

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO EN ESPECTROMETRIA DE MASAS DE:
N - CICLOALQUIL, 3 - AMINO, N' - CICLOALQUILFTALIMIDAS



RENE MIRANDA RUVALCABA

QUIMICO

1974



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Con respeto y cariño a mis padres:

Sr. Ernesto Miranda y Sra. Ma. de Jesús Rulvalcaba

A mis hermanos:

(Ruben,Rudy,Ruth, Rosario,Rocio y Ricardo)

Con Agradecimiento a mis tios:

(Guillermina, Beto,Martha y Pedro)

A mis primas:

(Paty,Chely, Irene y Lucha) y primos.

A ti:

Silvia P.P.

Agradesco al M. en C. Eduardo Cortés Cortés su valiosa ayuda e inmerecida confianza a mi persona.

Agradezco a los Doctores Jesús Romo y Barbarín Arreguín por ayudarme a -
ingresar a este Instituto de Química.

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

C O N T E N I D O

A.- INTRODUCCION

B.- PARTE TEORICA

C.- PARTE EXPERIMENTAL

D.- CONCLUSIONES

E.- BIBLIOGRAFIA

A.- INTRODUCCION

I.-BOSQUEJO HISTORICO

II.-LA ESPECTROMETRIA DE MASAS

III.-INSTRUMENTACION

1.-ESPECTROGRAFO

2.-ESPECTROMETRO

IV.-CONCEPTOS BASICOS DE LA ESPECTROMETRIA DE MASAS EN
QUIMICA ORGANICA.

1.-ESPECTRO DE MASAS

2.-ION MOLECULAR

3.-PICO BASE

4.-PICOS METAESTABLES

5.-CONTRIBUCION ISOTOPICA

I.-BOSQUEJO HISTORICO

Prácticamente el espectrómetro de masas tiene su origen con Wien (1898) quien observó que un haz de iones positivos podía deflectarse usando -- campos magnéticos y eléctricos.

Posteriormente J.J. Thompson¹ ideó un método para determinar la relación de masa a carga (m/e) de un átomo ionizado ó molecular ionizada midiendo la desviación de un haz de átomos ionizados en campos eléctricos y magnéticos. Dicho aparato recibió el nombre de espectrógrafo de masas.

Dempster² (1918) y Aston³ (1919) diseñaron independientemente espectrometros de masas con campos magnéticos que deflectaban en 180° el haz de iones, aparatos con los cuales midieron masas atómicas con alta precisión.

En 1940⁴ se introdujo un tipo nuevo de espectrómetro de masas que deflecta en 60° los iones.

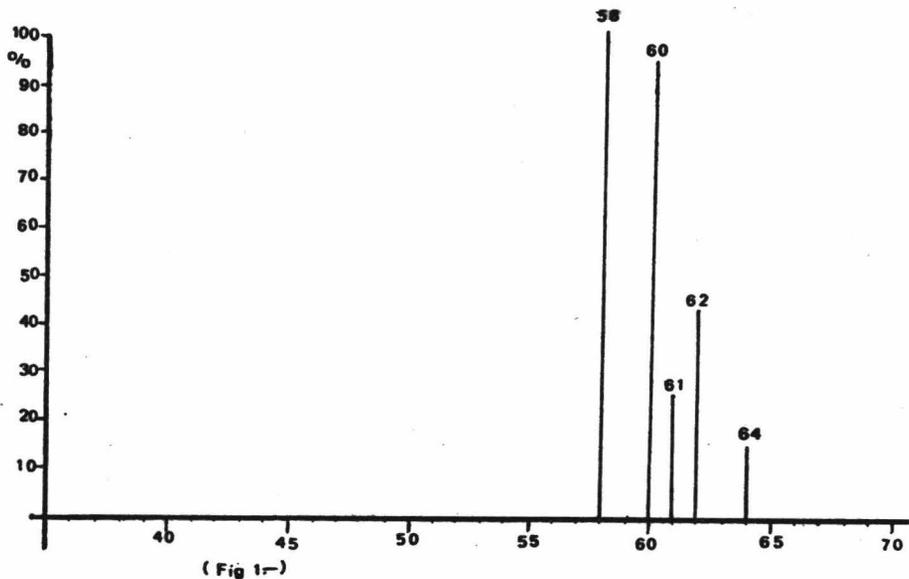
La espectrometría de masas principió a tener aplicación extensa en la -- Química Orgánica alrededor de 1960, a partir de este año se ha visto un enorme incremento en la aplicación de este método.

II.-LA ESPECTROMETRIA DE MASAS

Dicho término se utiliza en tal sentido que incluye el uso de dos tipos de aparatos: Espectrómetro y espectrógrafo de masas; en los cuales se -- hacen estudios de abundancia isotópica como podemos ver en el espectro de masas del níquel mostrando las cantidades relativas de sus cinco -- isótopos (Fig. 1); determinaciones de pesos moleculares y usos químicos analíticos.

Se tienen varias razones primordiales para la expansión de la actividad del campo de la Espectrometría de masas.

En primer lugar es conocido por los químicos orgánicos la existencia de una serie de instrumentos que pueden volatilizar la gran mayoría de los compuestos orgánicos en los que están interesados, ionizar el vapor y por lo tanto registrar el peso molecular por la medida de la relación masa a carga (m/e).



En segundo lugar el compuesto analizado dá origen a fragmentos-- cuyas estructuras deducidas a partir de los valores m/e pueden-- ser relacionados para determinar la estructura molecular.

Por lo tanto un análisis por espectrometría de masas además de-- proporcionarnos la identificación de los elementos y la relación-- cuantitativa de ellos en la molécula, da la información neces-- aria para caracterizar la estequiometría del compuesto orgánico-- analizado.

La espectrometría de masas se basa⁵ en la introducción de com -- puestos orgánicos en estado gaseoso a una cámara de ionización-- calentada a 200-215°C, en donde se bombardea con un haz de elec-- trones producido con filamento incandescente de renio ó Wolframio -- cuya energía es de 70-75 eV (energía suficiente para ionizar -- cualquier sustancia orgánica), produciéndose fragmentos positi-- vos, negativos y neutros, la presión que debe existir en el sis-- tema es de 10^{-6} mm Hg como máximo para evitar colisión de los -- fragmentos formados con las moléculas de aire.

Los fragmentos cargados positivamente se aceleran por medio de-- voltajes repulsivos de 1.0 a 4.0 KV, impulsándolos a pasar por-- una abertura selectiva de 0.1 a 0.2 mm en la cual son alineados -- para entrar a un tubo analizador el cual se encuentra en un cam-- po magnético en donde sufren una desviación, los de menor masa-- son los que tienen menor momentum y por consiguiente son desvia-- dos en mayor grado que los de mayor masa, resultando un abanico-- de rayos de fragmentos positivos; cada uno de los rayos está -- formado por iones con la misma relación de masa a carga (m/e).

Los iones son barridos 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 ión que choca

con ella, formándose una corriente electrónica pequeñísima que se aumenta por medio de un multiplicador electrónico.

Esta corriente aumentada se recibe en el graficador dándonos el espectro de masas.

III.-INSTRUMENTACION

Para el efecto de determinar la relación de masa a carga (m/e) se han desarrollado dos tipos de aparatos: el espectrografo de masas y el espectrometro de masas.

- 1.- ESPECTROGRAFO DE MASAS: Instrumento bastante sensitivo que produce un espectro de relación m/e sobre una placa fotográfica, utilizado para análisis cualitativo y semicuantitativo de elementos.

Este instrumento produce un haz de iones gaseosos a partir de determinada muestra, y posteriormente separa éstos de la mezcla de acuerdo con su relación de masa a carga produciéndose distintas señales con una abundancia relativa para cada especie ionica presente.

- 2.- ESPECTROMETRO DE MASAS: Este haz de iones es enfocado hacia un colector fijo, en donde se detecta eléctricamente la corriente de iones, generalmente la señal que proviene del detector es posteriormente amplificada electrónicamente antes de que sea recibida en la sección de graficado.

Los espectrometros de masas generalmente se clasifican de acuerdo con la forma en que se lleva a cabo la separación de masas, más todos ellos pueden describirse como aparatos opticos ionicos que separan iones de acuerdo con su relación de masa a carga, utilizando campos

electricos y/ó campos magnéticos; otras clasificaciones de los espectrómetros de masas están dadas por la forma de producción de iones y por la forma de graficado.

IV.-CONCEPTOS BASICOS DE LA ESPECTROMETRIA DE MASAS⁶

- 1.-ESPECTRO DE MASAS: Nos da en forma ya sea tabular o gráfica las relaciones de medida de masa a carga (m/e) de los iones separados y de sus correspondientes intensidades.

Una interpretación sistemática del espectro de masas nos provee de una "fotografía" detallada del proceso de ionización el cual a su vez puede utilizarse en la elucidación de la estructura molecular.

- 2.-ION MOLECULAR: Es el ión formado de las moléculas de la muestra al removerse un electrón por efecto de los electrones ionizantes de acuerdo con la siguiente reacción:



La masa de dicho ión nos da el peso molecular de la muestra; este ión es el de mayor peso que se forma a partir de la muestra, y su estabilidad determina su abundancia relativa. En algunos espectros su intensidad es muy poca y hay casos en que no es detectable.

- 3.-PICO BASE: Con este nombre se denomina el pico que representa al fragmento más abundante, es decir, el pico con mayor altura en el espectro y al cual se le da el valor arbitrario de 100% en base al cual se hace el cálculo para determinar la abundancia relativa de los demás fragmentos.

4.-PICOS METAESTABLES: Algunos de los iones formados son suficientemente estables para ser evacuados en gran número de la cámara de ionización, más su tiempo de vida media es del orden de micro segundos y muchos de ellos se disocian antes de llegar al tubo analizador en su tiempo de vuelo de la cámara de ionización al tubo analizador.

Y así tendremos que un fragmento m_1 puede ser ionizado nuevamente en la cámara de ionización y dar el fragmento m_2 y a su vez puede salir de la cámara de ionización tal como está y durante el recorrido hasta el tubo analizador puede perder un fragmento neutro perdiendo energía para dar un fragmento de menor peso m^* el cual al ser graficado aparece como un pico deformando y este fragmento recibe el nombre de pico metaestable y se puede calcular su valor teóricamente aplicando la fórmula siguiente:

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1}$$

Los metaestables son de gran utilidad ya que por medio de ellos se puede probar que dos iones pertenecen al espectro de masas, además si se está proponiendo un mecanismo de fragmentación debemos encontrar un metaestable para un fragmento que proviene de otro.

5.-CONTRIBUCION ISOTOPICA: Es la contribución que proporcionan a los pesos moleculares los isótopos de todos los elementos que presentan formas isotópicas en la naturaleza (C^{13} , H^2 , O^{18} , N^{15} , Cl^{37} , etc. etc.) y la cual da lugar a la aparición de pequeños picos después del ión molecular en el espectro y cuya relación de m/e será mayor en 1, 2, 3, 4, etc. etc. veces dependiendo de la contribución. Y a los picos formados debido a esta contribución se les representa en la siguiente forma:

$$(M + 1)^+, (M + 2)^+, (M + 4)^+ \text{ etc. etc.}$$

B. - P A R T E T E O R I C A

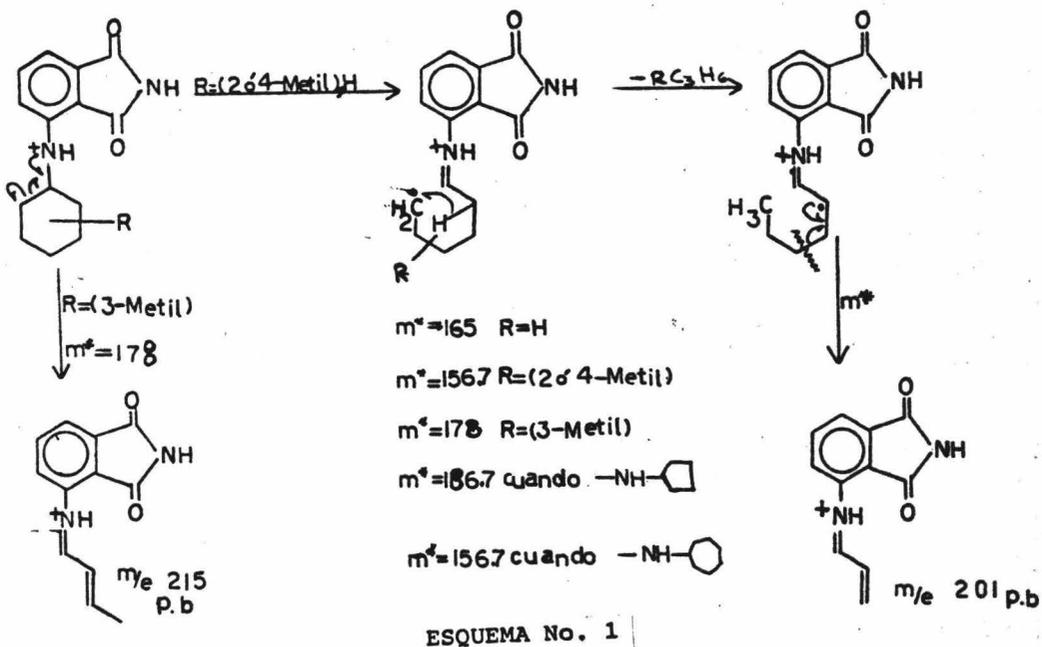
En la practica la interpretación de los espectros de masas se efectúan por medio de reglas establecidas a través de la experimentación. Generalmente se prepara una serie homóloga de compuestos y se observa su comportamiento, y de ahí se establece una regla o serie de reglas para dichos compuestos.

