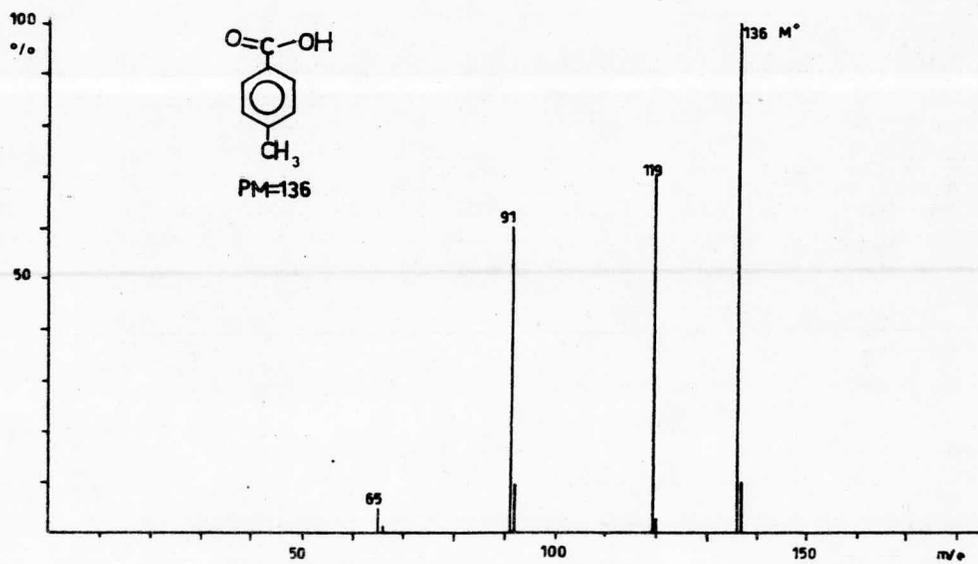
El patrón de fragmentación total propuesto para el (orto, meta y para)-toluico está dada en el esquema general No. 23, donde se ha comprobado cada paso por la medida-experimental de sus iones metaestables.



ESPECTRO N° 6



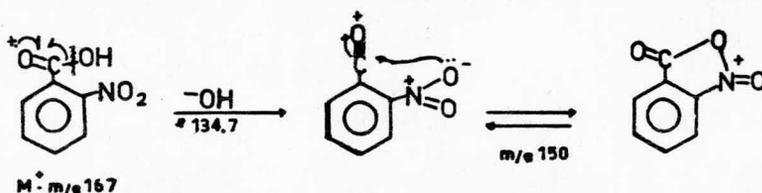
ESPECTRO N° 7



ESPECTRO N° 8

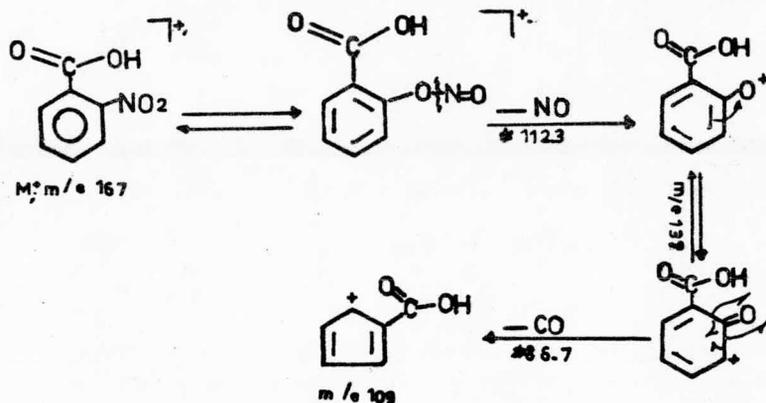
Discusión del espectro del ácido O-nitro benzoico

El ácido orto-nitro benzoico (espectro No. 9), tiene la fragmentación característica del ácido benzoico (9). A partir del ión molecular se obtiene la formación del fragmento de m/e 150 ($M^+ - OH$) verificándose el mecanismo de fragmentación del esquema No. 24.



ESQUEMA N° 24

Por otro lado, a partir del ión molecular hay una pérdida de 30 unidades de masa para dar el ión m/e 137 ($M^+ - NO$) y este fragmento pierde un grupo carbonilo dando el ión de m/e 109 verificándose los mecanismos de fragmentación del esquema No. 25.

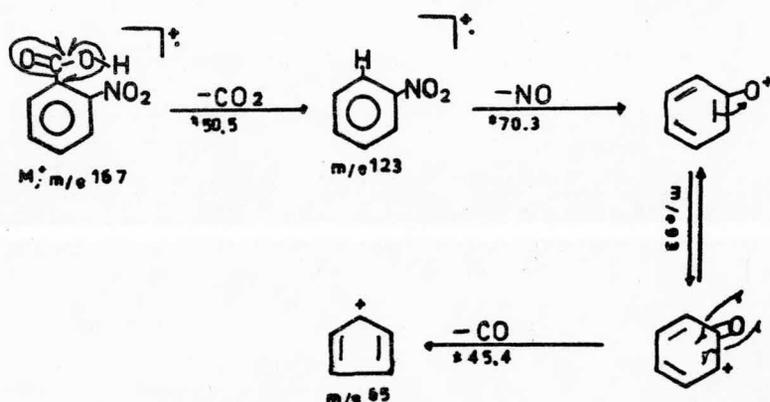


ESQUEMA N° 25

El ión molecular pierde el grupo NO_2 para dar el fragmento de m/e 121 ($M^+ - \text{NO}_2$); éste fragmento por descarboxilación total da origen al ión de m/e 76 y por pérdida de CO_2 y C_2H_2 da origen al ión de m/e 77 y 51, y éste último fragmento por pérdida de un hidrógeno da lugar al ión de m/e 50 (Esquema general No. 27).

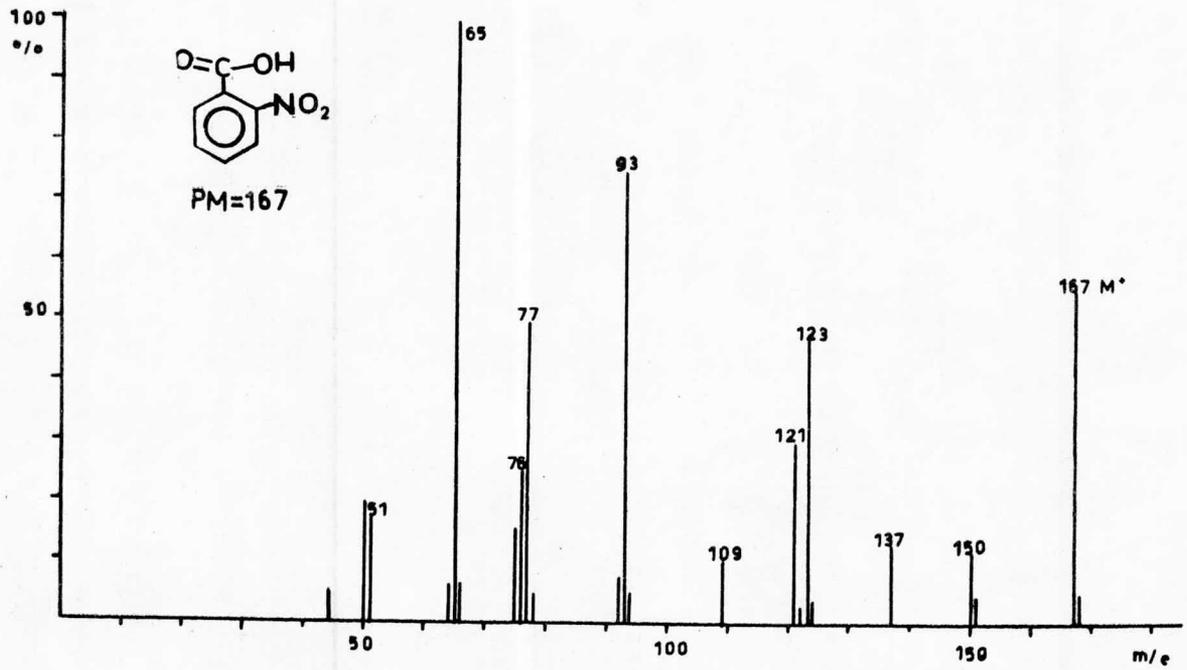
Sin embargo, todos los fragmentos antes mencionados son poco abundantes y nuevamente el tener el grupo nitro en la posición orto, hace que la fragmentación de los iones

más abundantes en el espectro se verifiquen a partir de nuevos mecanismos no descritos. Así, a partir del ión molecular se obtiene el fragmento de m/e 123 ($M^+ - CO_2$) por pérdida de CO_2 del grupo carboxílico y entrada del H al fragmento cargado como radical iónico; a su vez, por pérdida de NO el fragmento de m/e 123 puede dar ogien al ión de m/e --93; el cual por pérdida de un grupo carbonilo dá origen al ión de m/e 65, verificándose los mecanismos de fragmentación del esquema No. 26.



ESQUEMA N° 26

El patrón de fragmentación total propuesto para el 0-nitro benzoico está dado en el esquema general No. 27.

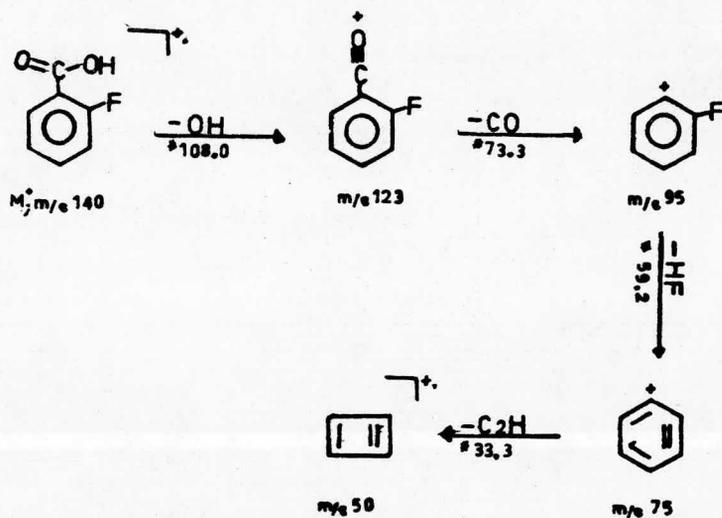


ESPECTRO N°9

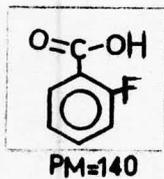
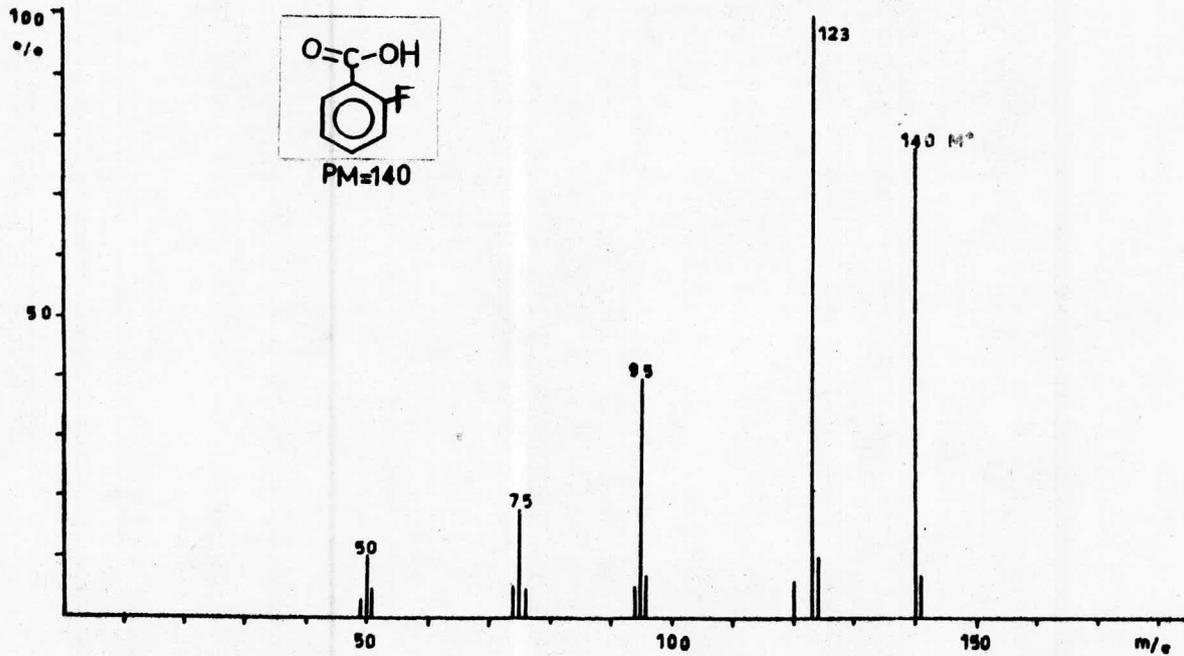
Discusión del espectro del ácido O-fluor benzoico

Este compuesto (espectro No. 10), tiene la fragmentación característica del ácido benzoico (9). A partir del ión molecular se obtiene la formación del fragmento m/e - 124 ($M^+ - OH$) el cual por pérdida de un grupo carbonilo del ión de m/e 95. Este fragmento pierde ácido fluorhídrico - dando el ión de m/e 75; el cual elimina C_2H dando origen al ión de m/e 50 (esquema general no. 28).

Aquí, como el substituyente de la posición orto no tiene hidrógenos, no se lleva a cabo el nuevo mecanismo de fragmentación propuesto para el orto-hidroxi-benzoico.