En la literatura ^{6,7,8} se encuentra descrita una gran cantidad de reglas de enorme utilidad en la interpretación de espectros.

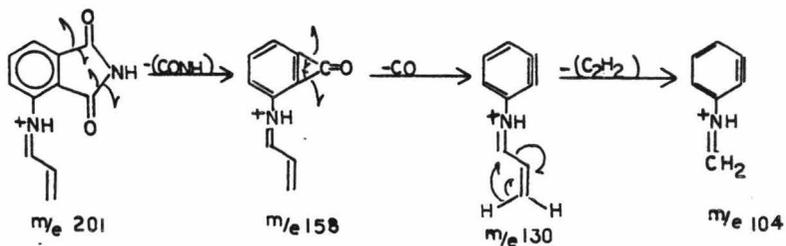
Recientemente se ha elucidado la fragmentación de los ANHIDRIDOS N-CICLOALQUIL, 3-AMINOFTALICOS⁹, la cual se verifica por un lado como en las N-CICLOALQUIL AMINAS⁷ con sus dos rompimientos α en el anillo del cicloalquilo, seguido por una transferencia de un radical hidrógeno de un átomo de carbono β con una ruptura de la ligadura (C-C-) δ y por otro lado, con sus perdidas subsecuentes de CO₂ y CO a partir de los fragmentos originados en los rompimientos del cicloalquilo, así como de CO₂ y CO a partir del ión molecular.

Este tipo de fragmentación se hizo extensible para el caso de las N-CICLOALQUIL, 3-AMINO FTALIMIDAS (Tabla I), ya que al hacer su estudio¹⁰ en espectrometría de masas mostraron un comportamiento análogo al de los derivados del ANH, N-CICLOALQUIL, 3-AMINO FTALICO.

En estos compuestos se observa que la fragmentación, al igual que en el caso de los ANHS, N-CICLOALQUIL, 3-AMINO FTALICOS, está guiada por el lado de N-CICLOALQUIL AMINA con sus dos rompimientos α en el anillo del cicloalquilo seguido por una transferencia de un radical hidrógeno de un átomo de carbono α al carbono-- que soporta el grupo -NH (Amino) y opuesto a la ruptura, con una ruptura δ posterior, para dar el pico base (esquema No.1).

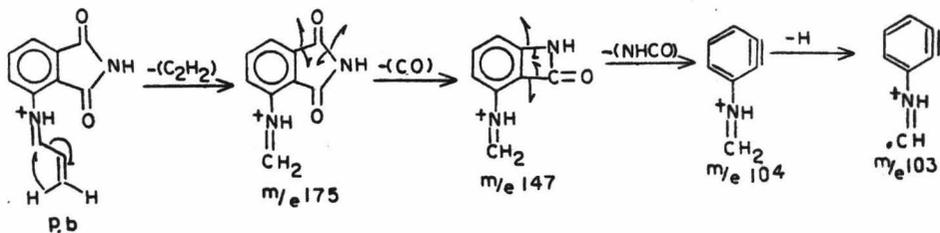


A partir del pico base se tiene fragmentación para la ftalimida con perdidas subsecuentes de CONH y CO, para dar los fragmentos m/e 158 y m/e 130 respectivamente; y el fragmento de m/e 130 por pérdida de acetileno da lugar a la formación del fragmento de m/e 104 (Esquema No.2):



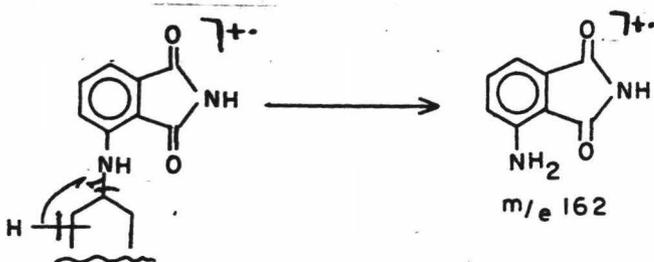
ESQUEMA No. 2

A partir del pico base se tiene perdida de acetileno para dar el fragmento - m/e 175; a partir del cual tenemos formación de los fragmentos m/e 147; m/e 104 y m/e 103: por perdidas subsiguientes de (CO), (NHCO) de la parte de la ftalimida y luego perdida de un -H (Esquema No.3):



ESQUEMA No. 3

El fragmento de m/e 162 se obtiene a partir del ión molecular, verificandose-- por una transposición de un hidrógeno del cicloalquilo al grupo amino (Esque- ma No.4):

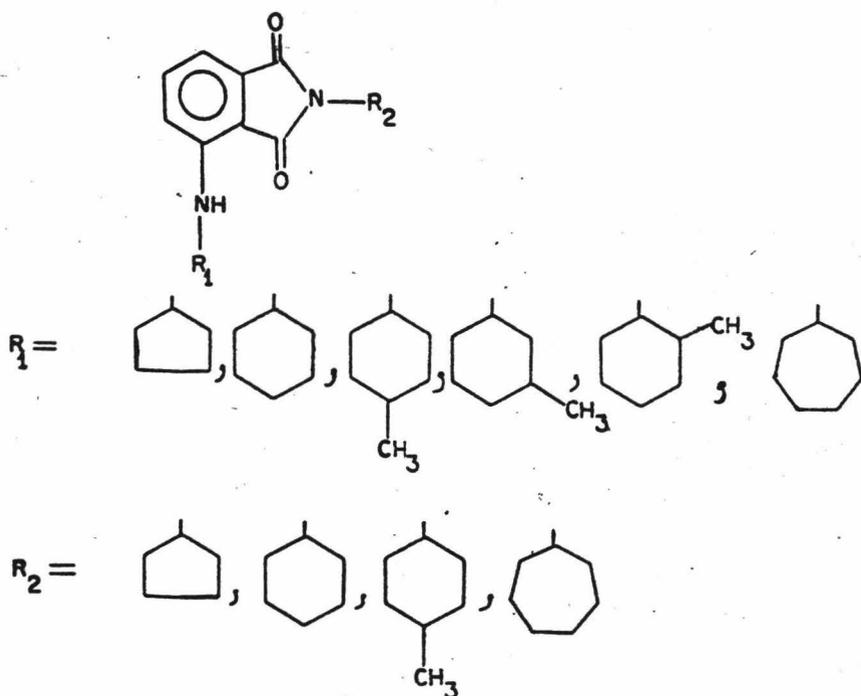


ESQUEMA No. 4

Este análisis se hizo con los compuestos enumerados en la tabla I, así como-- la abundancia relativa de cada uno de los fragmentos ya mencionados que forman parte de los correspondientes espectros de masas.

Los mecanismos de fragmentación así como el patrón de fragmentación de estos-- compuestos fueron confirmados por la presencia de sus correspondientes picos-- metaestables.

Teniendo bien establecidos los patrones de fragmentación de los ANHS, N-CICLOALQUIL, 3-AMINOFTALICOS y de las N-CICLOALQUIL, 3-AMINOFTALIMIDAS, se procedió al-- estudio de las correspondientes FTALIMIDAS N'-CICLOALQUIL SUSTITUIDAS cuyos -- mecanismos y patrón de fragmentación no se encuentran descritos en la literatura, siendo esto el objetivo primordial del presente trabajo de investigación; para lo cual se preparó la siguiente serie de N-CICLOALQUIL, 3-AMINO, N'-CICLOALQUIL FTALIMIDAS, para ser analizadas en espectrometría de masas*:

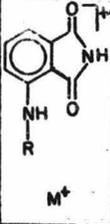
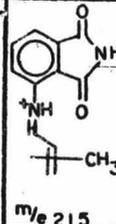
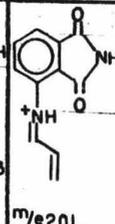
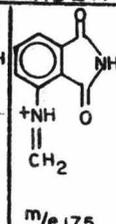
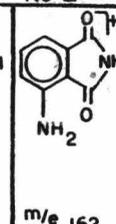
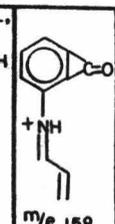
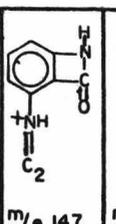
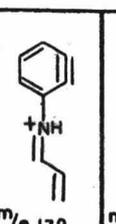
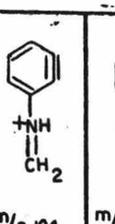
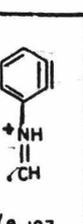
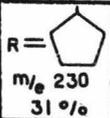
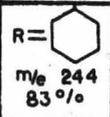
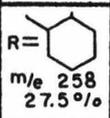
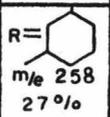
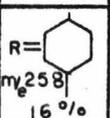
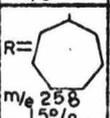


- 1.- N-CICLOPENTIL,3-AMINO,N'-CICLOPENTILFTALIMIDA
- 2.- N-CICLOPENTIL,3-AMINO,N'-CICLOHEXILFTALIMIDA
- 3.- N-CICLOPENTIL,3-AMINO,N'-CICLOHEXIL(4-METIL) FTALIMIDA
- 4.- N-CICLOPENTIL,3-AMINO,N'-CICLOHEPTILFTALIMIDA
- 5.- N-CICLOHEXIL ,3-AMINO,N'-CICLOPENTILFTALIMIDA
- 6.- N-CICLOHEXIL ,3-AMINO,N'-CICLOHEXILFTALIMIDA
- 7.- N-CICLOHEXIL ,3-AMINO,N'-CICLOHEXIL(4-METIL)FTALIMIDA
- 8.- N-CICLOHEXIL ,3-AMINO,N'-CICLOHEPTILFTALIMIDA
- 9.- N-CICLOHEXIL(2-METIL),3-AMINO,N²CICLOPETILFTALIMIDA
- 10.- N-CICLOHEXIL(2-METIL),3-AMINO,N²CICLOHEXILFTALIMIDA
- 11.- N-CICLOHEXIL(2-METIL),3-AMINO,N²CICLOHEXIL(4-METIL)FTALIMIDA
- 12.- N-CICLOHEXIL(3-METIL),3-AMINO,N²CICLOPENTILFTALIMIDA
- 13.- N-CICLOHEXIL(3-METIL),3-AMINO,N²CICLOHEXIL(4-METIL)FTALIMIDA

- 14.- N-CICLOHEXIL (4-METIL), 3-AMINO, N'-CICLOPENTILFTALIMIDA
- 15.- N-CICLOHEXIL (4-METIL), 3-AMINO, N'-CICLOHEXILFTALIMIDA
- 16.- N-CICLOHEXIL (4-METIL), 3-AMINO, N'-CICLOHEXIL(3-METIL)FTALIMIDA
- 17.- N-CICLOHEXIL (4-METIL), 3-AMINO, N'-CICLOHEXIL(4-METIL)FTALIMIDA
- 18.- N-CICLOHEXIL (4-METIL), 3-AMINO, N'-CICLOHEPTILFTALIMIDA
- 19.- N-CICLOHEPTIL, 3-AMINO, N'-CICLOPENTILFTALIMIDA
- 20.- N-CICLOHEPTIL, 3-AMINO, N'-CICLOHEXILFTALIMIDA
- 21.- N-CICLOHEPTIL, 3-AMINO, N'-CICLOHEXIL(4-METIL)FTALIMIDA
- 22.- N-CICLOHEPTIL, 3-AMINO, N'-CICLOHEPTILFTALIMIDA

*Los espectros de masas de estos compuestos se determinaron en--
un espectrómetro de masas Hitachi-Perkin Elmer, modelo RMU-7H.

TABLE No I

 M^+	 m/e 215	 m/e 201	 m/e 175	 m/e 162	 m/e 158	 m/e 147	 m/e 130	 m/e 104	 m/e 103
 m/e 230 31%	—	100%	12%	7%	15%	19%	9%	6%	7%
 m/e 244 83%	—	100%	30%	53%	50%	20%	20%	15%	20%
 m/e 258 27.5%	20%	100%	21%	15%	10%	15%	6%	5%	6%
 m/e 258 27%	100%	52%	21%	30%	15%	16%	14%	5%	5%
 m/e 258 16%	—	100%	10%	23%	12%	9%	5%	5%	5%
 m/e 258 15%	—	100%	15%	25%	19%	10%	7%	5%	7%

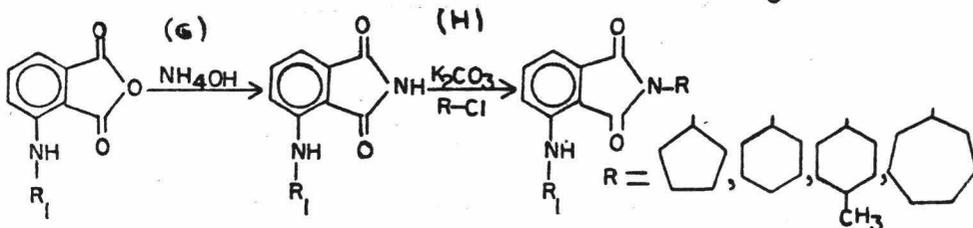
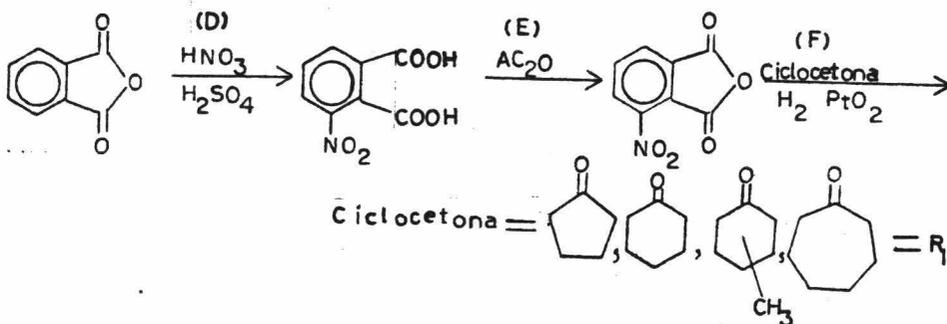
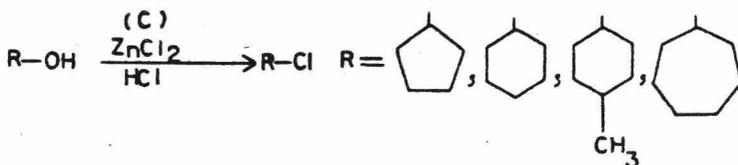
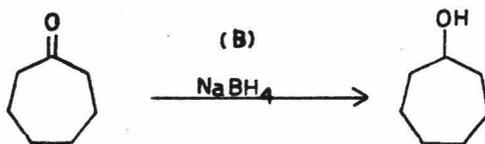
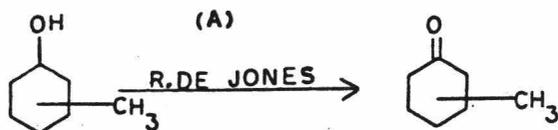
C.- PARTE EXPERIMENTAL

1.- OBTENCION DE COMPUESTOS

2.- DISCUSION DE ESPECTROS

1.- OBTENCION DE COMPUESTOS:

La obtención de compuestos se efectuó siguiendo el siguiente esquema de síntesis en el cual se desglosa reacción por reacción atendiendo a la técnica utilizada para cada reacción tipo:

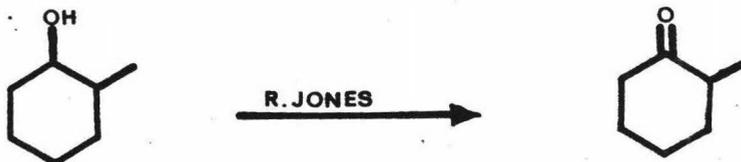


A.- OXIDACION DE CICLOALCOHOLES (REACTIVO DE JONES)¹¹;

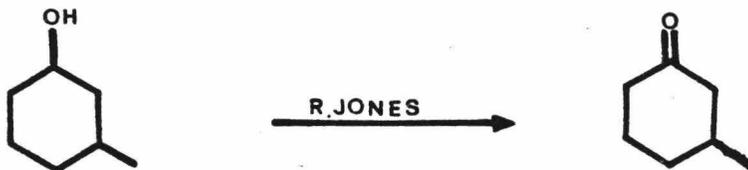
Se tomaron 15 ml de cicloalcohol disueltos en 15 ml de acetona, se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 150 ml a baño de hielo; cuando la mezcla adquirió una temperatura de 0°-5°C se añadió, gota a gota y con agitación magnética, reactivo de Jones. La oxidación se dió por terminada cuando se mantuvo la coloración que proporciona el reactivo de Jones, una vez finalizada la oxidación se neutralizó el exceso de Jones con etanol. Se filtró la mezcla de reacción 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 finalmente se evaporó el disolvente obteniéndose la ciclocetona.

Seguendo dicha técnica se obtuvieron las siguientes cetonas, las cuales se comprobaron por sus correspondientes espectros de masas:

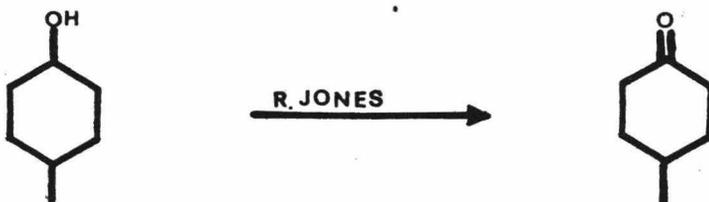
a.- 2-METILCICLOHEXANONA



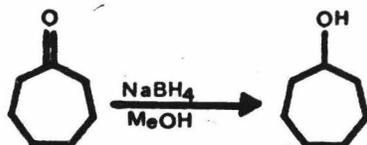
b.- 3-METILCICLOHEXANONA



c.- 4-METILCICLOHEXANONA



B.-REDUCCION DE LA CICLOHEPTANONA:



50 ml de cicloheptanona se disolvieron en 150 ml de metanol; por separado -- se disolvieron 15g de NaBH_4 en la misma cantidad de metanol.

Las dos soluciones se enfriaron en un baño de hielo durante cinco minutos -- y después cinco minutos a T.A, después de haberse mezclado.

Transcurrido ese tiempo se aciduló con ácido acético y se extrajo con cloroformo, se lavó con solución acuosa de NaHCO_3 al 10% y con agua hasta pH=7,

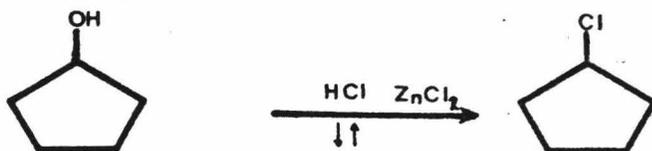
Al evaporar el disolvente quedó un líquido café claro (42 ml), el cual se -- secó con sulfato de sodio anhidro. El espectro de masas concordó para el -- cicloheptanol.

C.- OBTENCION DE CLOROCICLOALCANOS¹²

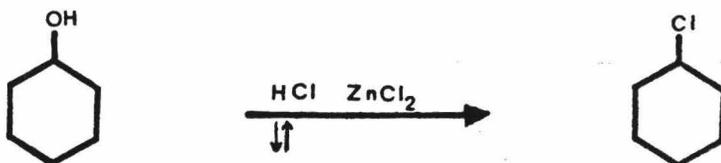
Se colocaron a reflujo 100 ml (1Vol.) de cicloalcohol en presencia de --- 300 ml (3Vol.) de HCl conc. utilizando 0.5g de ZnCl_2 como catalizador. --- El reflujo se mantuvo durante 3 horas a una temperatura de 90-110°C. --- Al cabo de dicho tiempo se forman dos capas las cuales se separan con un embudo de separación desechándose la capa inferior; la capa superior se trató con sulfato de sodio anhidro y se filtró, obteniéndose el correspondiente cloro-cicloalcano.

Siguiendo la técnica antes mencionada se obtuvieron los siguientes productos clorados, los cuales se comprobaron analizando sus correspondientes espectros de masas.

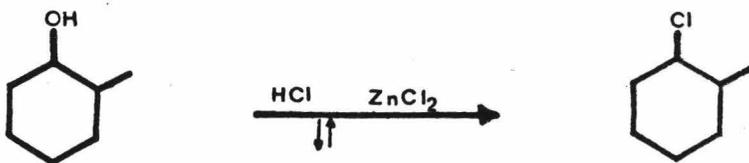
a.- CLOROCICLOPENTANO



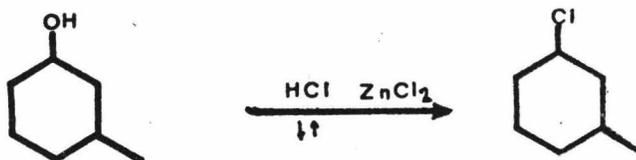
b.- CLOROCICLOHEXANO



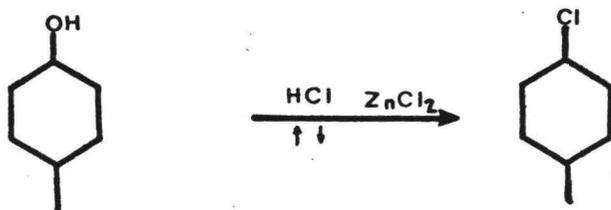
c.- 1-CLORO-2-METILCICLOHEXANO



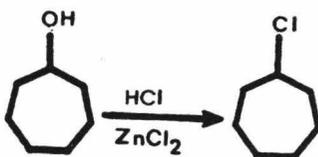
d.- 1-CLORO-3-METILCICLOHEXANO



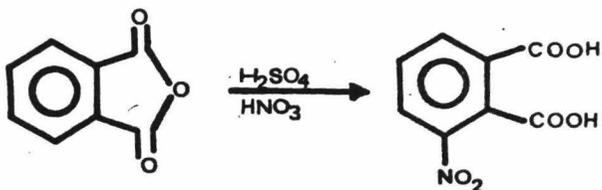
e.- 1-CLORO-4-METIL-CICLOHEXANO



f.- CLOROCICLOHEPTANO

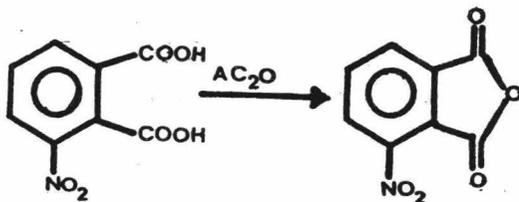


D.- OBTENCION DEL AC. 3-NITROFTALICO¹³



En un matr az de bola de 500 ml se colocaron 32 ml de ácido sulfúrico comercial y 25g de anhídrido ftálico, la mezcla se calentó y agitó; cuando la mezcla alcanzó 80 C de temperatura se le añadieron 55 ml de ácido nítrico concentrado, gota a gota, en un tiempo aproximado de 8 hrs. controlando la temperatura de 100-110 C; terminado el goteo la mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 12 horas. Posteriormente se vació sobre un recipiente que contenia 200 ml de agua fría, se filtró al vació y el residuo del filtrado se lavo con agua varias veces, el sólido se recrystalizó en 100 ml de agua, quedando en solución el ácido 4-nitroftálico. Se filtró y el sólido se secó al vació y al aire obteniéndose 20g de ac. 3-nitroftálico con un rendimiento de 54.7% y p.f de 212-214 C; se comprobó por espectrometría de masas.

E.- OBTENCION DE ANHIDRIDO 3-NITROFTALICO¹⁴



Se sometieron a reflujo 20g de ac. 3-nitroftálico en presencia de 18 ml de anhídrido acético a una temperatura de 160 C, después de la disolución total se siguió reflujo durante 15 minutos, la mezcla caliente se vertió sobre un crisol de porcelana y posteriormente se filtró al vació y el residuo del filtrado se lavo con cuatro porciones de 10 ml de éter, el residuo se disolvió en

acetona y se añadió hexano para recrystalizar, Se volvió a filtrar y secar, obteniéndose 15g de anh. 3-nitroftálico con un rendimiento de 81.5% con - - p.f de 160-162°C. Se comprobó por E.M.

F.-OBTENCION DE ANHIDRIDOS N-CICLOALQUIL,3-AMINOPTALICOS¹⁵

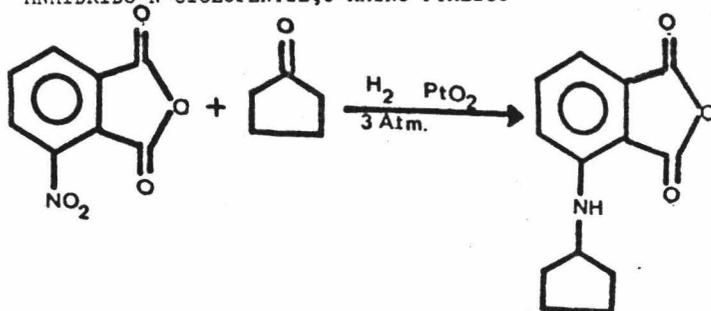
En un frasco de hidrogenación se colocan 1.5g de anh. 3-nitroftálico - - los cuales se disuelven en 100-150 cc de metanol, se añaden 4 ml de cicloetona y 25 mg de PtO_2 (catalizador) y se someten a hidrogenación a - - 3 atm. durante 5 hrs. con agitación magnética a T.A.

Terminando este lapso de tiempo se filtra la solución y se corre una -- cromatoplaça de gel de sílice utilizando benceno 100% como eluyente, observándose dos manchas con R,f bastante definido para cada una de ellas, -- ambas son fluorescentes tanto al U.V. como al visible.

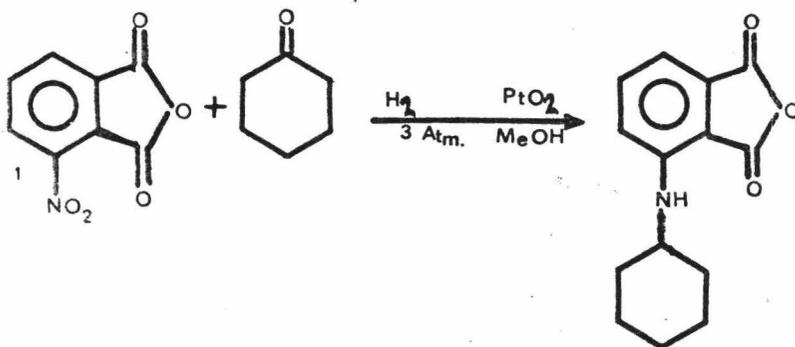
Se evapora al máximo el metanol en el rotavapor quedando una mezcla aceitosa de la cual se separan sus constituyentes por medio de cromatografía en columna de gel de sílice,utilizando benceno 100% eluyente. De las primeras fracciones se obtiene el ANHIDRIDO N-CICLOALQUIL,3-AMINOPTALICO (Cristales amarillos), posteriormente,utilizando como eluyente BENCENO-ETANOL 50-50%, se recolecta - - ANHIDRIDO 3-AMINO FTALICO.

Basándose en la técnica antes descrita se obtuvieron los siguientes productos, los cuales fueron comprobados por E.M.