ESQUEMA N° 28

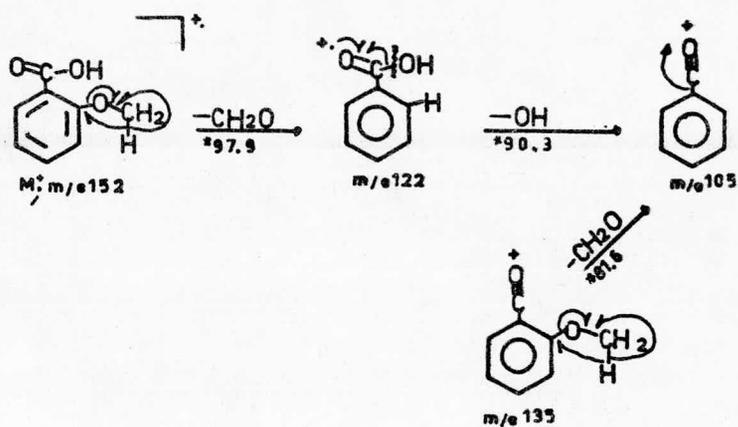


ESPECTRO N°10

Discusión del espectro del ácido O-metoxi benzoico

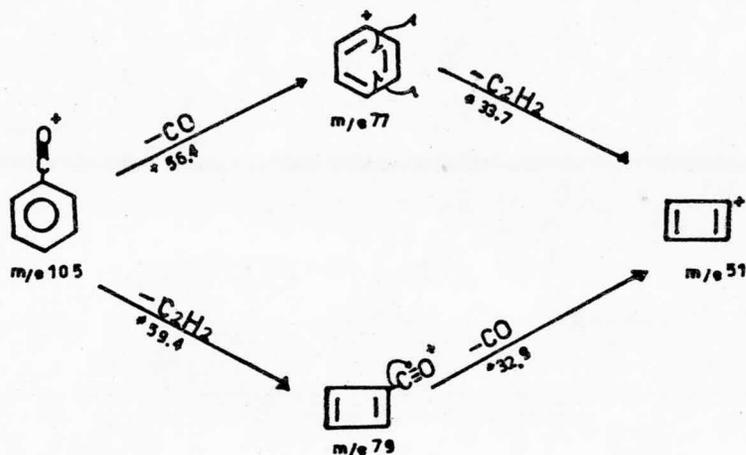
En el ácido orto-metoxi benzoico (espectro No. 11) se efectúa la fragmentación característica del ácido benzoico- (9) en forma muy poco abundante y así, a partir del ión molecular se obtiene el ión de m/e 135 ($M^+ - OH$) y la pérdida consecutiva de CO da origen al ión de m/e 107; éste ión elimina un grupo metilo dando origen al fragmento de m/e 92, el cual por pérdida de un grupo carbonilo forma el ión de m/e 64.

El ión de m/e 64 da lugar a los iones de m/e 63 y 50- por pérdida de un hidrógeno y un grupo metileno (esquema general No. 31). Sin embargo, como ya habíamos mencionado con anterioridad, este tipo de fragmentación se verifica muy poco en el o-metoxi benzoico y los fragmentos más abundantes se originan por mecanismos diferentes a los ya mencionados. Así, a partir del ión molecular se verifica la pérdida de 30 unidades de masa ($M^+ - CH_2O$) para darnos el ión de m/e 122 que por pérdida de un grupo hidroxilo forma el ión de m/e 105 que es el pico base en el espectro y que también se obtiene a partir del ión de m/e 135, verificándose los mecanismos de fragmentación del esquema No. 29.



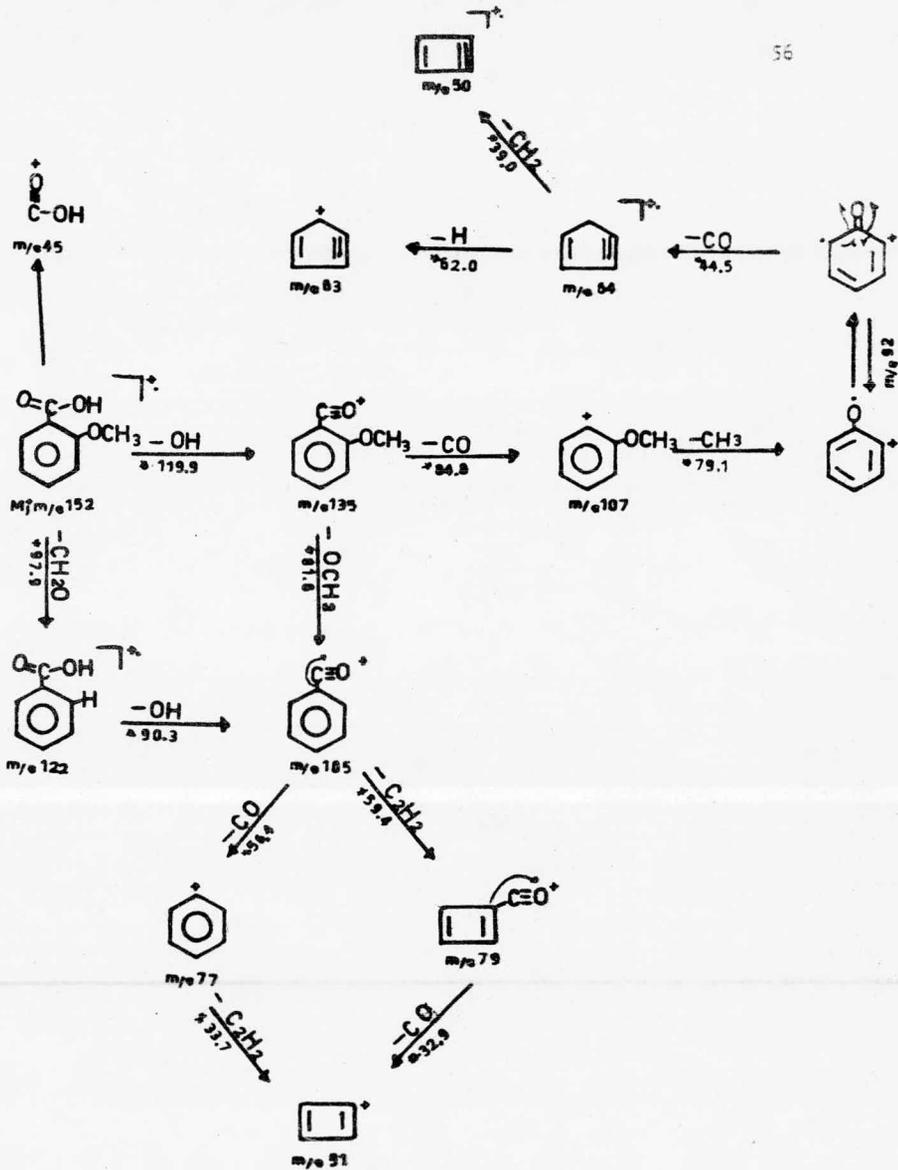
ESQUEMA N° 29

El fragmento de m/e 105 dá origen a los iones de m/e -79 y 77 por pérdida de un grupo acetileno y CO respectivamente y éstos fragmentos originan el ión m/e 51; verificándose los mecanismos de fragmentación del esquema no. 30.

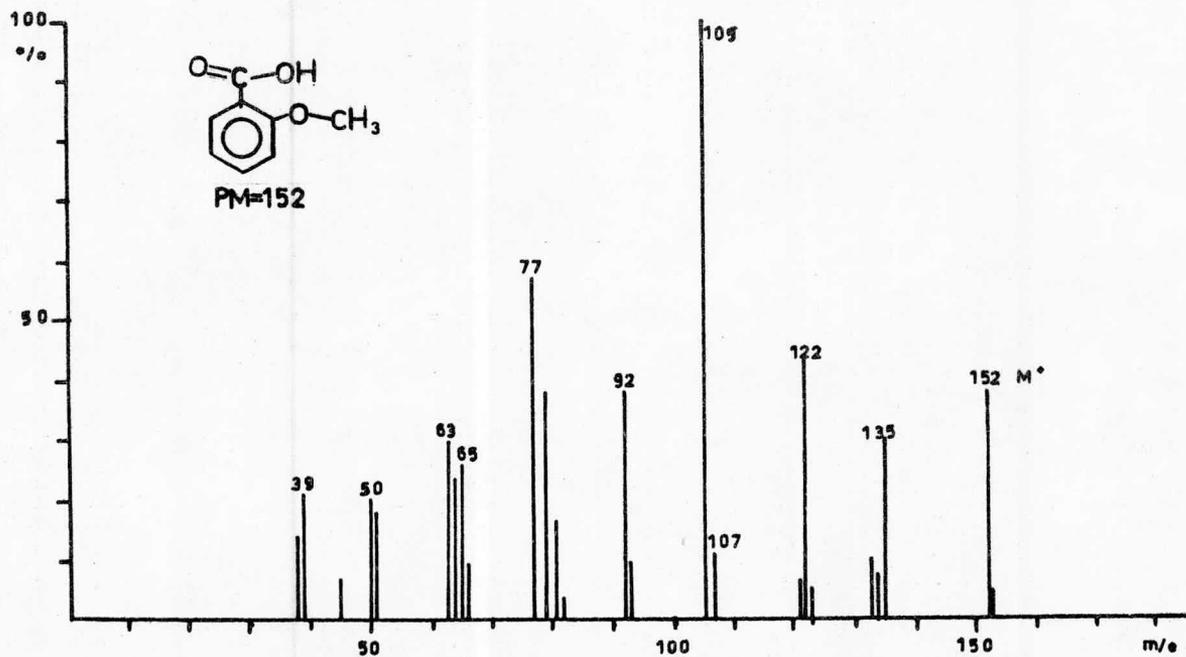


ESQUEMA N°30

Los mecanismos y fragmentos propuestos están comprobados por la presencia de sus metaestables y las rutas dadas para el patrón de fragmentación general, se encuentran en el esquema general No. 31.



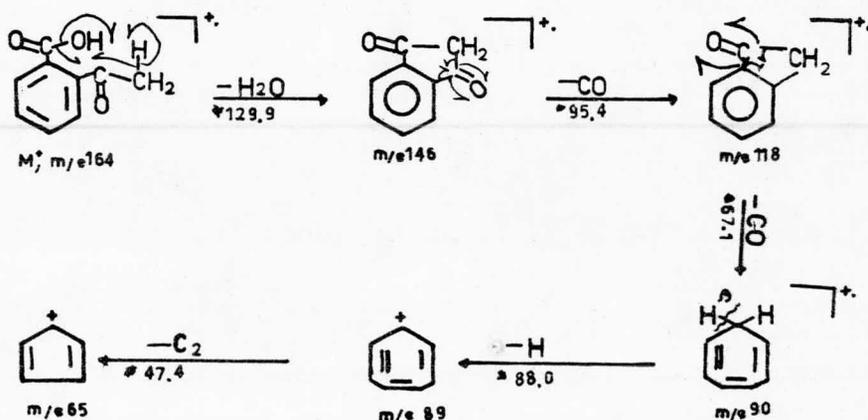
ESQUEMA Nº 31



ESPECTRO N°11

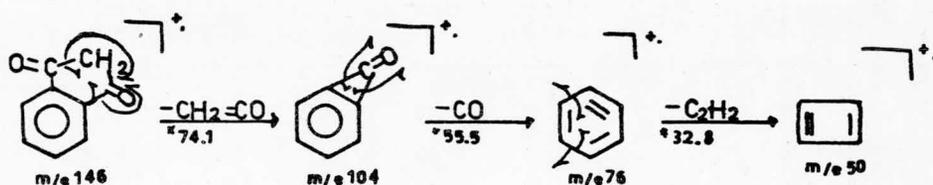
Discusión del espectro del ácido O-acetil benzoico

En el caso del ácido O-acetil benzoico (espectro No. 12), tampoco se verifica el mecanismo de fragmentación característico de los ácidos aromáticos (9) y todos los fragmentos obtenidos siguen nuevos mecanismos de fragmentación de igual manera que en el caso del ácido orto-hidroxibenzoico. Así, a partir del ión molecular se origina una pérdida de H_2O para darnos el ión de m/e 146 ($M^+ - H_2O$); y el fragmento obtenido verifica las pérdidas consecutivas de dos grupos carbonilo dando origen a los iones de m/e 118 y 90. El ión de m/e por pérdida de un hidrógeno da el ión de m/e 89, que elimina 24 unidades de masa originando el fragmento de m/e 65, verificándose los mecanismos de fragmentación del esquema No. 32.



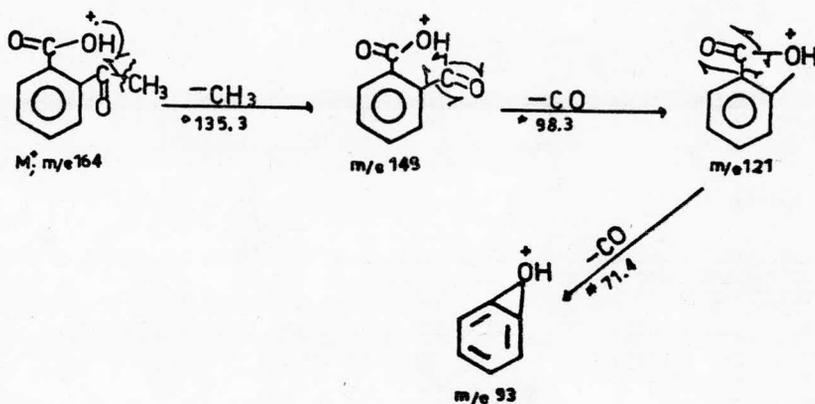
ESQUEMA N° 32

También a partir del ión de m/e 146 se pierde ceteno (-CH₂CO) para dar el fragmento de m/e 104, el cual por pérdida de CO y acetileno consecutivamente dando origen al ión de m/e 76 y 50, verificándose los mecanismos de fragmentación del esquema No. 33.



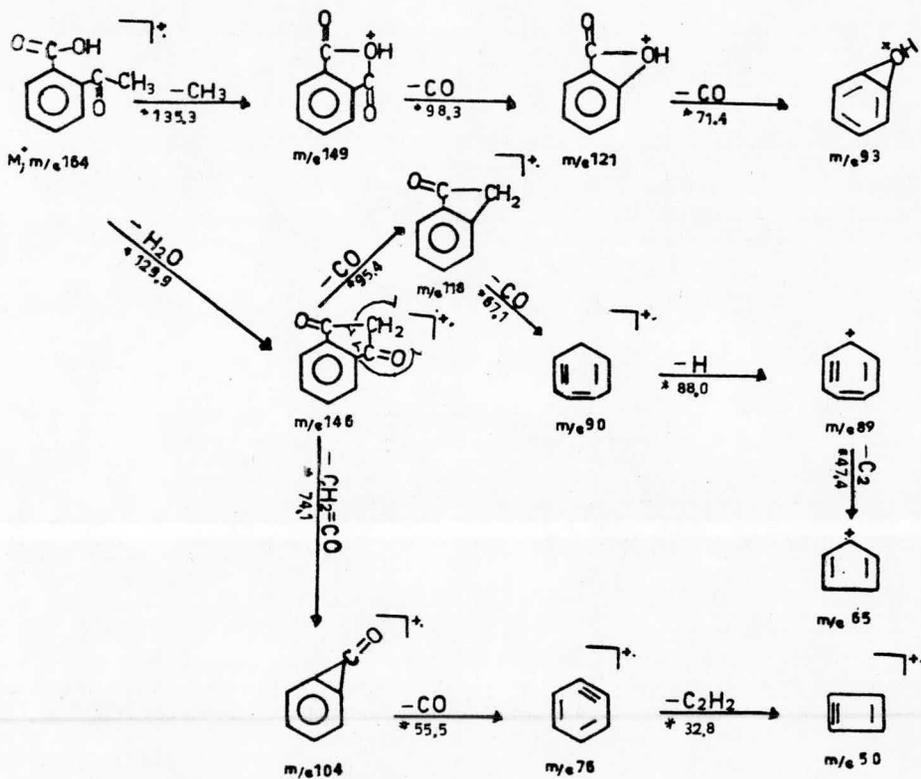
ESQUEMA N ° 33

Todos los fragmentos antes mencionados son poco abundantes y los principales fragmentos se obtienen de la siguiente manera: a partir del ión molecular se originan el fragmento de m/e 149 (M⁺ - CH₃) por pérdida del metilo del grupo acetilo de la posición orto. Este ión por pérdida consecutiva de dos grupos CO da lugar a los fragmentos de m/e 121 y 93, verificándose los mecanismos de fragmentación del esquema No. 34.