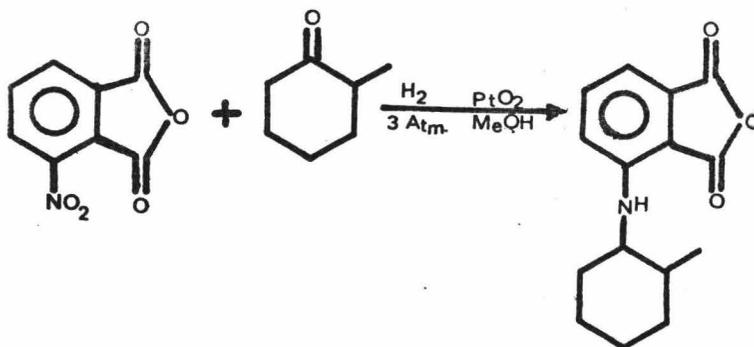
a.- ANHIDRIDO N-CICLOPENTIL,3-AMINO FTALICO



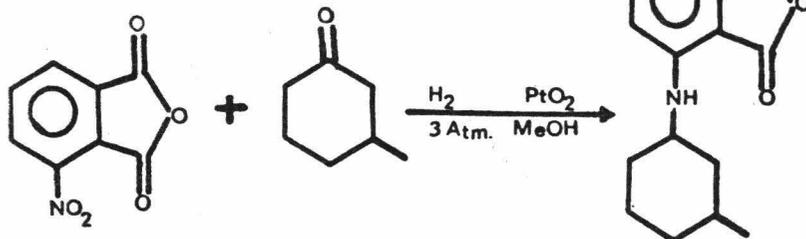
b.- ANHIDRIDO N-CICLOHEXIL,3-AMINO FTALICO



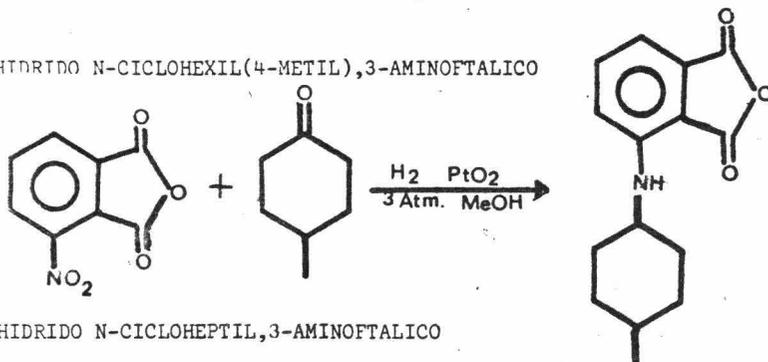
c.- ANHIDRIDO N-CICLOHEXIL(2-METIL),3-AMINO FTALICO



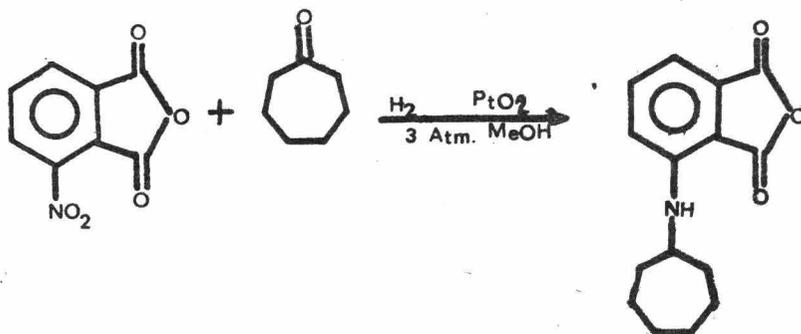
d.- ANHIDRIDO N-CICLOHEXIL(3-METIL),3-AMINOFTALICO



e.- ANHIDRIDO N-CICLOHEXIL(4-METIL),3-AMINOFTALICO



f.- ANHIDRIDO N-CICLOHEPTIL,3-AMINOFTALICO



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

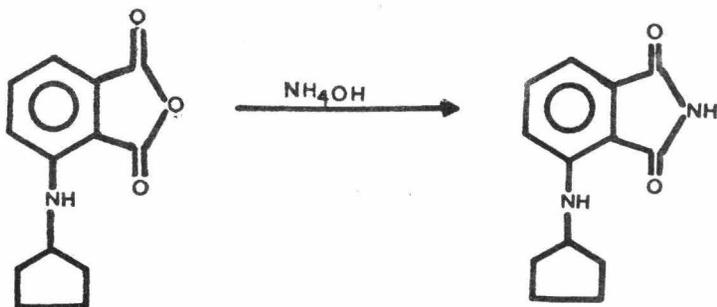
A reflujo durante 3 horas y a 300°C se colocan de 0.5-1.5g de anh. N-CICLOALQUIL,3-AMINOFTALICO en presencia de 100 ml de NH₄OH conc. y a medida que transcurre la reacción se añaden por la boca del refrigerante unas 5 veces-- 10-15 ml de NH₄OH.

Finalizada la reacción, se deja enfriar y se filtra al vacío, quedando en el papel filtro la N-CICLOALQUIL,3-AMINOFTALIMIDA bastante pura.

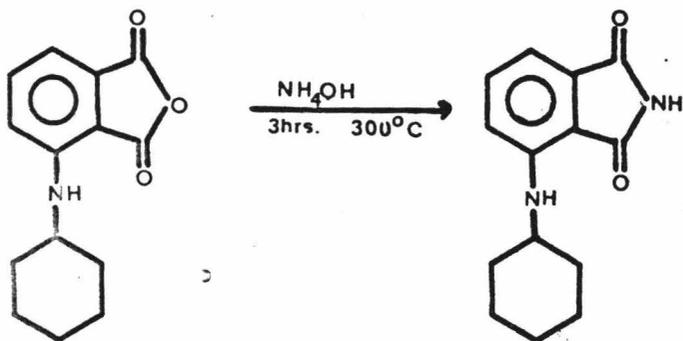
Todas las N-CICLOALQUIL,3-AMINOFTALIMIDAS preparadas son de un color característico color verde manzana y bastante fluorescentes al U.V y visible.

Por medio de esta técnica se obtuvieron las siguientes N-CICLOALQUIL,3-AMINOFTALIMIDAS; comprobadas por su correspondiente espectro de masas.

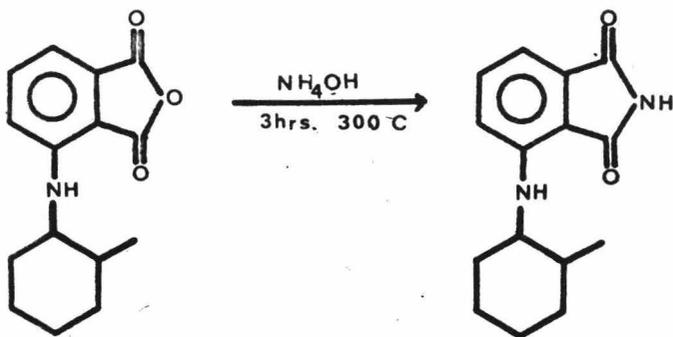
a.- N-CICLOPENTIL,3-AMINOFTALIMIDA



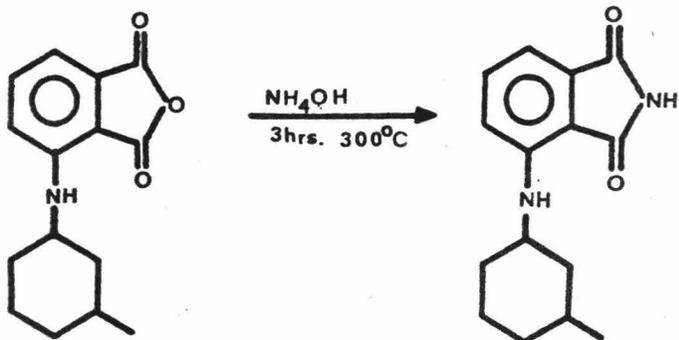
b.- N-CICLOHEXIL,3-AMINOFTALIMIDA



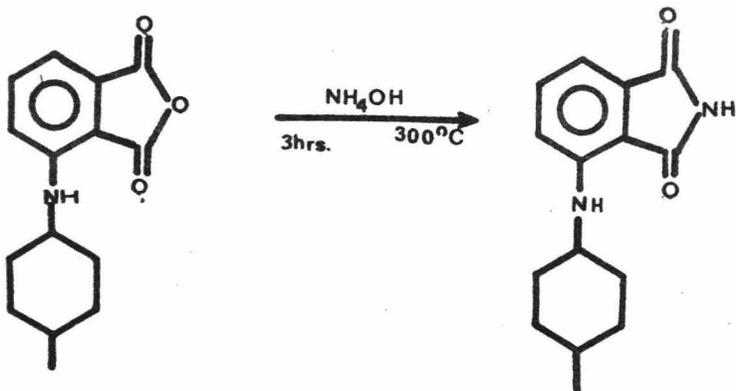
c.- N-CICLOHEXIL(2-METIL),3-AMINOFTALIMIDA



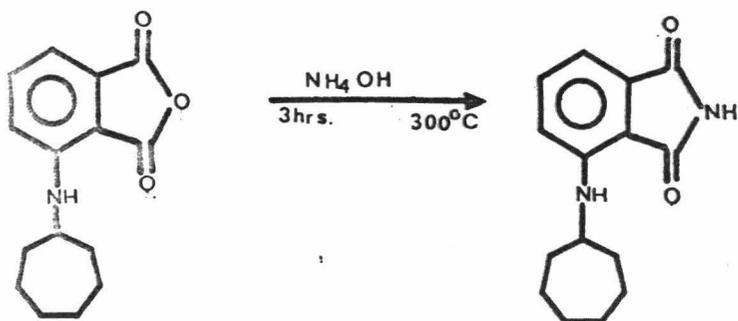
d.- N-CICLOHEXIL(3-METIL),3-AMINOF TALIMIDA



e.- N-CICLOHEXIL(4-METIL),3-AMINOF TALIMIDA

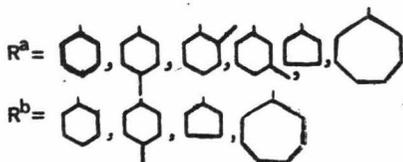
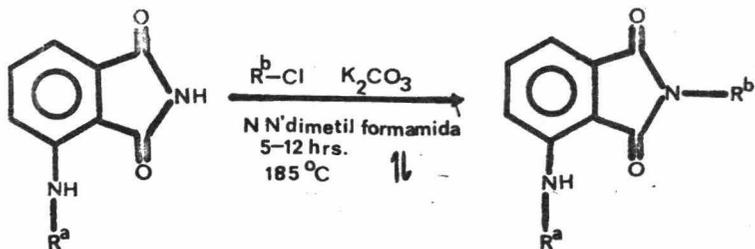


F.- N-CICLOHEPTIL, 3-AMINOFTALIMIDA



H.-OBTENCION DE:

N-CICLOALQUIL, 3-AMINO, N'-CICLOALQUILFTALIMIDAS¹⁷



Se colocan a reflujo 15-25 mg de N-CICLOALQUIL,3-AMINOPTALIMIDA y 5 ml de clorocicloalcano, disueltos en 10 ml de N,N-dimetil formamida en presencia de 25 mg de carbonato de potasio a una temperatura de 180° durante 12 horas. Una vez fría la mezcla de reacción se filtró al vacío, al filtrado se le eliminó el disolvente y el exceso de clorocicloalcano por destilación a presión reducida y el residuo fue cromatografiado en placas preparativas de gel de sílice en benceno 100%. En la cromatoplaaca aparecieron dos regiones las cuales se separaron y se extrajeron con acetona los productos aislados; se evaporó el disolvente y la sustancia de mayor R.f. resultó ser la N-CICLOALQUIL,3-AMINO,N'-CICLOALQUILFTALIMIDA; la de menor R.f. correspondió a la N'-CICLOALQUIL,3-AMINOPTALIMIDA recuperada.

Basándose en la técnica antes descrita se obtuvo la siguiente serie de sustancias, cuyos mecanismos y patrón de fragmentación fueron elucidados a través de la presente investigación en espectrometría de masas:

PRODUCTOS

RENDIMIENTO

1.- N-CICLOPENTIL, 3-AMINO, N'-CICLOPENTILFTALIMIDA.	55 %
2.- N-CICLOPENTIL, 3-AMINO, N'-CICLOHEXILFTALIMIDA.	5 %
3.- N-CICLOPENTIL, 3-AMINO, N'-CICLOHEXIL(4-METIL)FTALIMIDA.	10 %
4.- N-CICLOPENTIL, 3-AMINO, N'-CICLOHEPTILFTALIMIDA.	21 %
5.- N-CICLOHEXIL, 3-AMINO, N'-CICLOPENTILFTALIMIDA.	48.3%
6.- N-CICLOHEXIL, 3-AMINO, N'-CICLOHEXILFTALIMIDA.	4.5%
7.- N-CICLOHEXIL, 3-AMINO, N'-CICLOHEXIL(4-METIL)FTALIMIDA.	8 %
8.- N-CICLOHEXIL, 3-AMINO, N'-CICLOHEPTILFTALIMIDA.	19.5%
9.- N-CICLOHEXIL(2-METIL), 3-AMINO, N'-CICLOPENTILFTALIMIDA.	23 %
10.- N-CICLOHEXIL(2-METIL), 3-AMINO, N'-CICLOHEXILFTALIMIDA	8.7%
11.- N-CICLOHEXIL(2-METIL), 3-AMINO, N'-CICLOHEXIL(4-METIL)FTALIMIDA.	28 %
12.- N-CICLOHEXIL(3-METIL), 3-AMINO, N'-CICLOPENTILFTALIMIDA.	24 %
13.- N-CICLOHEXIL(3-METIL), 3-AMINO, N'-CICLOHEXIL(4-METIL)FTALIMIDA.	23 %
14.- N-CICLOHEXIL(4-METIL), 3-AMINO, N'-CICLOPENTILFTALIMIDA.	32 %
15.- N-CICLOHEXIL(4-METIL), 3-AMINO, N'-CICLOHEXILFTALIMIDA.	3 %
16.- N-CICLOHEXIL(4-METIL), 3-AMINO, N'-CICLOHEXIL(3-METIL)FTALIMIDA.	3.5%
17.- N-CICLOHEXIL(4-METIL), 3-AMINO, N'-CICLOHEXIL(4-METIL)FTALIMIDA.	10 %
18.- N-CICLOHEXIL(4-METIL), 3-AMINO, N'-CICLOHEPTILFTALIMIDA.	28 %
19.- N-CICLOHEPTIL, 3-AMINO, N'-CICLOPENTILFTALIMIDA.	17 %
20.- N-CICLOHEPTIL, 3-AMINO, N'-CICLOHEXILFTALIMIDA.	14 %
21.- N-CICLOHEPTIL, 3-AMINO, N'-CICLOHEXIL(4-METIL)FTALIMIDA.	21 %
22.- N-CICLOHEPTIL, 3-AMINO, N'-CICLOHEPTILFTALIMIDA.	12 %

2.-DISCUSION DE ESPECTROS:

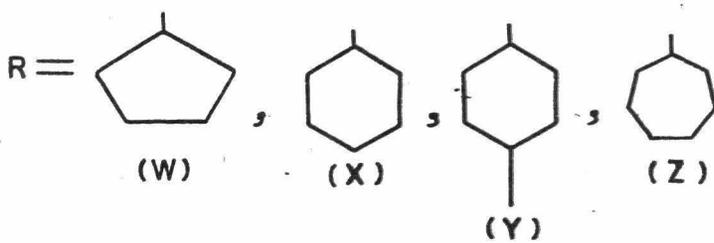
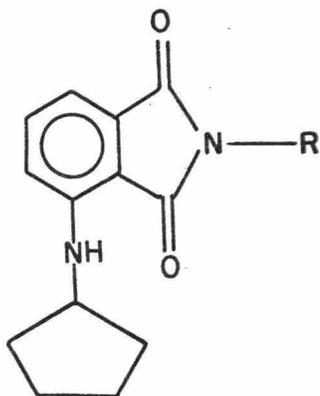
La discusión de los espectros de las N-CICLOALQUIL,3-AMINO,N'-CICLOALQUIL FTALIMIDAS se efectuó formando cuatro grupos,cada uno de los cuales se -- discute por separado.

Los grupos se formaron tomando en cuenta los CICLOALQUILOS N-sustituídos al grupo amino:

- I.- N-CICLOPENTIL,3-AMINO,N'-CICLOALQUILFTALIMIDAS
- II.- N-CICLOHEXIL ,3-AMINO,N'-CICLOALQUILFTALIMIDAS
- III.- N-CICLOHEXIL ,(n-METIL),3-AMINO,N'-CICLOALQUILFTALIMIDAS
- IV.- N-CICLOHEPTIL,3-AMINO,N'-CICLOALQUILFTALIMIDAS

GRUPO I

N-CICLOPENTIL, 3-AMINO, N'-CICLOALQUILFTALIMIDAS.

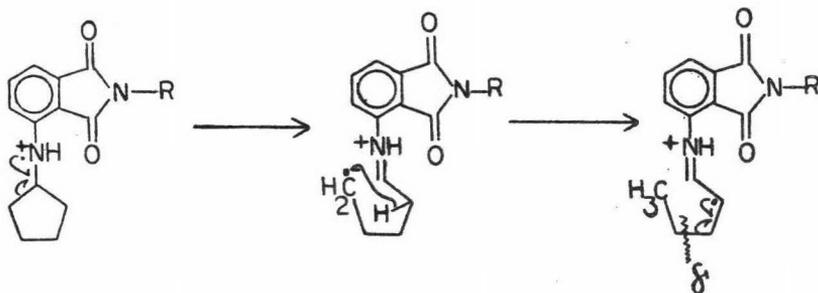


N-CICLOPENTIL,3-AMINO,N'-CICLOALQUILFTALIMIDAS (Espectros 1,2,3 y 4)

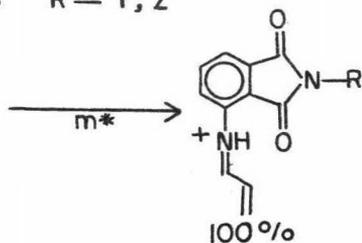
DISCUSION:

FORMACION DEL PICO BASE

Siguiendo las reglas generales de fragmentación y en particular de las N-CICLOALQUIL AMINAS, observamos que la fragmentación de estos compuestos N-CICLOPENTIL, 3-AMINO, N'-CICLOALQUILFTALIMIDAS nos dan un pico base de m/e ($M^+ - 29$) debido-- a un mecanismo de fragmentación que se origina por un rompimiento " α " al anillo de ciclopentilo, seguido de una transferencia de un radical hidrógeno de un átomo de carbono " β " con una ruptura sobre la ligadura C-C, " δ " al grupo imino formado (Esquema N^o 5)



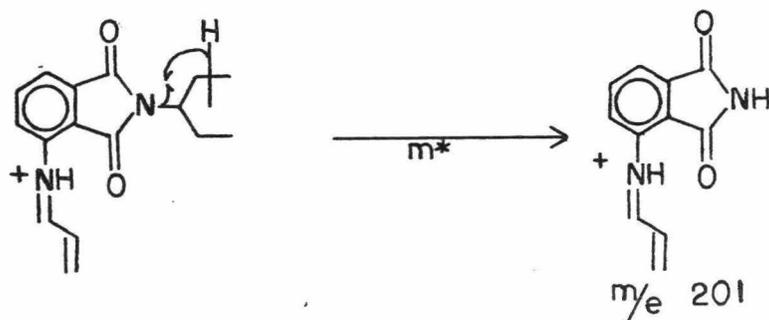
$M^+, m/e$ 298 R = W
 $M^+, m/e$ 312 R = X
 $M^+, m/e$ 326 R = Y, Z



m/e 269 R = W , $m^* = 242.8$
 m/e 283 R = X , $m^* = 256.6$
 m/e 297 R = Y , Z , $m^* = 270.6$

FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 201:

A partir del pico base se obtiene el fragmento m/e 201, el cual se origina por la transposición de un hidrógeno del N'-substituyente cicloalquilo, al nitrógeno de la función imida (Esquema N° 6):



$$m/e(M^+-29) \text{ ————— } m^* = 150.1$$

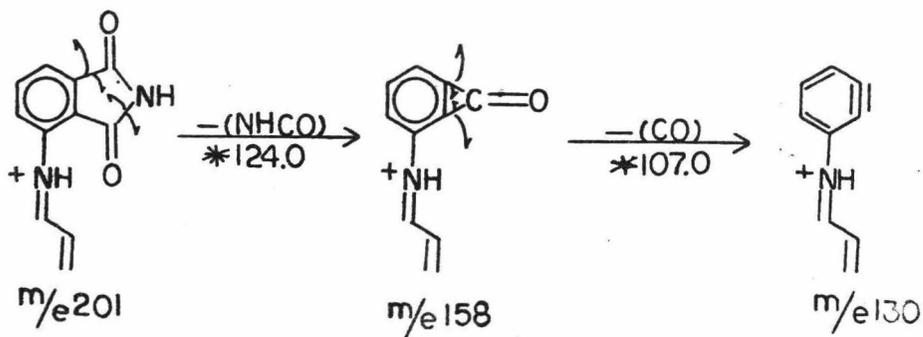
$$m/e(M^+-29) \text{ ————— } m^* = 142.7$$

$$m/e(M^+-29) \text{ ————— } m^* = 136.0$$

ESQUEMA No. 6

Perdida de NHCO y subsecuente de CO a partir de m/e 201 :

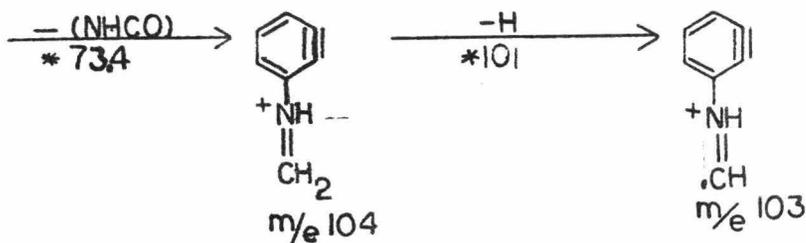
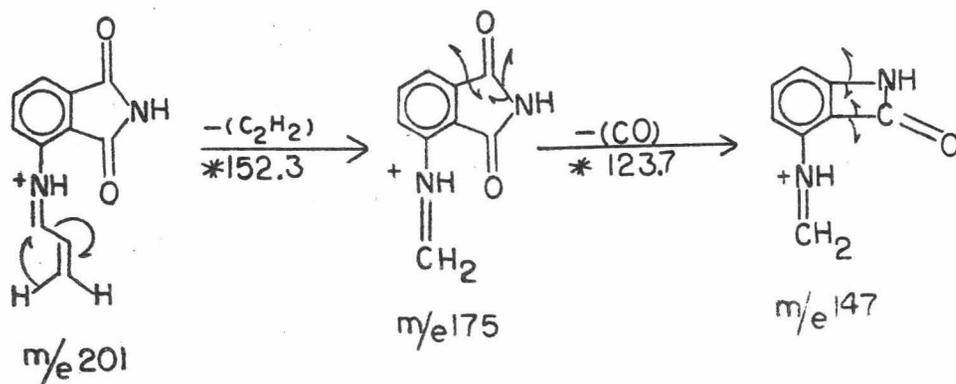
Del fragmento m/e 201 se observa la formación de los fragmentos m/e 158 y m/e 130, obtenidos por la pérdida de NHCO y subsecuente de CO, respectivamente; y la formación de estos fragmentos se debe a mecanismos de fragmentación sobre el lado de la ftalimida a partir del fragmento de m/e 201 como se presenta -- en el (Esquema N° 7):



ESQUEMA No. 7

Formación de los fragmentos m/e 175, m/e 147, m/e 104 y m/e 103 :-

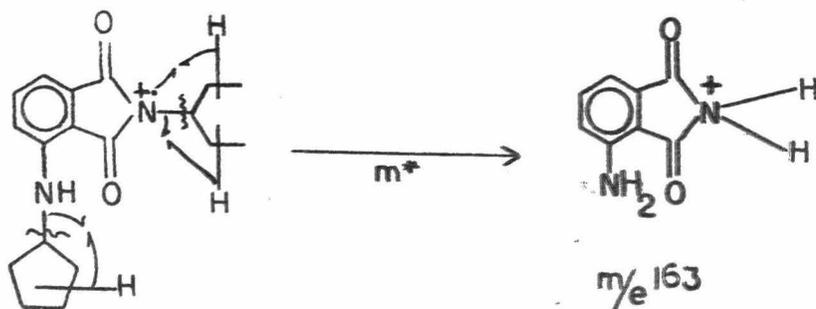
El fragmento de m/e 201 también puede tener una pérdida de acetileno como molécula neutra dando lugar al fragmento de m/e 175, el cual por pérdidas sucesivas de CO y NHCO nos da los fragmentos de m/e 147 y m/e 104; el fragmento de m/e 103 se obtiene por pérdida de un radical hidrógeno del fragmento de m/e 104; y todas estas fragmentaciones siguen los mecanismos siguientes, (Esquema N° 8):



ESQUEMA No. 8

Formación del fragmento de m/e 163:

El fragmento de m/e 163 se obtiene a partir del ión molecular de los distintos compuestos por pérdidas de los grupos cicloalquilo con transposición de un hidrógeno del ciclopentilo al grupo 3-AMINO y 2 hidrógenos de los N'-CICLOALQUILOS al nitrógeno de la FTALIMIDA, a través del mecanismo de fragmentación siguiente (Esquema N° 9):