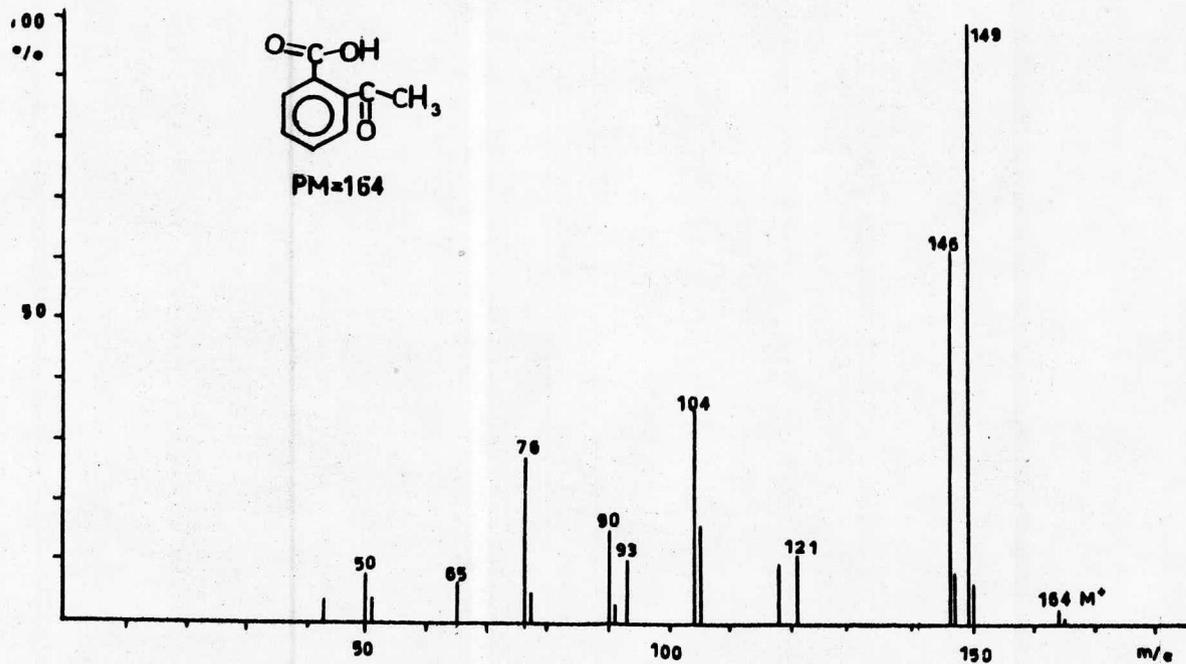


ESQUEMA N°34

El patrón de fragmentación para éste compuesto está dado y confirmado por la presencia de sus metaestables en cada paso en el esquema general No. 35.



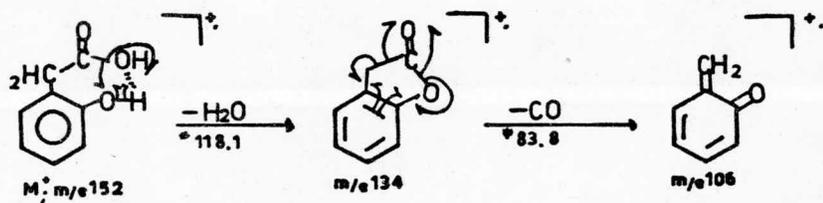
ESQUEMA N° 35



ESPECTRO N°12

Discusión del espectro del ácido O-hidroxifenil acético

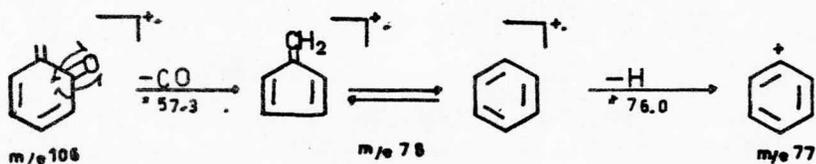
En el caso del ácido O-hidroxifenil acético (espectro No. 13), tampoco se verifica el mecanismo de fragmentación-característico de los ácidos aromáticos (9) y a partir del ión molecular se obtiene el ión de m/e 134 ($M^+ - H_2O$) que se lleva a cabo por pérdida del grupo OH del carboxilo y del protón del hidroxilo de la posición orto, y el ión de m/e 106 obtenido por pérdida de CO a partir del fragmento de m/e 134 del esquema No. 36.



ESQUEMA N° 36

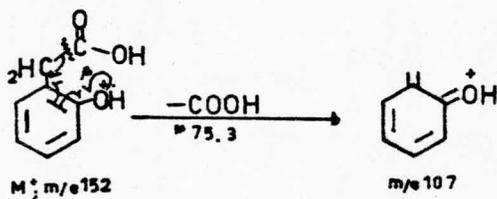
El fragmento de m/e 78 se forma por pérdida de $-CO$ -- del ión de m/e 106; a su vez el fragmento de m/e 78 puede dar origen al ión de m/e 77 por pérdida de un hidrógeno, --

verificándose los mecanismos de fragmentación del esquema -
No. 37.



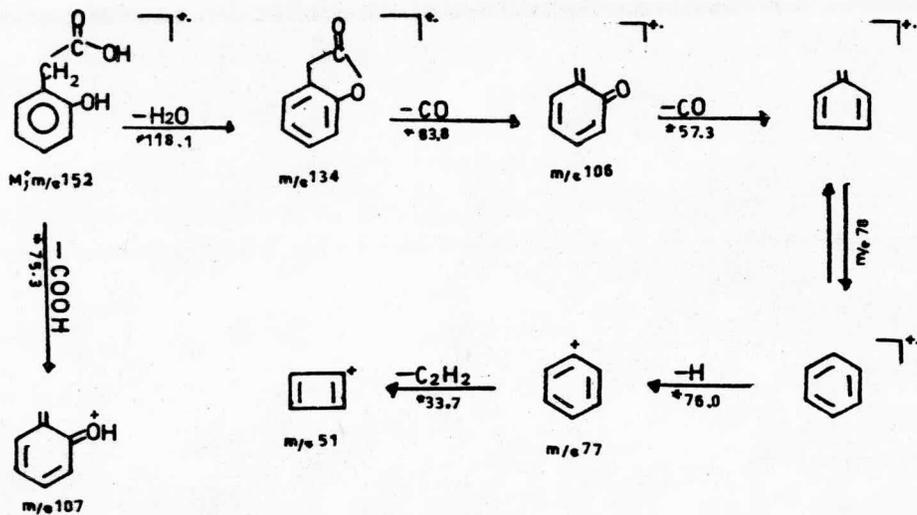
ESQUEMA N° 37

Además de los iones ya mencionados aparece el fragmento de m/e 107 ($M^+ - COOH$) por pérdida directa del grupo carboxilo a partir del ión molecular (Esquema No. 38).

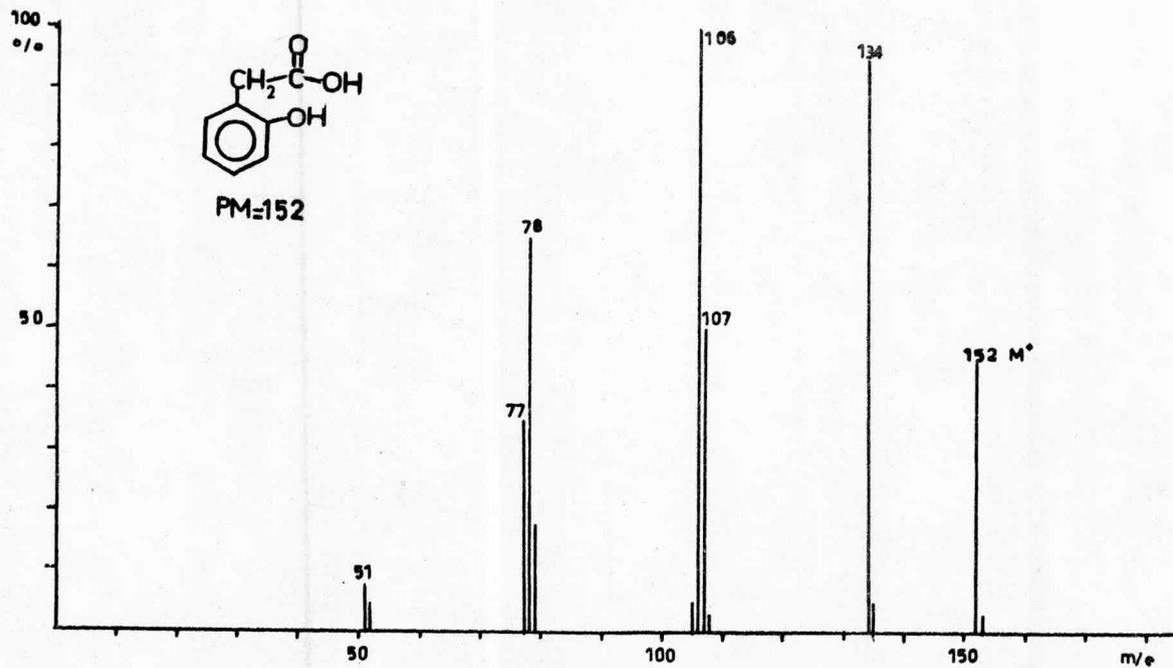


ESQUEMA N° 38

El patrón de fragmentación general de éste compuesto-
es á dado en el esquema general No. 39.



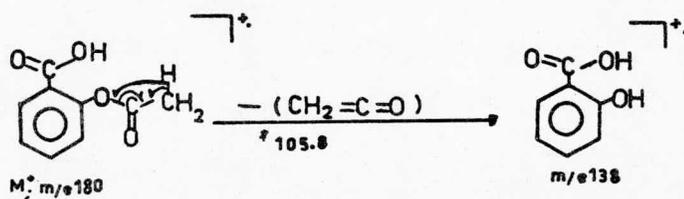
ESQUEMA N° 39



ESPECTRO N°13

Discusión del espectro del ácido acetyl salicílico

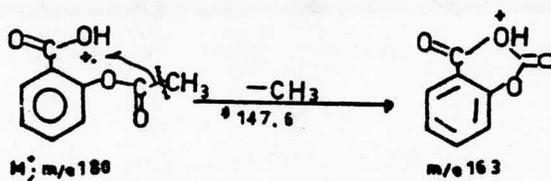
A partir del ión molecular en el ácido acetyl salicílico (espectro No. 14), se verifica la formación del fragmento de m/e 138 ($M^+ - (CH_2 = C = O)$) por pérdida de ceteno para dar el pico base del espectro llevándose a cabo el mecanismo de fragmentación del esquema No. 40.



ESQUEMA N° 40

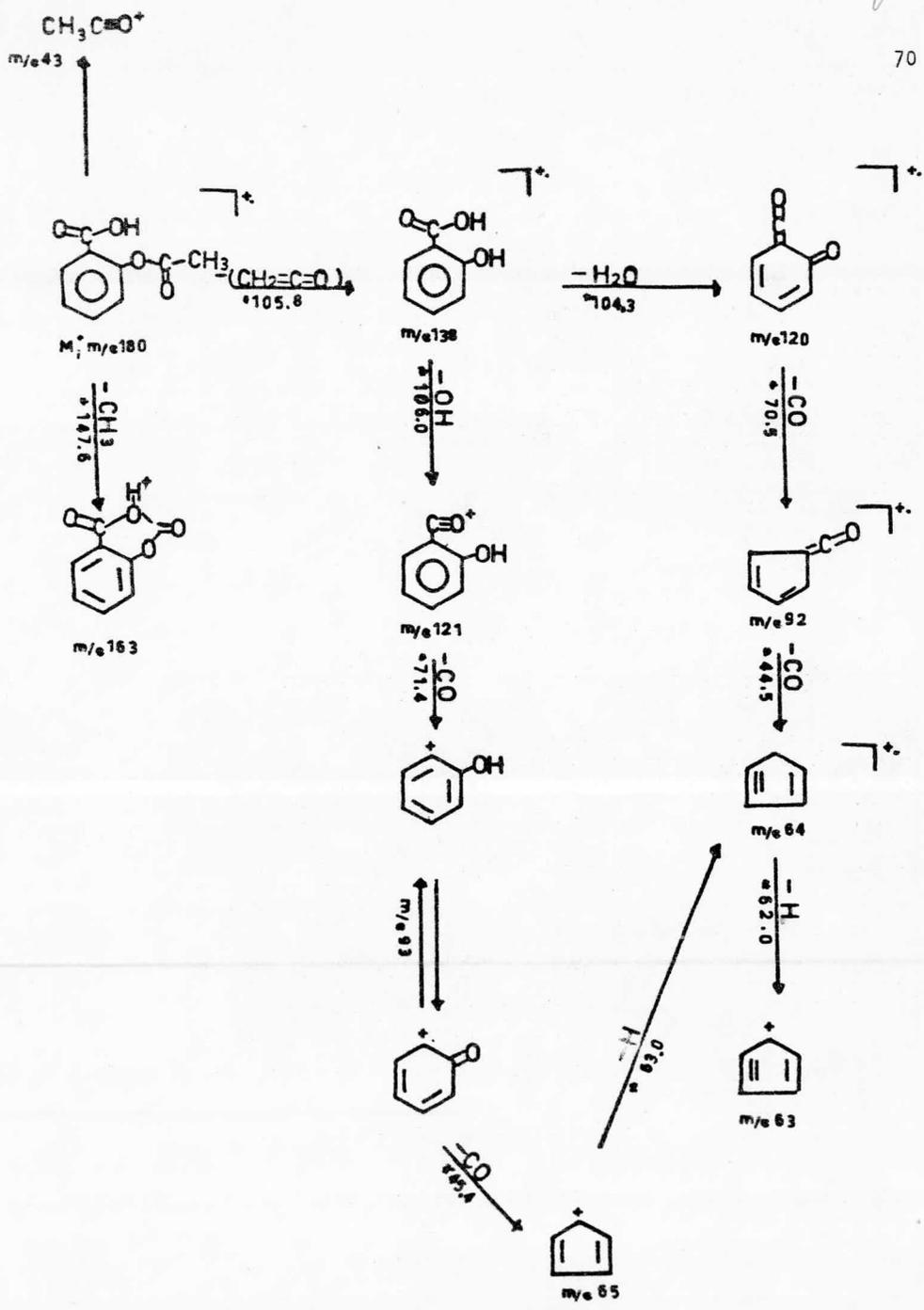
El fragmento de m/e 138 sufre la misma fragmentación que en el caso del ácido O-hidroxi benzoico (espectro No.1) verificándose los mecanismos de fragmentación ya dados (esquemas Nos. 8 y 9).