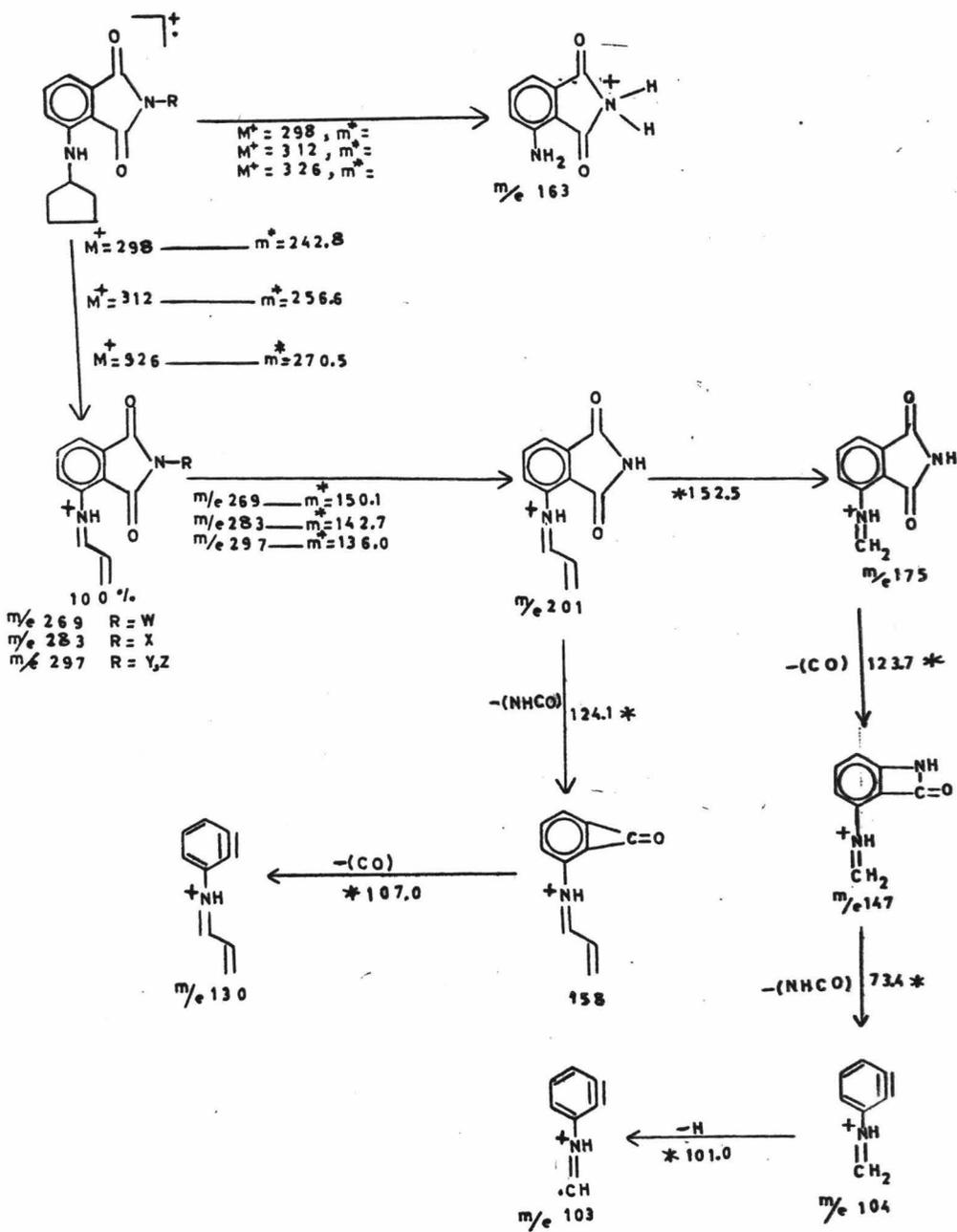
$M^+, m/e 298$ _____ $m^* = 69.1$

$M^+, m/e 312$ _____ $m^* = 65.1$

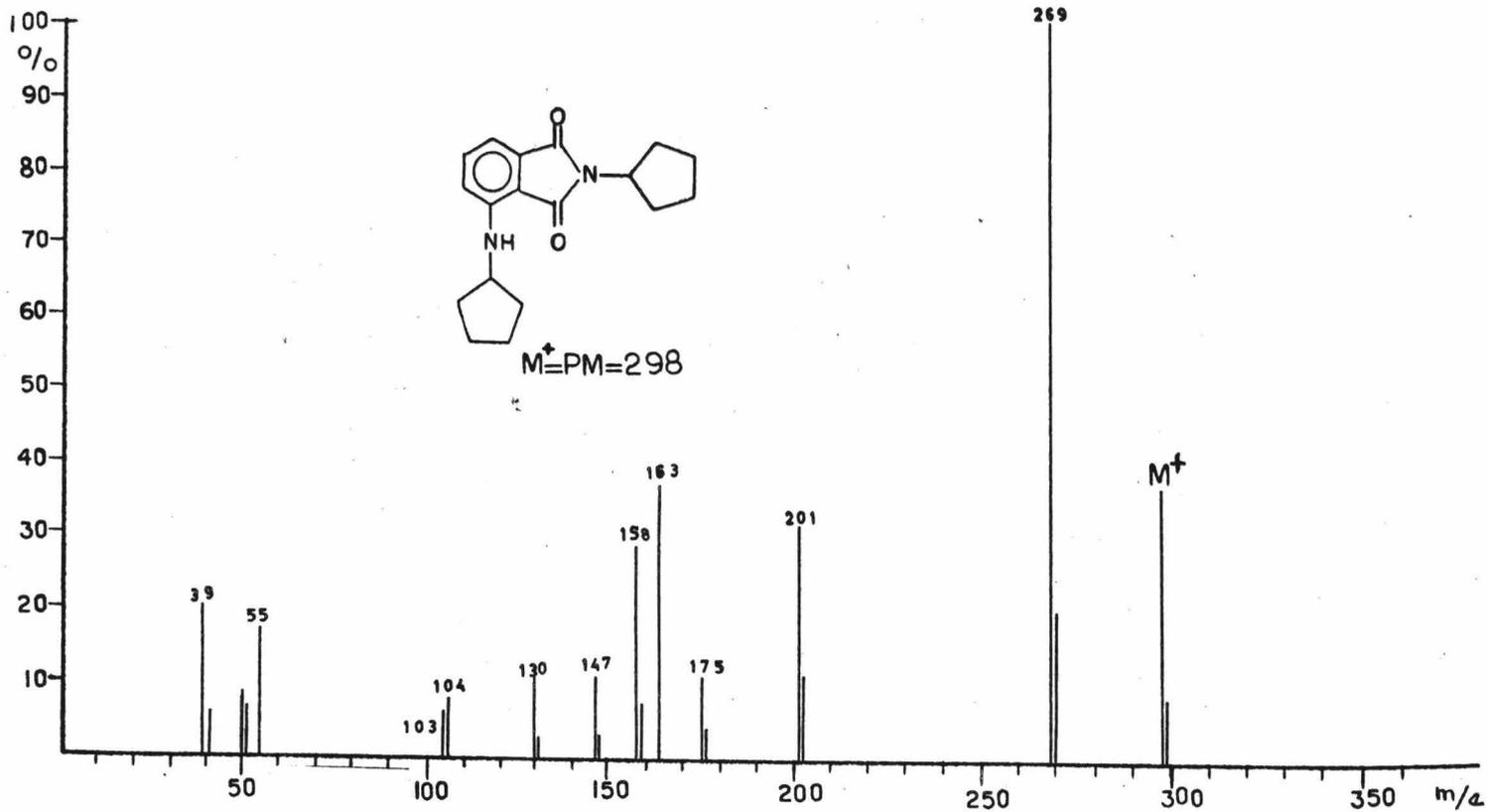
$M^+, m/e 326$ _____ $m^* = 61.5$

ESQUEMA No. 9

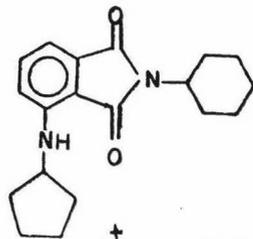
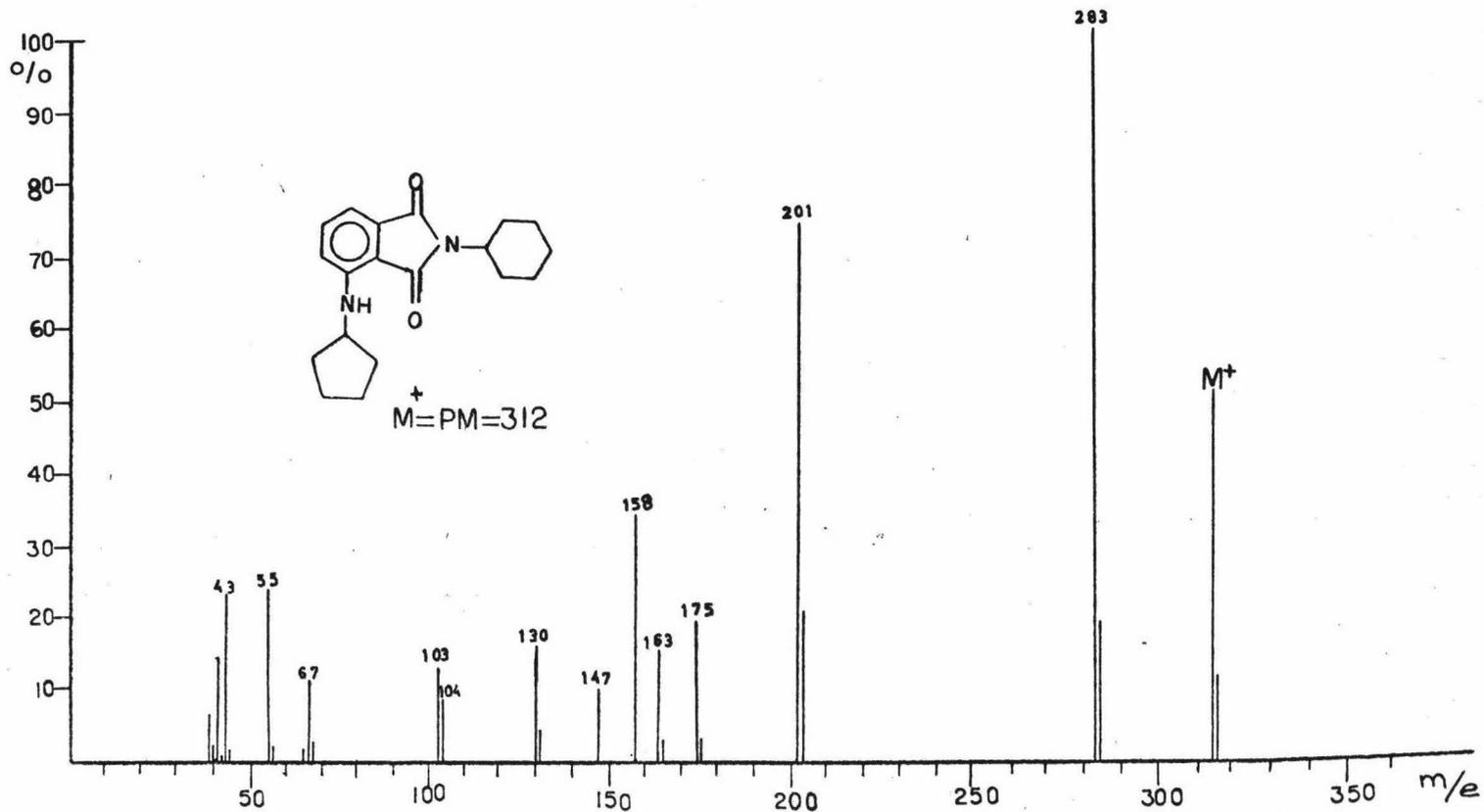
La presencia de los mismos tipos de fragmentos para cada componente del grupo I nos permite agruparlos en un esquema general de fragmentación (Esquema N°10)



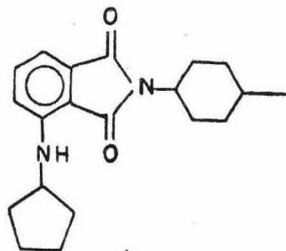
ESQUEMA No.10



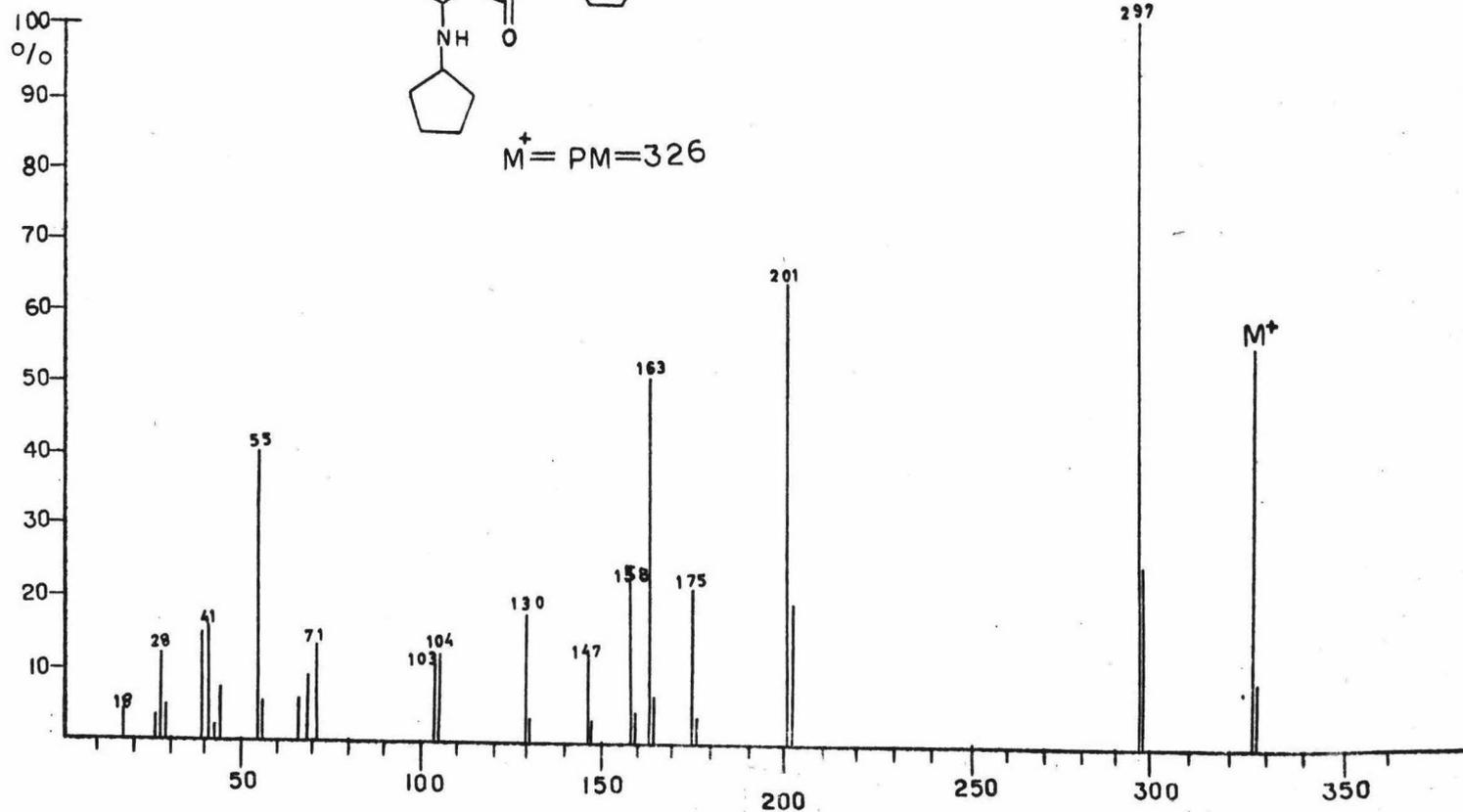
(ESPECTRO Nº1)



(ESPECTRO Nº 2)

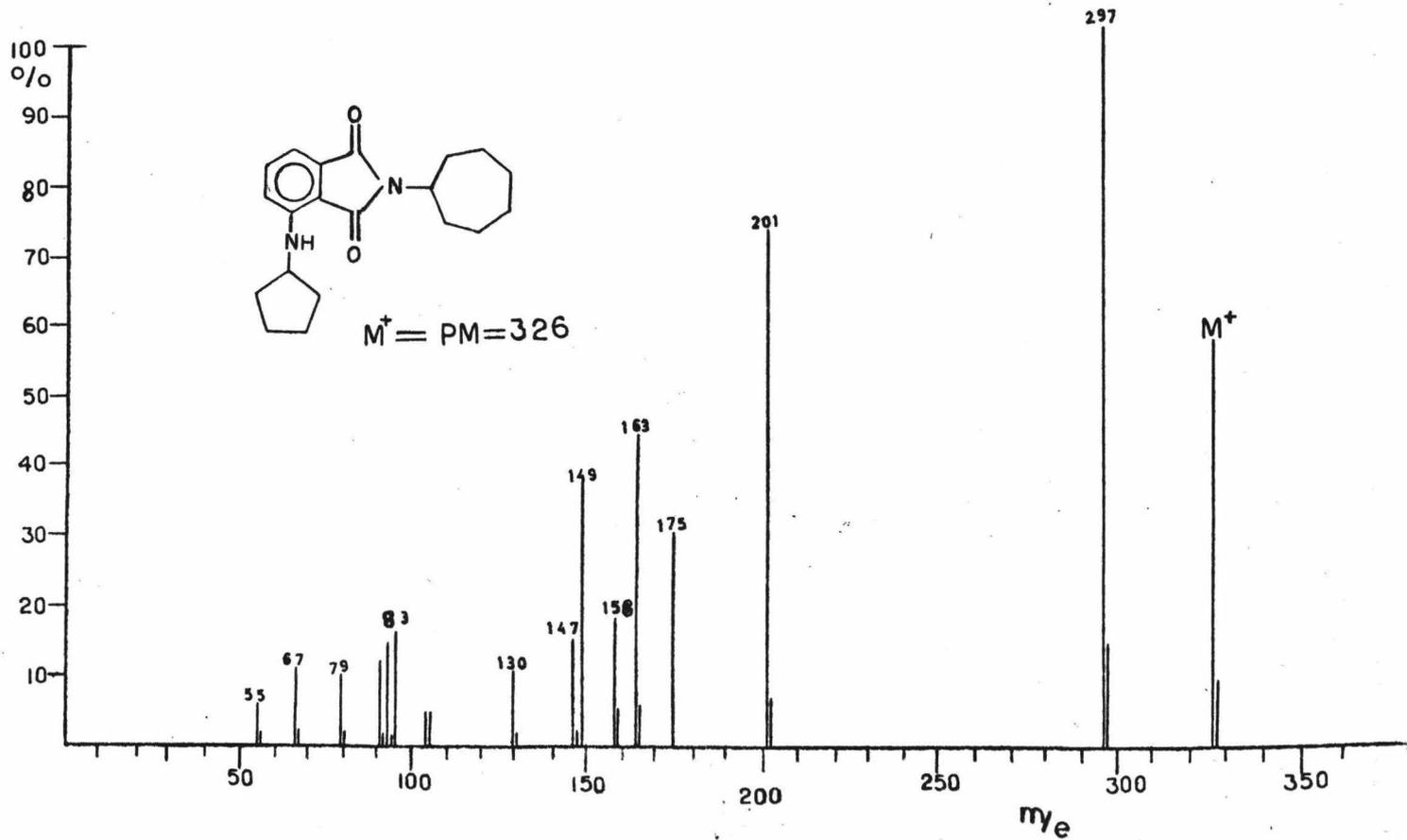


$M^+ = PM = 326$



(ESPECTRO Nº 3)

m/e

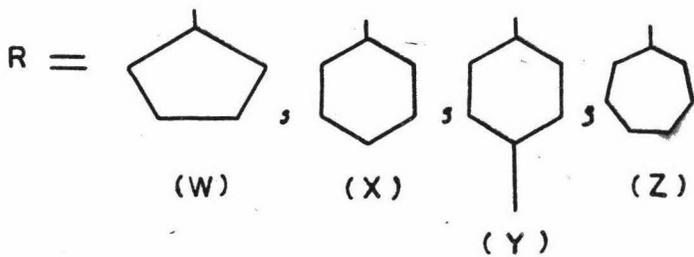
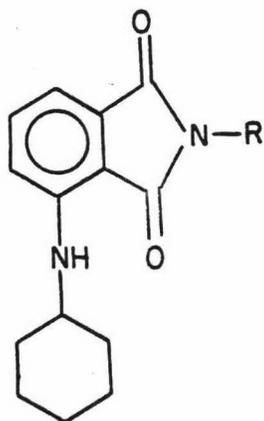


(ESPECTRO Nº 4)

Además, se puede observar en los espectros que la abundancia relativa de los - - iones moleculares de los compuestos del grupo I, aumenta a medida que se hace-- mayor el tamaño del anillo N'-sustituyente sobre el nitrógeno de la ftalimida-- (espectros 1,2,3 y 4).

G R U P O II

N-CICLOHEXIL,3-AMINO,N'-CICLOALQUIL FTALIMIDAS

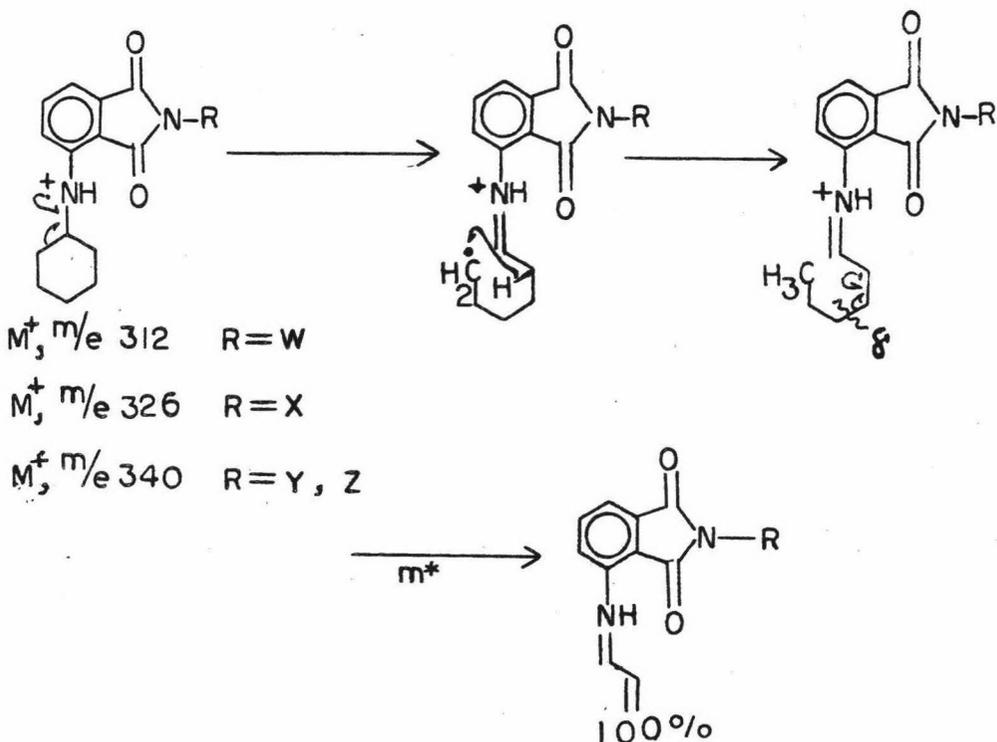


N-CICLOHEXIL,3-AMINO,N'-CICLOALQUIL FTALIMIDAS (Espectros 5,6,7,8)

Discusión:

Formación del pico base:

En forma análoga al grupo I tenemos la formación del pico base, originado por un rompimiento α al anillo de ciclohexilo, seguido de una transferencia de un radical hidrógeno de un átomo de carbono β con un rompimiento C-C, en la ligadura δ con respecto al nuevo grupo imino, a partir del ión molecular con pérdida de 43 unidades dando ($M^+ - 43$), (esquema No.11)



M^+ , m/e 312 R=W

M^+ , m/e 326 R=X

M^+ , m/e 340 R=Y, Z

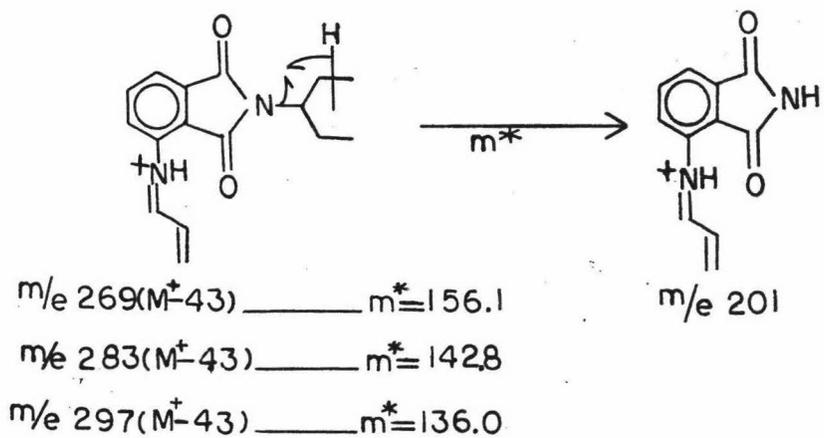
m/e 269 R=W ; $m^*=231.9$

m/e 283 R=X ; $m^*=245.6$

m/e 297 R=Y, Z ; $m^*=259.4$

Formación de m/e 201 a partir del pico base:

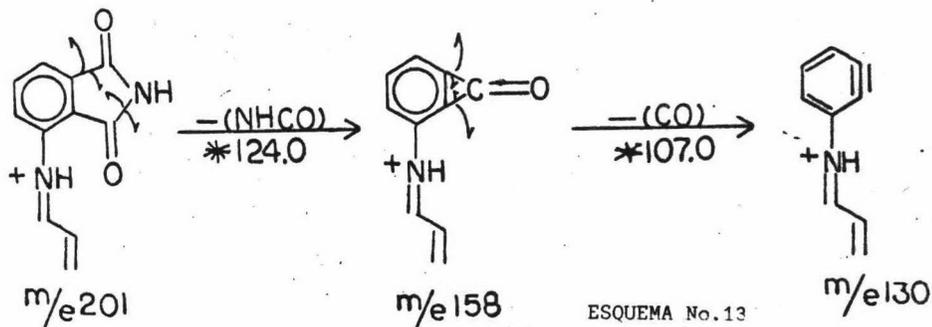
Al igual que en el caso de las N-CICLOPENTIL,3-AMINO,N'-CICLOALQUIL FTALIMIDAS tenemos la formación del fragmento de m/e 201 a partir del pico base por una--transposición de un hidrógeno del N'-sustituyente cicloalquilo que se encuen--tra en el nitrógeno de la ftalimida, (esque--ma No.12).



ESQUEMA No.12

Pérdida de NHCO y subsecuente de CO a partir de m/e 201:

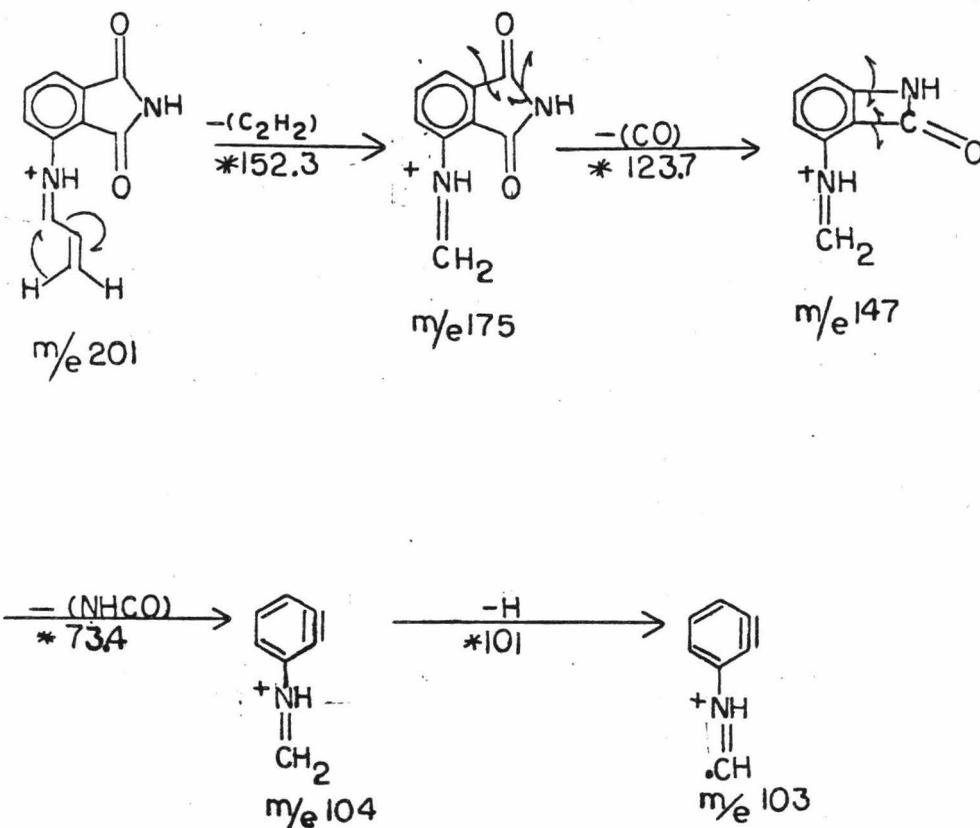
Del fragmento de m/e 201 se observa la formación de los fragmentos de m/e 158-- y de m/e 130 obtenidos por la pérdida de NHCO y subsecuente de CO respectivamen--te; siendo una fragmentación que se verifica en el lado de la ftalimida, (esque--ma No.13):



ESQUEMA No.13

Obtención de los fragmentos de: m/e 175; m/e 147; m/e 104; m/e 103.