Además, a partir del ión molecular se verifica la pérdida de un grupo metilo dando origen al ión de m/e 163 ($M^+ - CH_3$) (Esquema No. 41).

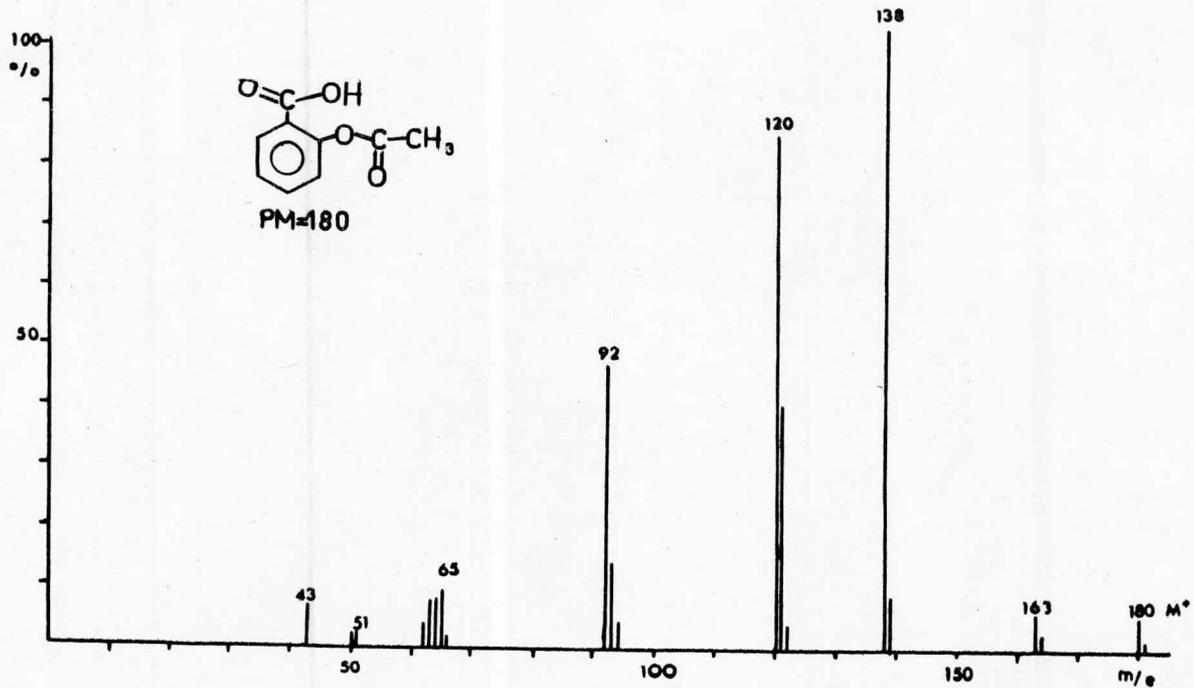


ESQUEMA N° 41

El patrón de fragmentación para éste compuesto está dado y confirmado por la presencia de sus metaestables en cada paso, en el esquema general No. 42.



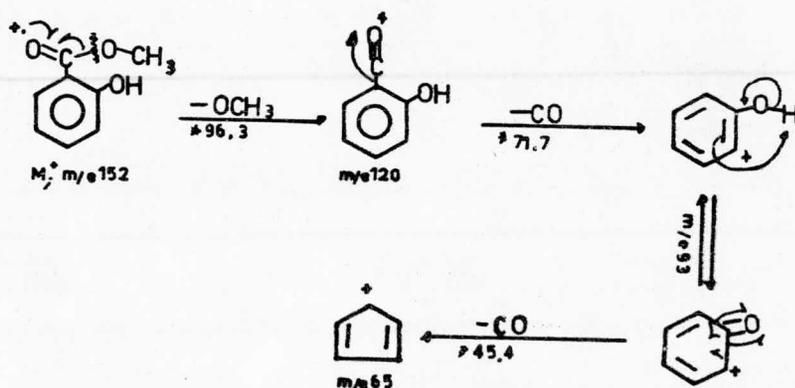
ESQUEMA N° 42



ESPECTRO N°14

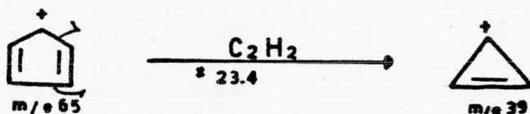
Discusión de los espectros de los ácidos orto y para-hidroxi benzoatos de metilo

Ha sido reportado que los ésteres del ácido benzoico (12) dan como pico base el ión de m/e ($M^+ - OR$) y R equivalente a los grupos alquílicos o arílicos según el éster obtenido, después el ión obtenido pierde CO quedando la carga positiva sobre el anillo aromático. El orto y para-hidroxi benzoato de metilo (espectros Nos. 15, 16) presentan la fragmentación característica ya mencionada; así a partir del ión molecular se verifica la pérdida de OCH_3 para dar el fragmento de m/e 121 el cual por eliminación subsecuente de dos grupos carbonilo dá origen a los iones de m/e 93 y 65 respectivamente, los cuales verifican mecanismos de fragmentación ya reportados (12) (Esquema No. 43).



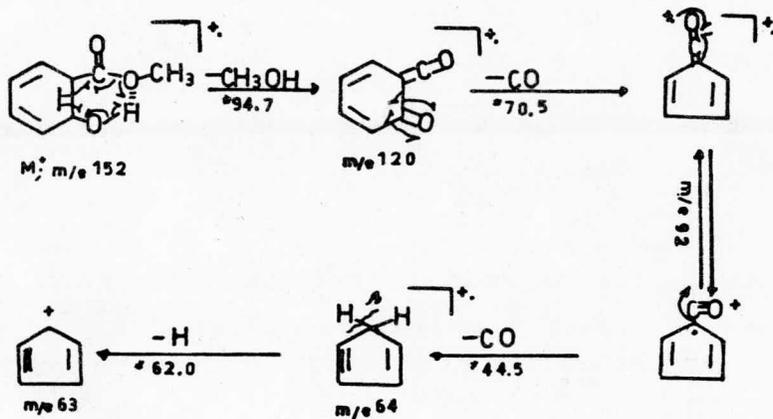
ESQUEMA N° 43

A su vez el fragmento de m/e 65 puede dar origen al fragmento de m/e 39 por pérdida de C_2H_2 (esquema No. 44)



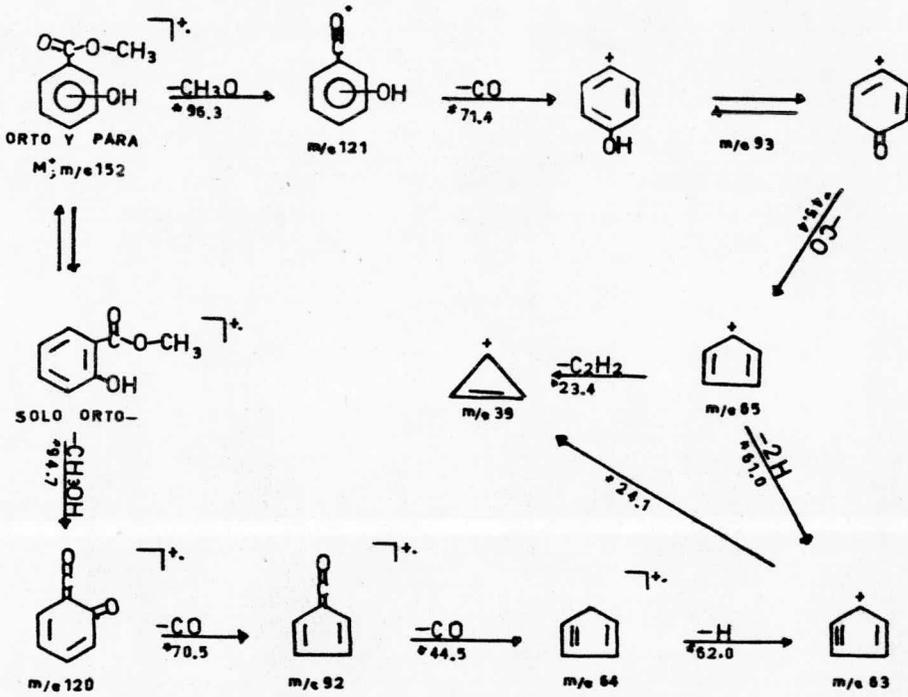
ESQUEMA N° 44

Sin embargo, éste tipo de fragmentación se verifica muy poco en el orto-hidroxi benzoato de metilo (espectro No. 15) y los fragmentos más abundantes en él se originan por mecanismos diferentes a los ya mencionados, así a partir del ión molecular se verifica la pérdida de 32 unidades de masa para dar el ión de m/e 120 que es el pico base para éste compuesto, obtenido por pérdida del grupo OCH_3 y el protón del grupo hidroxilo ($M^+ - CH_3OH$), también del ión de m/e 120 se originan los fragmentos de m/e 92 y 64 por pérdida subsecuente de dos grupos CO y el ión de m/e 63 se forma por la pérdida de un H del fragmento de m/e 64 verificándose los mecanismos de fragmentación del Esquema No. 45.

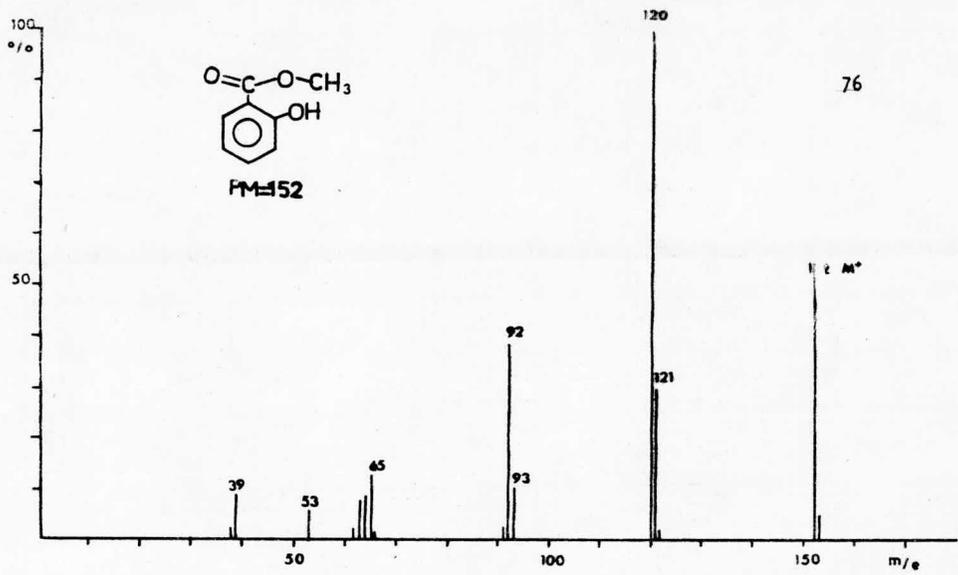


ESQUEMA N° 45

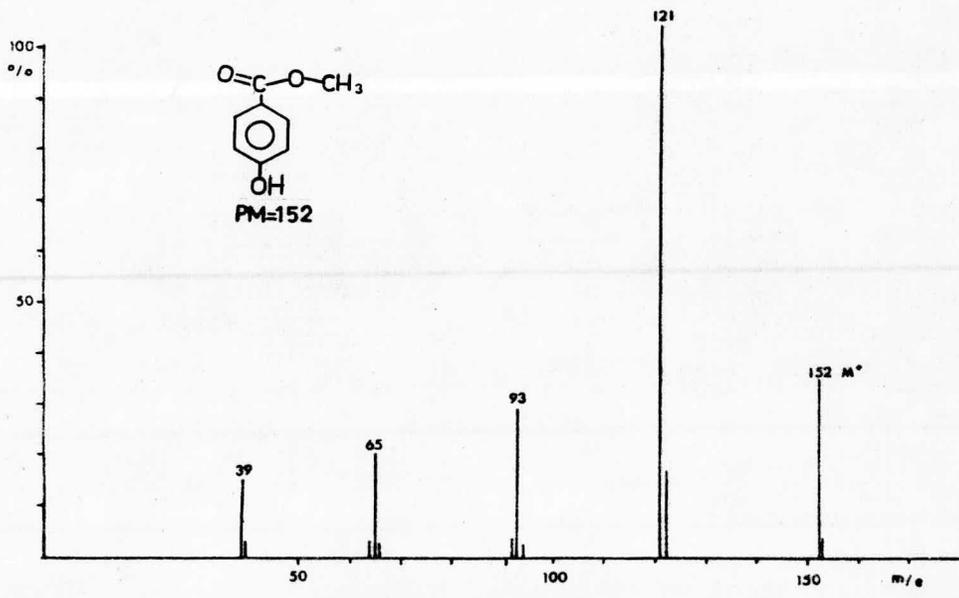
El patrón de fragmentación de los compuestos orto, - y para - hidroxibenzoato de metilo está dado y confirmado por la presencia de sus metaestables en cada paso, en el esquema general No. 46.



ESQUEMA N° 46



ESPECTRO N°15

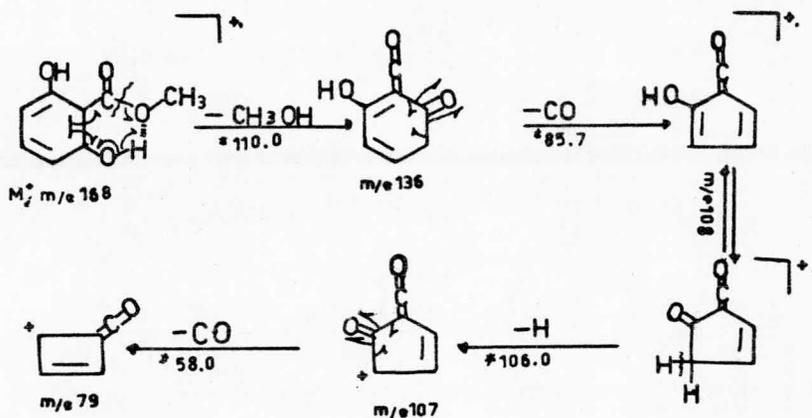


ESPECTRO N°16

Discusión del espectro del 2,6 -dihidroxi benzoato de metilo

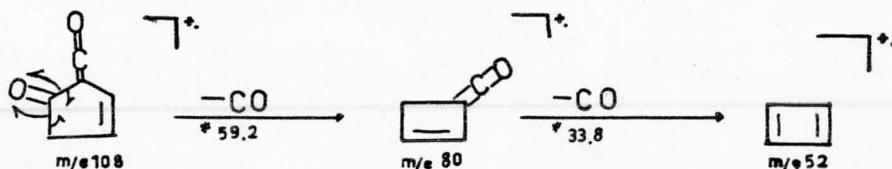
La fragmentación del 2,6 -dihidroxi benzoato de metilo (espectro No. 17) está guiada principalmente por los grupos O-hidroxi y no se verifica la fragmentación característica de los ésteres del ácido benzoico y al igual que en el caso de O-hidroxi benzoato de metilo se sigue el nuevo tipo de fragmentación para la formación de sus principales fragmentos.

Así, del ión molecular se obtiene el ión de m/e 136 - (M+ - MeOH), por pérdida de CH₂OH que se forma con el grupo CH₃O - del éster y el hidrógeno de cualquiera de los orto - hidroxilos; el ión obtenido, a su vez, pierde un grupo carbonilo para dar el fragmento de m/e 108; que por eliminación consecutiva de un hidrógeno y un grupo carbonilo da lugar a la formación de los fragmentos de m/e 107 y 79, verificándose los mecanismos de fragmentación del esquema No. - 47.



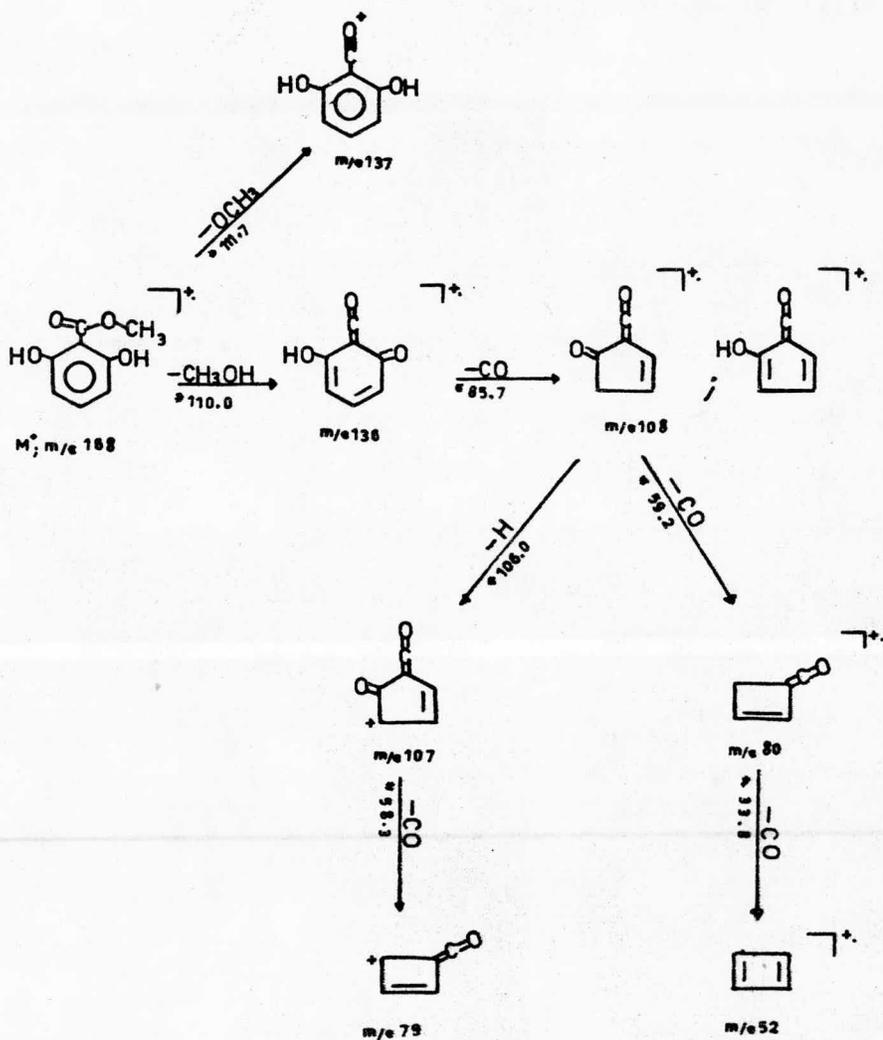
ESQUEMA N° 47

El fragmento de m/e 108 también dá origen a los fragmentos de m/e 80 y 52 por pérdida consecutiva de dos grupos carbonilo (Esquema No. 48).



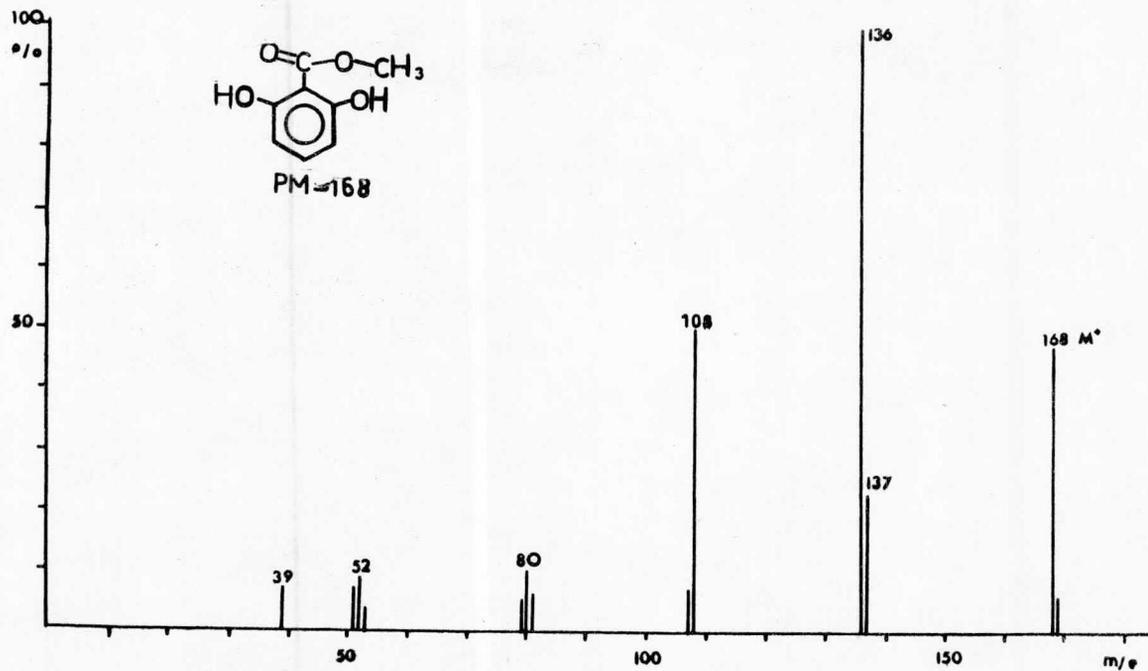
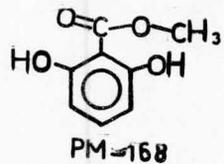
ESQUEMA N° 48

El patrón de fragmentación del 2,6-dihidroxi-benzoato de metilo está dado y confirmado por la presencia de sus me taestables en cada paso, en el esquema general No. 49.



ESQUEMA N° 49

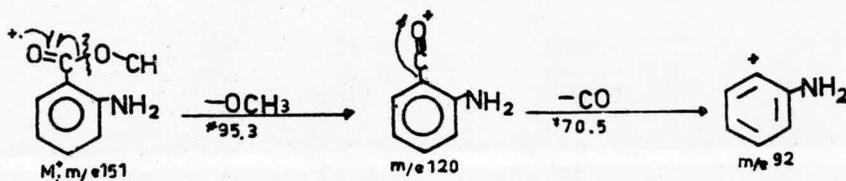




ESPECTRO N° 17

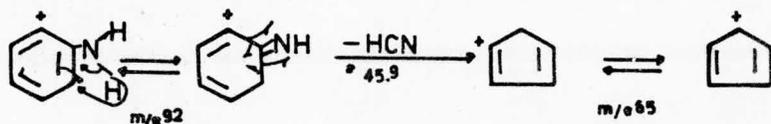
Discusión del espectro del O-amino benzoato de metilo

En el caso del orto-amino benzoato de metilo (espec - tro No. 18), se obtiene la formación del fragmento m/e 120- el cual por pérdida subsecuente de un grupo carbonilo dá origen al ión de m/e 92, verificándose el mecanismo de frag- mentación ya reportado para ésteres del ácido benzoico (12), en forma muy poco abundante (Esquema No. 50).



ESQUEMA N° 50

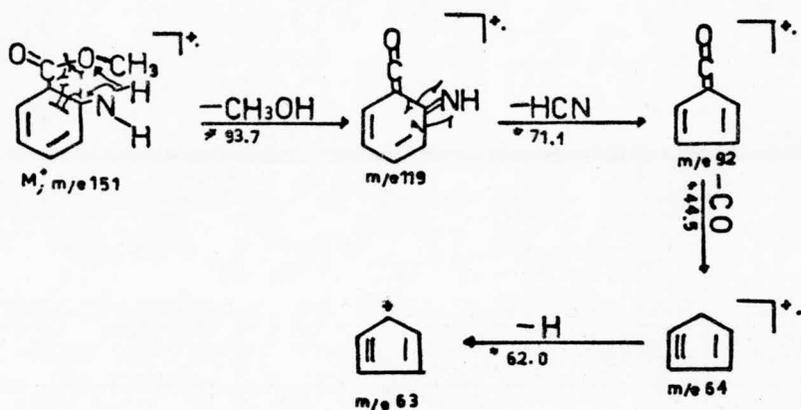
El fragmento m/e 65 se forma por la pérdida de HCN - del ión de m/e 92 verificándose el mecanismo de fragmenta - ción del esquema No. 51.



ESQUEMA N° 51

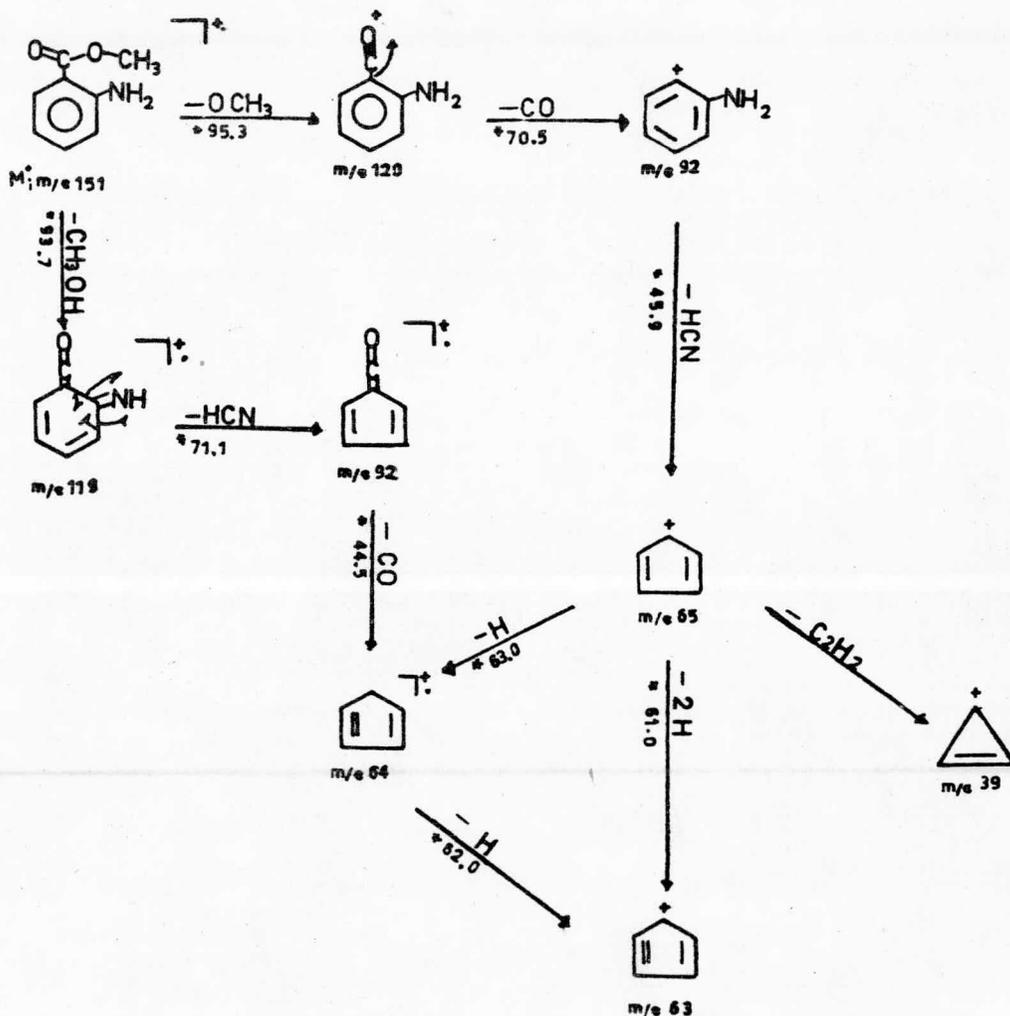
El ión $m/e\ 65$ puede dar origen a los fragmentos de $m/e\ 64$, 63 y 39 y sus mecanismos de fragmentación han sido dados en esquemas anteriores.

Sin embargo, todos los fragmentos mencionados son poco abundantes y se verifica el nuevo tipo de fragmentación ya dado en el caso del orto-hidroxi benzoato de metilo. A partir del ión molecular se obtiene el fragmento de $m/e\ 149$ ($M^+ - CH_3OH$) por pérdida de CH_3OH , que se forma con el grupo $-OCH_3$ y el protón del grupo amino; el ión obtenido a su vez pierde HCN para dar el fragmento de $m/e\ 92$, que por eliminación de 28 unidades de masa (CO) da origen al ión de $m/e\ 64$ y éste fragmento da origen al ión de $m/e\ 63$ (Esquema No. 52)

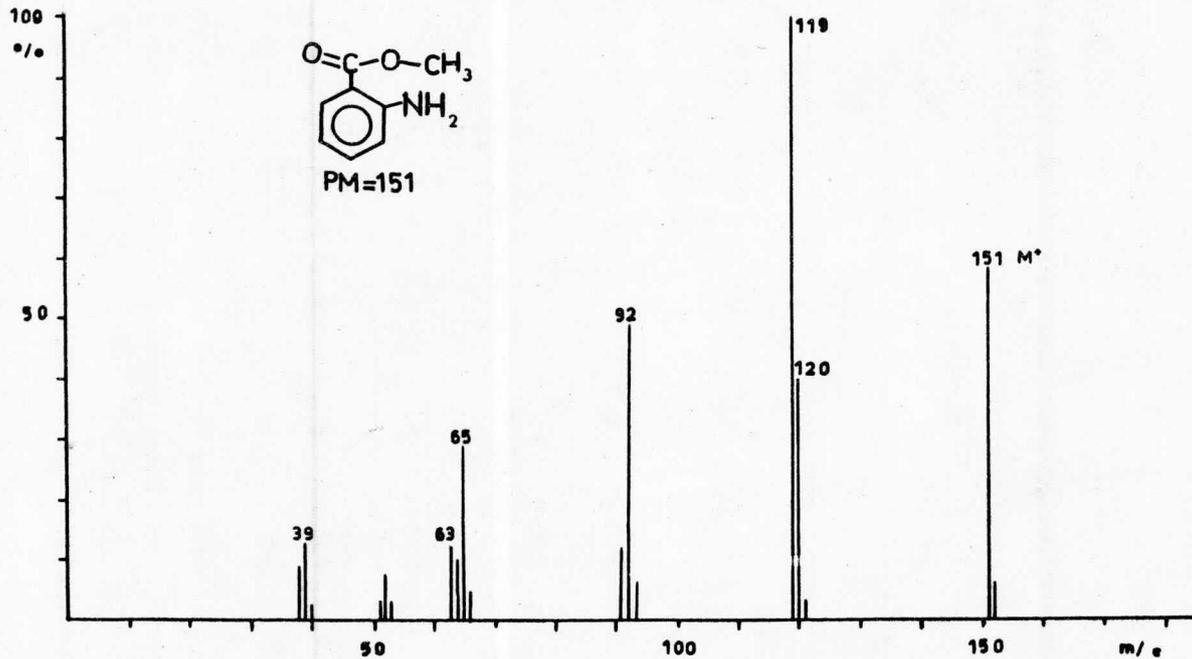


ESQUEMA N° 52

El patrón de fragmentación de O-amino benzoato de metilo está dado y confirmado por la presencia de sus metaestables en cada paso, en el esquema general No.53.



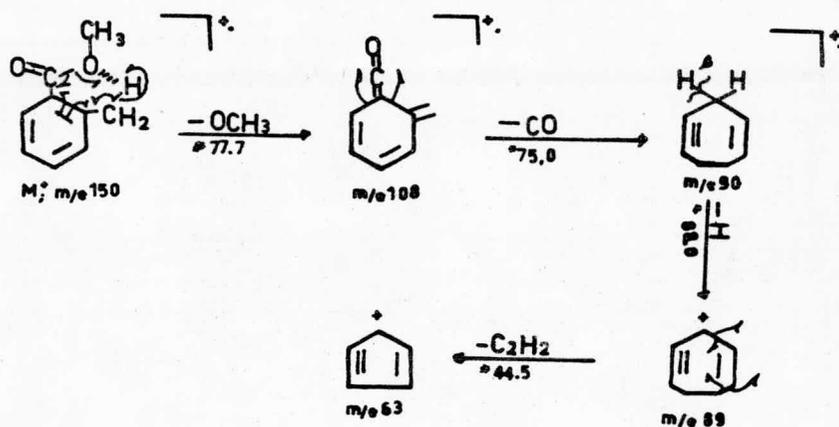
ESQUEMA N° 53



ESPECTRO N°18

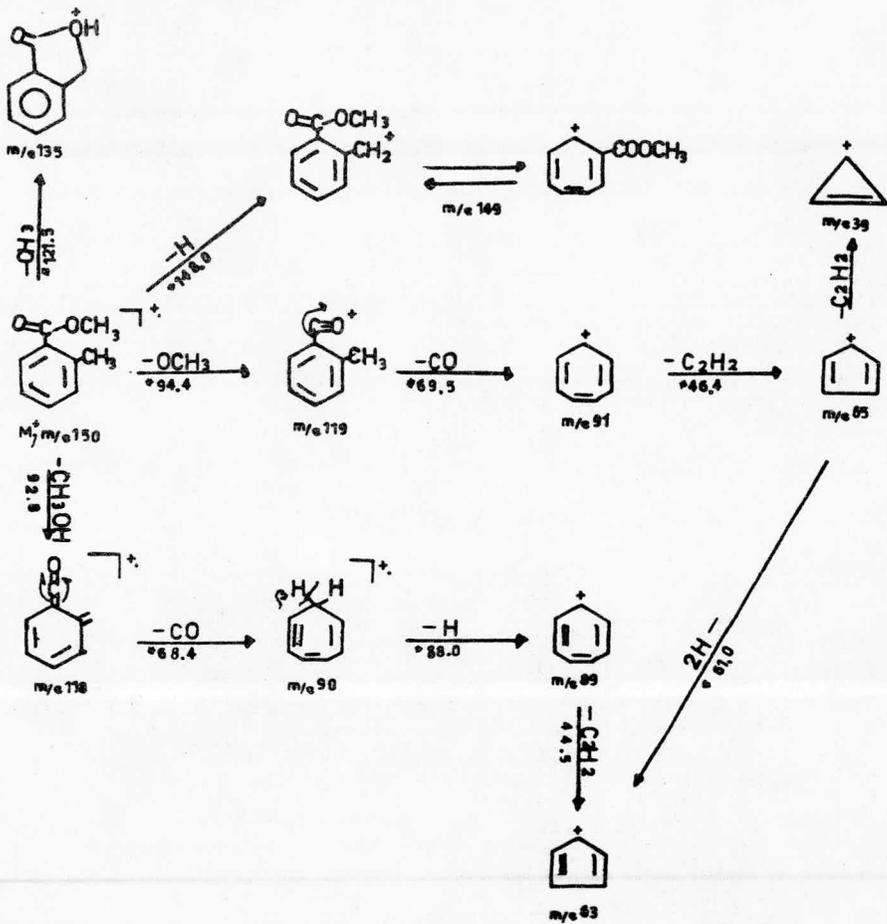
Discusión del espectro del O-toluate de metilo

En el espectro de masas del O-toluate de metilo (espectro No. 19), además de obtenerse la fragmentación característica de los ésteres del ácido benzoico para dar el fragmento de m/e 119 por pérdida del grupo OCH_3 ($M^+ - OCH_3$); a partir de este fragmento y por pérdida de un grupo carbonilo se obtiene el ión de m/e 91; que por pérdida de un hidrógeno y un grupo acetileno, dan origen a los iones de m/e 90 y 65 respectivamente y el fragmento de m/e 63 se forma por la eliminación de los hidrógenos del ión de m/e 65 y a partir del fragmento de m/e 89 (Esquema general No. 55). Al igual que en el caso del O-hidroxi benzoato de metilo el substituyente metilo en la posición orto en el O-toluate de metilo influye en la fragmentación dando pérdidas que corresponden al nuevo mecanismo ya mencionado en el orto-hidroxi benzoato de metilo. Así, a partir del ión molecular se obtiene el fragmento de m/e 118 por pérdida de CH_3OH al eliminarse el grupo OCH_3 del éster y un protón del orto-metilo; por pérdida de CO en el ión de m/e 118 se obtiene el fragmento de m/e 90, quien por pérdida de un hidrógeno da el ión de m/e 89 verificándose los mecanismos de fragmentación del esquema No. 54.

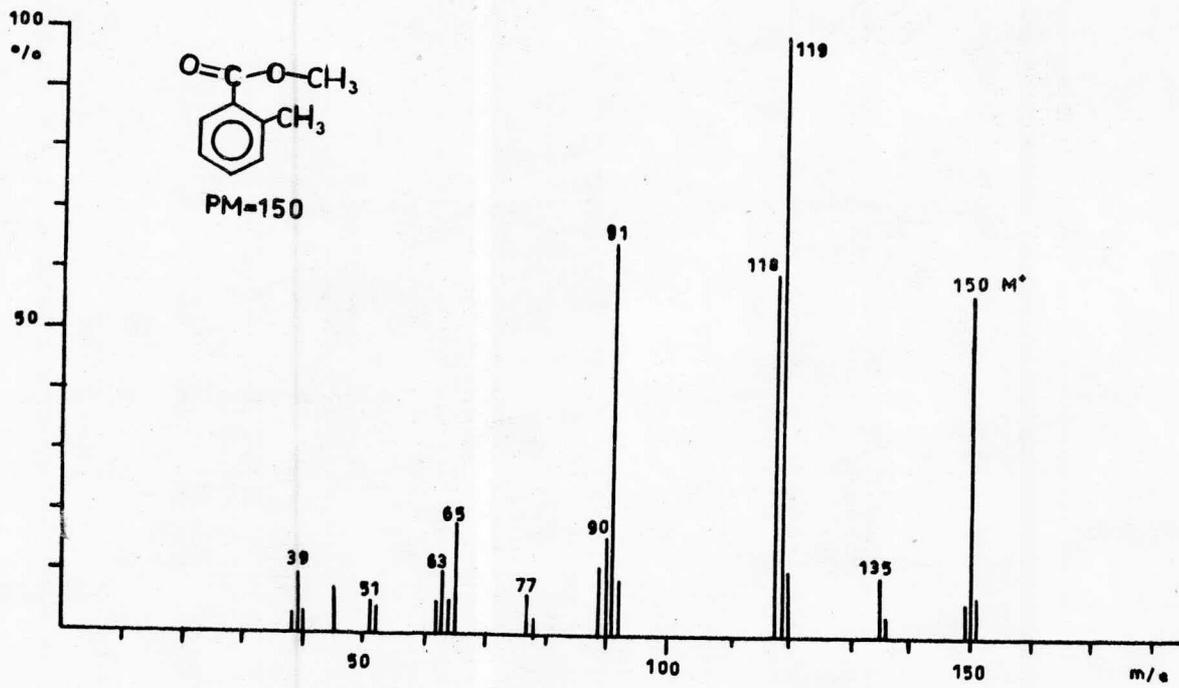


ESQUEMA N° 54

Además, a partir del ión molecular se tienen las pérdidas de metilo y de un hidrógeno para dar los iones de m/e 135 y 149 respectivamente y el patrón general de fragmentación propuesto para el O-tolueno de metilo y confirmado con la presencia de sus metaestables, está dado en el esquema general No. 55.



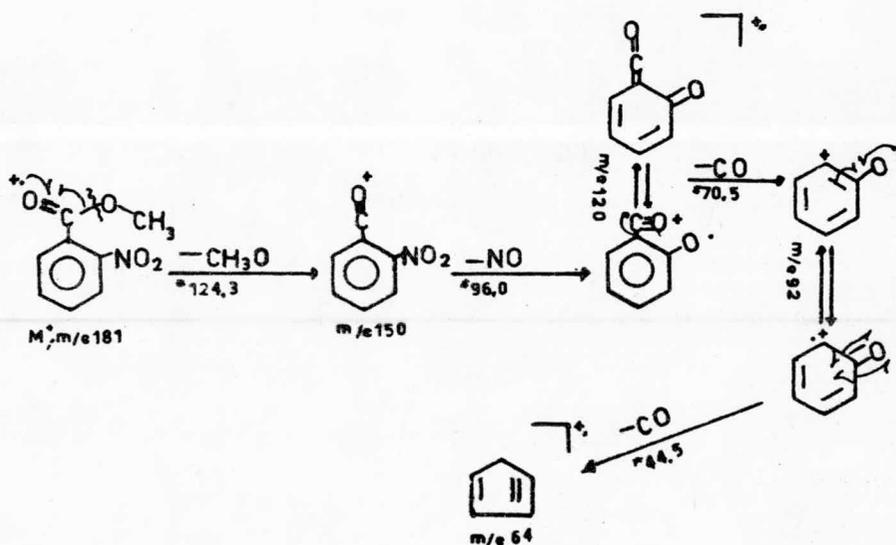
ESQUEMA N° 55



ESPECTRO N °19

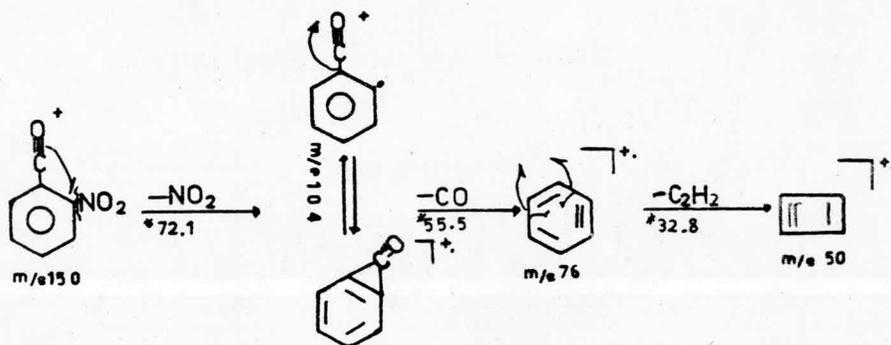
Discusión del espectro del O-nitro benzoato de metilo

El O-nitro benzoato de metilo (espectro No. 20), verifica la fragmentación característica de los ésteres sustituidos del ácido benzoico (12). A partir del ión molecular se obtiene la formación del ión m/e 150 que es el pico base del espectro, y éste fragmento por pérdida de NO da el ión de m/e 120, que por eliminación subsecuente de dos grupos carbonilo da origen a los iones de m/e 92 y 64, verificándose los mecanismos de fragmentación del Esquema No. 56.



ESQUEMA N° 56

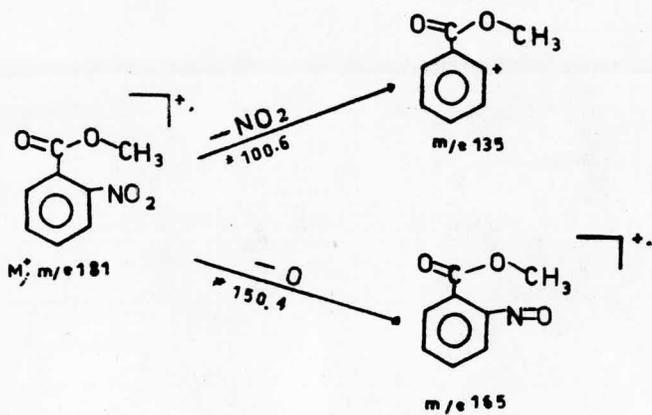
También del ión de m/e 150 por pérdida del grupo NO_2 se obtiene el ión de m/e 104 que elimina subsecuentemente un grupo $-\text{CO}$ y un grupo acetileno dando origen a los iones de m/e 76 y 50 respectivamente, verificándose los mecanismos de fragmentación del Esquema No. 57.



ESQUEMA N° 57

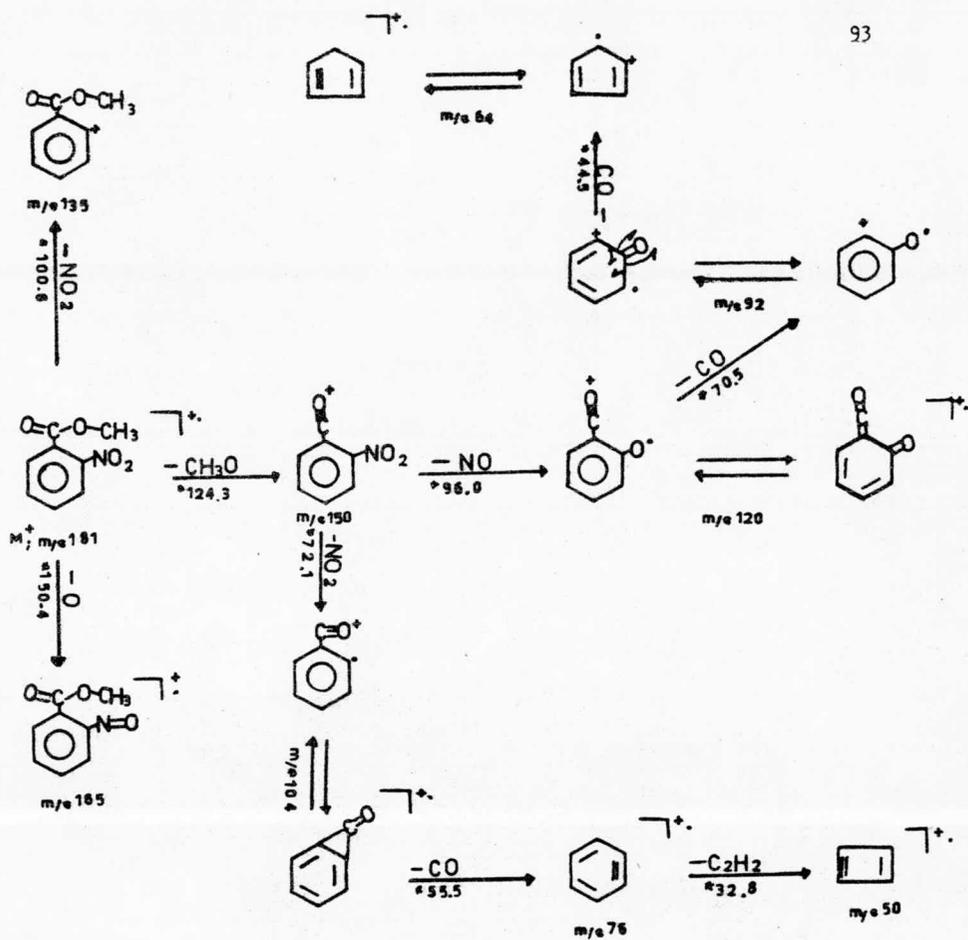
El ión molecular también origina los iones de m/e 135 y 165 por pérdida de un grupo NO_2 y oxígeno, respectivamente, verificándose los mecanismos de fragmentación del Esque

ma No. 58.

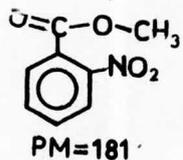
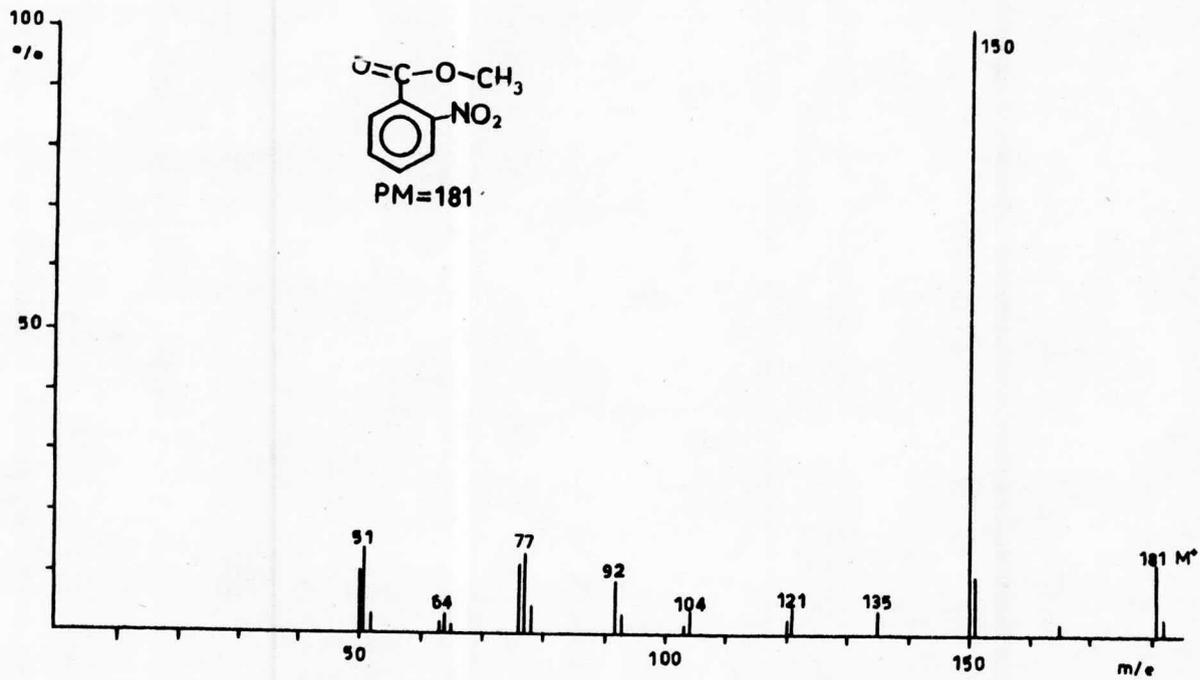


ESQUEMA N° 58

El patrón de fragmentación del compuesto está dado y confirmado por la presencia de sus metaestables en cada paso. (Esquema general No. 59).



ESQUEMA N° 59



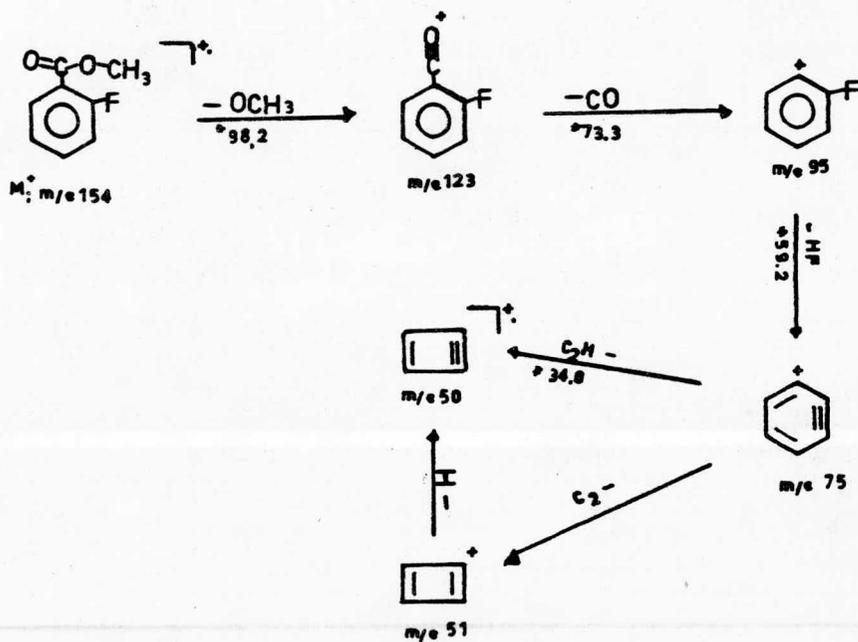
ESPECTRO N° 20

Discusión del espectro del O-fluor benzoato de metilo

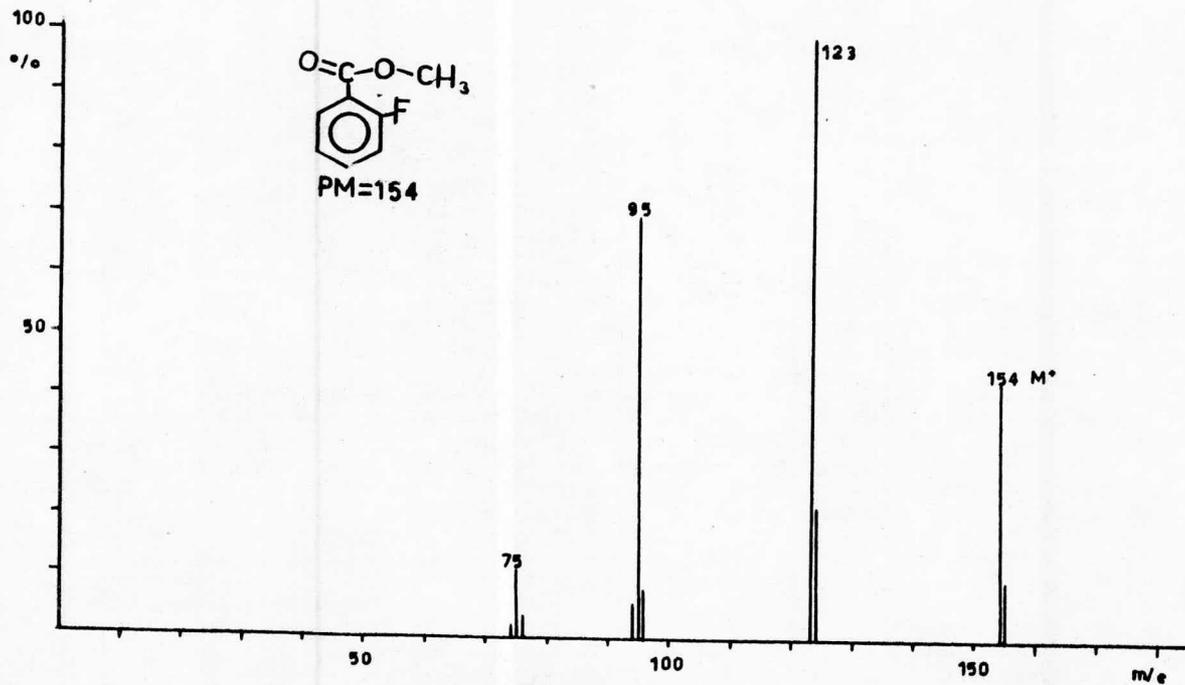
Este compuesto (espectro No. 21) tiene la fragmentación característica de los ésteres derivados del ácido benzoico (12); a partir del ión molecular se forma el fragmento de m/e 123 ($M^+ - OCH_3$) el cual por pérdida de un grupo carbonilo da el ión de m/e 95; éste pierde ácido fluorhídrico dando el ión de m/e 75, el cual da origen a los iones de m/e 51 y 50 (esquema general No. 60).

Discusión del espectro del O-metoxi benzoato de metilo

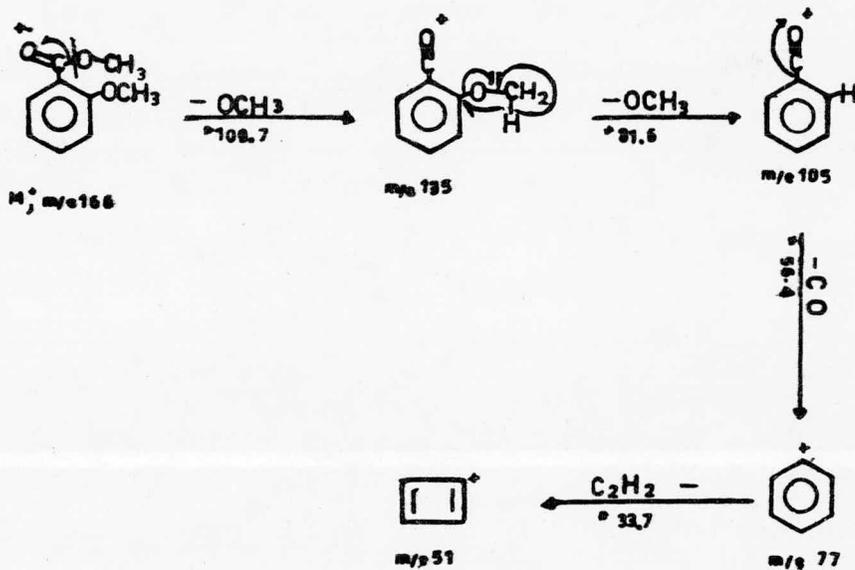
El O-metoxi benzoato de metilo (espectro No. 22) presenta la fragmentación característica de los ésteres derivados del ácido benzoico (12). A partir del ión molecular se forman los fragmentos de m/e 135 y 105 por pérdida sucesiva de dos grupos $-OCH_3$. El ión de m/e 105 elimina un grupo carbonilo, dando origen al ión de m/e 77 que por pérdida de un grupo acetileno da origen al ión de m/e 51, verificándose el patrón de fragmentación propuesto en el esquema general No. 61.



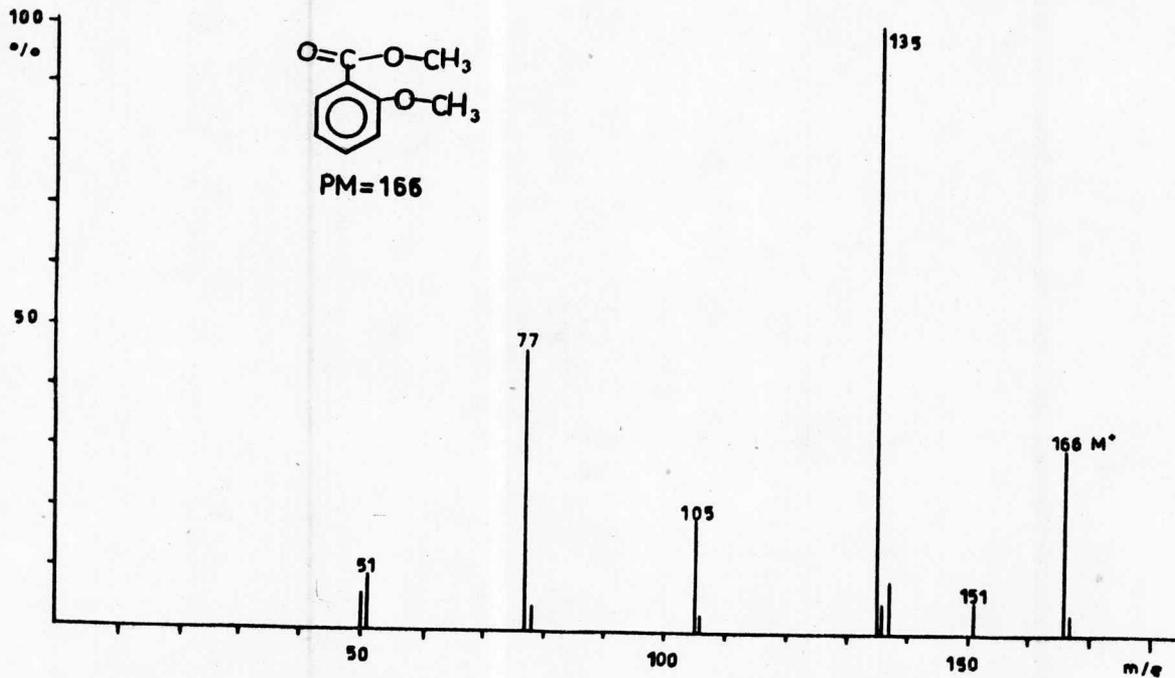
ESQUEMA N° 60



ESPECTRO N° 21



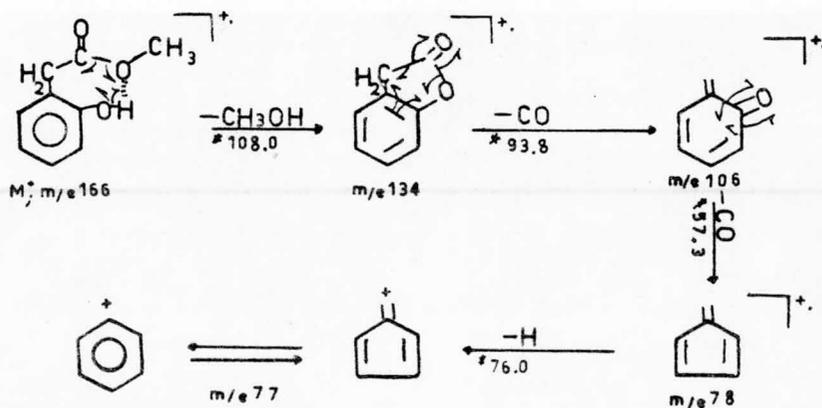
ESQUEMA N° 61



ESPECTRO N° 22

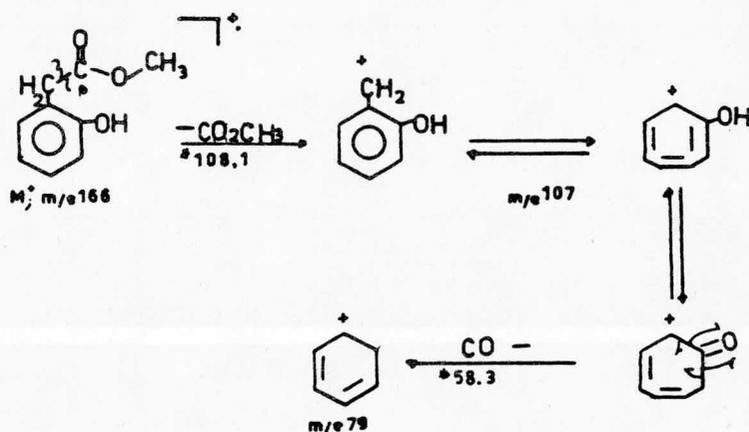
Discusión del espectro del O-hidroxi fenil acetato de metilo

El O-hidroxi fenil acetato de metilo (espectro No. 23) no presenta la fragmentación característica de los ésteres-derivados del ácido benzoico (12), verificándose el nuevo mecanismo de fragmentación ya mencionado para el O-hidroxi-benzoato de metilo. Así, del ión molecular se obtiene el fragmento de m/e 134 por pérdida del grupo OCH_3 y el hidrógeno del grupo hidroxilo ($M^+ - CH_3OH$) y éste ión da origen a los fragmentos de m/e 106 y 78 por pérdida subsecuente de dos grupos carbonilo, y el ión de m/e 77 se origina por pérdida de un hidrógeno del fragmento de m/e 78 verificándose los mecanismos de fragmentación del Esquema No. 62.



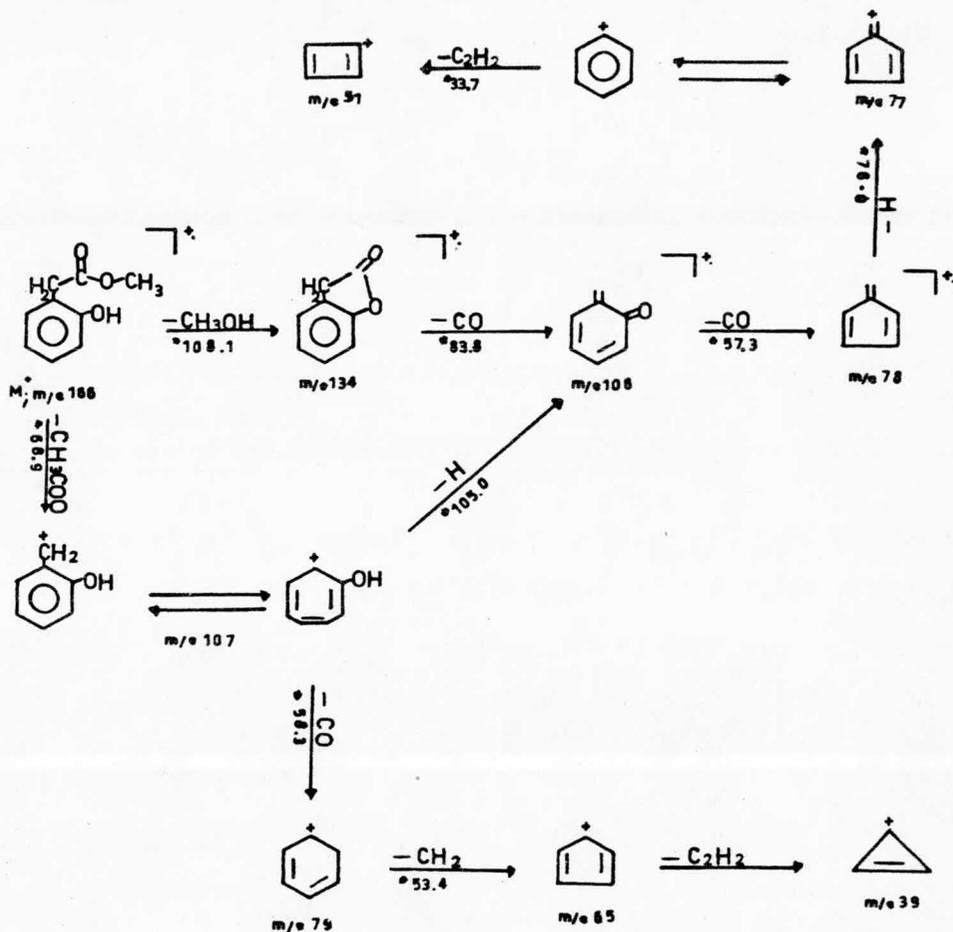
ESQUEMA N° 62

Además, aparecieron fragmentos menos abundantes que se originan por mecanismos diferentes a los ya mencionados. Así, a partir del ión molecular se verifica la pérdida de 59 unidades de masa para dar el ión de m/e 107 que por pérdida de un grupo carbonilo dá origen al ión de m/e 79 verificándose los mecanismos de fragmentación del Esquema No. 63.

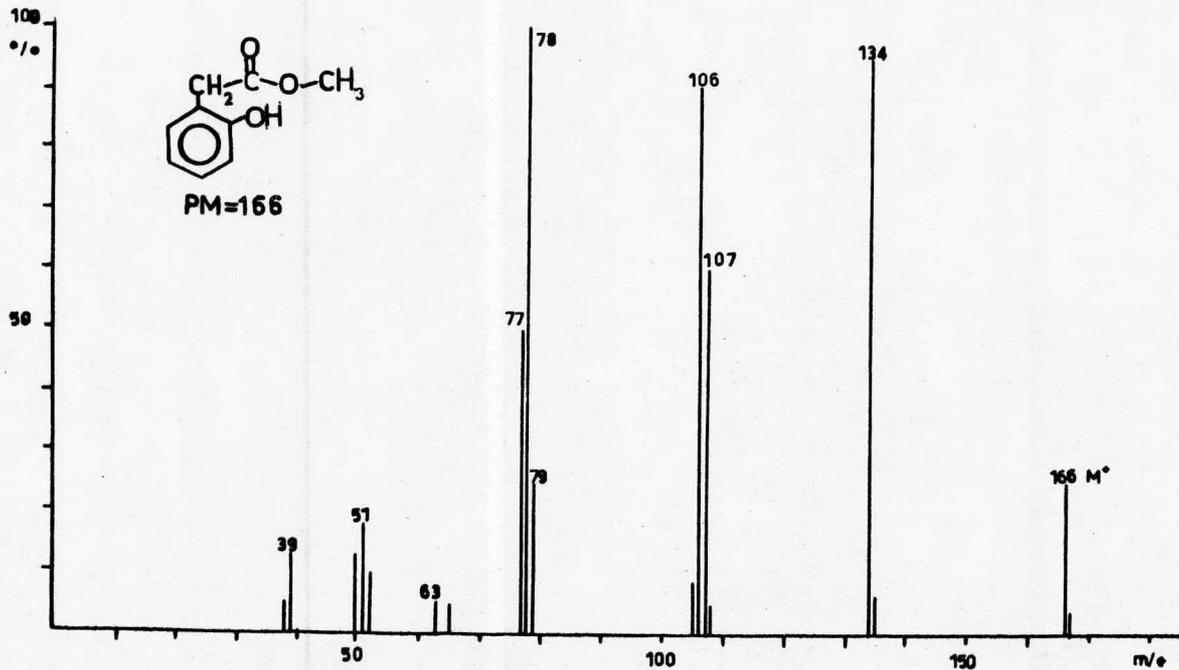


ESQUEMA N° 63

A partir del ión de m/e 79 se originan los iones de m/e 65 y 39 por pérdidas subsecuentes de $-\text{CH}_2$ y C_2H_2 . El ión de m/e 51 se forma a partir del ión de m/e 77 por pérdida de $-\text{C}_2\text{H}_2$ y el patrón de fragmentación general de éste compuesto está dado en el esquema general No. 64.



ESQUEMA N° 64



ESPECTRO N° 23

CONCLUSIONES

C O N C L U S I O N E S

PRIMERO. Es de notar que tanto en los derivados del ácido benzoico como en los respectivos ésteres metálicos con sustituyentes de cualquier naturaleza en las posiciones meta y para, no cambian su fragmentación ya reportada; pero en la posición orto se verifican cambios notables y podemos considerar los siguientes puntos:

- (a) Cuando los sustituyentes tienen un hidrógeno de tipo ácido como $-OH$, NH_2 , etc., se lleva a cabo un nuevo tipo de fragmentación en el cual los ácidos en lugar de perder $-OH$ pierden H_2O y los ésteres en lugar de $-OCH_3$ pierden $HOCH_3$ y los fragmentos obtenidos verifican pérdidas consecutivas de CO ; lo cual cambia totalmente el patrón de fragmentación reportado para ácidos y ésteres aromáticos.

(b) Cuando los ácidos o ésteres metílicos presentan grupos que no poseen hidrógenos ácidos en posición orto, tales como: $-\text{NO}_2$, F-, etc., presentan las fragmentaciones características ya reportadas para ácidos y ésteres aromáticos. También se verifica otro tipo de fragmentación que se debe a la influencia del grupo en la posición orto. Por lo tanto, podemos concluir que los substituyentes en la posición orto en el ácido benzoico y sus ésteres metílicos, influyen en la fragmentación cambiando los patrones de fragmentación verificándose nuevos mecanismos y patrones o modificando los ya reportados.

SEGUNDO. Se describen y confirman los nuevos mecanismos y patrones de fragmentación propuestos para los compuestos monosubstituidos del ácido benzoico y sus ésteres metílicos estudiados en ésta investigación.

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

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

1. Wien, W., Ann. Physik. 65 (2) 440 (1898).
2. Thomson, J.J., Rays of Positive Electricity, (1910).
3. Dempster, J., Physics Rev. IF 316 (1918).
4. Aston, J.W., Phil. Mag. 38 709 (1919).
5. Nier, A.O., Rev. Ske. Instruments, II, 212 (1940).
6. Budzikiewicz, H., Williams, D.H. and Djerassi, C., - Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds . 1st. Ed., Holden Day, San Francisco (1964).
7. Rao and Ferrero, J.R., Spectroscopy in Inorganic Chemistry, Vol. I, pag. 182.
8. McLafferty, F.W., Interpretation of Mass Spectra, - 1st. Ed., Benjamin, New York, (1966).
9. McLafferty, F.W., and Cohlike, R.S., Anal. Chem. 31 - 2076 (1959)
10. Meyerson, S., and Corbin, J.L., J. Am. Chem. Soc. 87- 3045-3047 (1965).
11. Shapiro, R.H., and Tomer, K.B., Org. Mass Spectrom. - 3 1333-1340 (1970).

12. Emery, E.M., Anal. Chem. 22 (II) 1495-1506 (1960).
13. Benezra, S.A., and Bursey, M.M., Org. Mass Spectrom, -
6 463-465 (1972).
14. Domínguez, S.A., Experimentos de Química Orgánica, -
pág. 155. Limusa-Wiley, S.A., México (1968).
15. Organic Synthesis Coll. Vol. II, pág. 588.
16. Fieser, L.F., Experiments in Organic Chemistry, pág.-
62-66, 374-375, 2nd. Ed. D.C. Heath and Company (1941)
17. Organic Synthesis Coll. Vol. II, pág. 165.
18. Carlos Damián Zea, Tesis Profesional de Maestría, -
U.N.A.M. (1974).