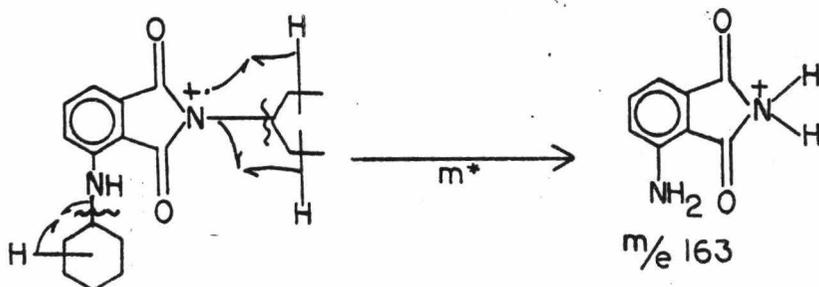
La formación de estos fragmentos se origina a partir del fragmento de m/e 201 - el cual, al igual que en las N-CICLOPENTIL,3-AMINO,N'-CICLOALQUIL FTALIMIDAS, puede tener una pérdida de acetileno como molécula neutra, dando lugar al fragmento de m/e 175, el cual por pérdidas sucesivas de CO y NHCO, nos da los fragmentos de m/e 147 y m/e 104; el fragmento de m/e 103 se obtiene por pérdida de un radical-hidrógeno del fragmento de m/e 104; y todas estas fragmentaciones siguen los mecanismos siguientes, (esquema No.14)



ESQUEMA No.14

Formación de m/e 163 a partir del ión molecular

Se origina análogamente que en el caso de las N-CICLOPENTIL,3-AMINO,N'-CICLOALQUIL FTALIMIDAS, por pérdidas de los cicloalquilos con transposición de un hidrógeno de ciclohexilo al grupo 3-AMINO y dos hidrógenos de los N'-CICLOALQUILOS al nitrógeno de la ftalimida, a través del siguiente mecanismo, (esquema-- No.15):



$M^+ m/e$ 312 _____ $m^* = 85.1$

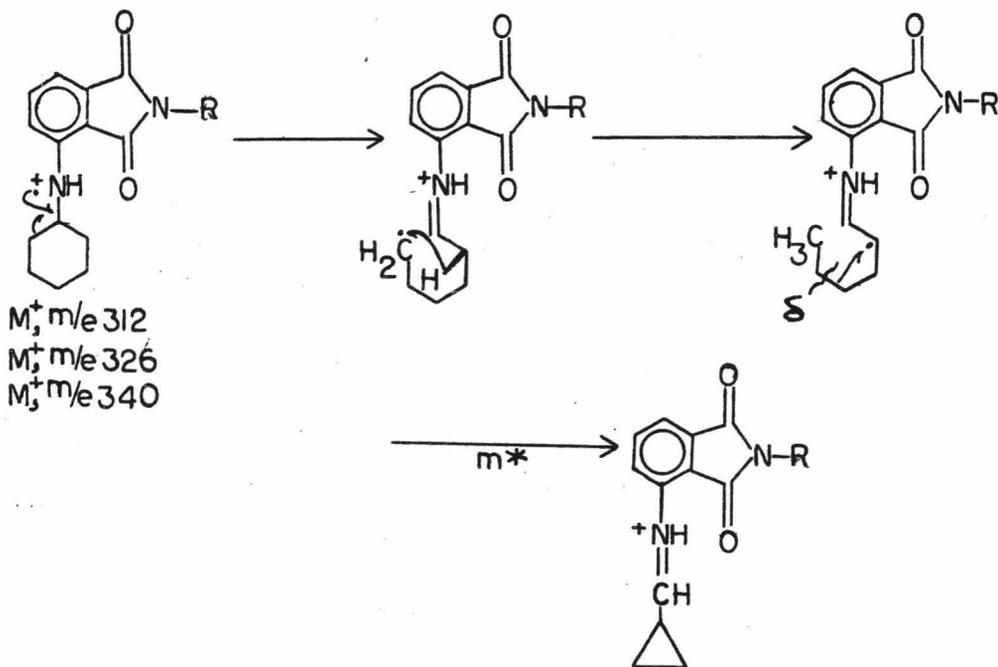
$M^+ m/e$ 326 _____ $m^* = 81.5$

$M^+ m/e$ 340 _____ $m^* = 78.4$

ESQUEMA No.15

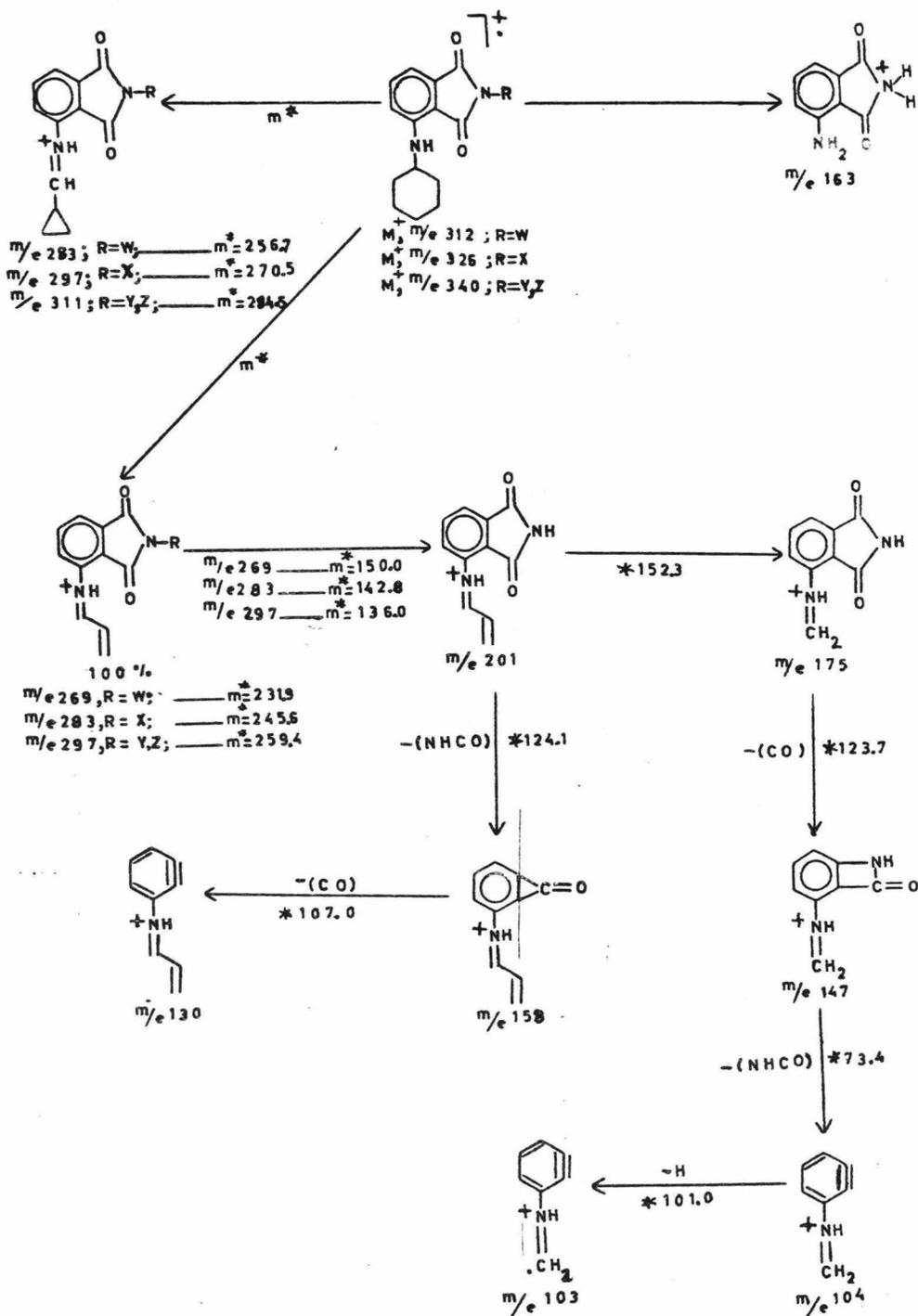
Formación del fragmento ($M^+ - 29$):

La formación del fragmento de m/e ($M^+ - 29$) se origina partiendo del ión molecular, verificándose una fragmentación α al anillo del N-AMINO-CICLOHEXILO, seguido de una transferencia de un radical hidrógeno de un átomo de carbono β con una ruptura δ , perdiéndose el radical etilo y ciclización posterior del fragmento - imino-cationico a través del mecanismo de fragmentación siguiente, (esquema - - No.16):

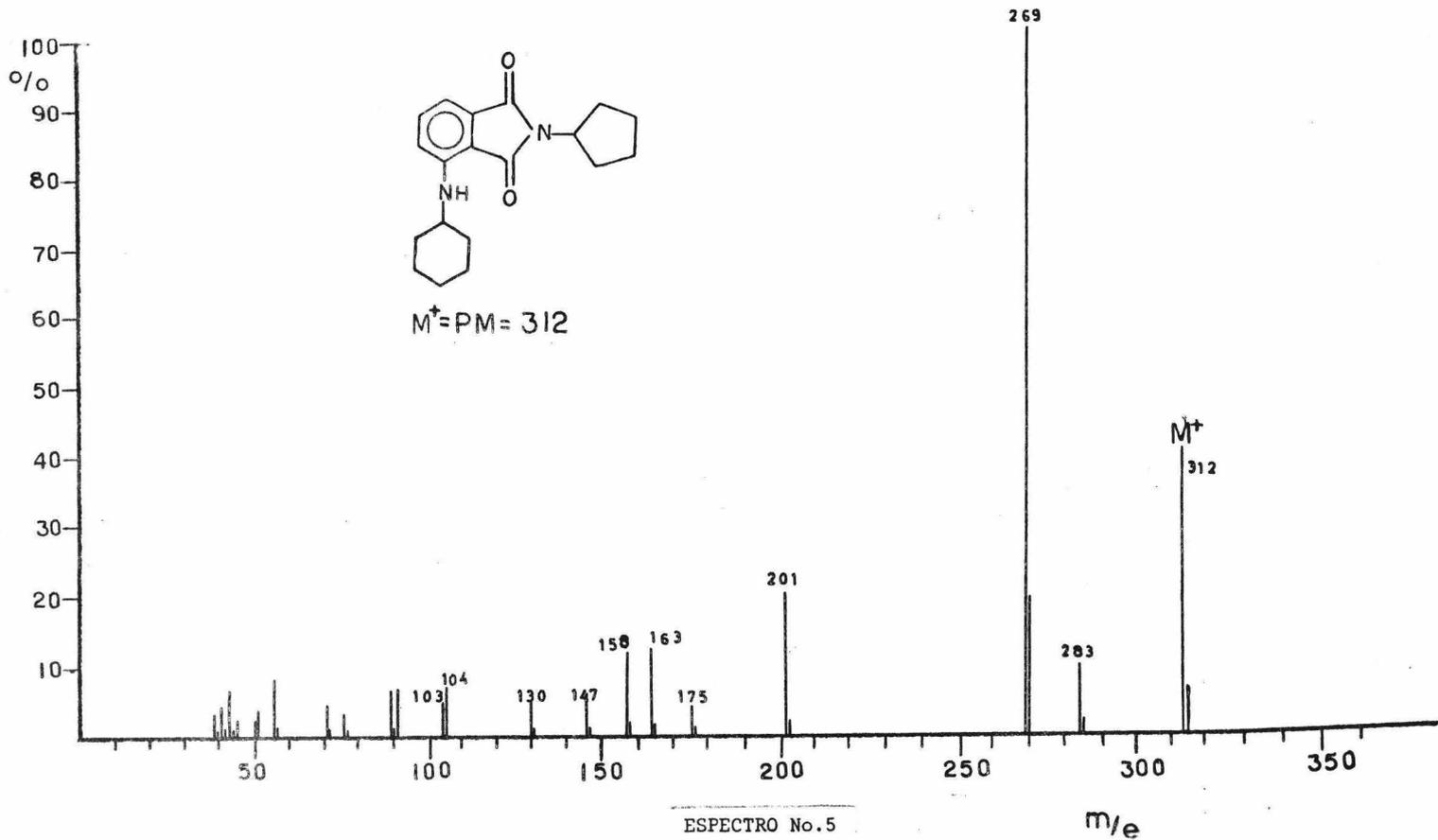


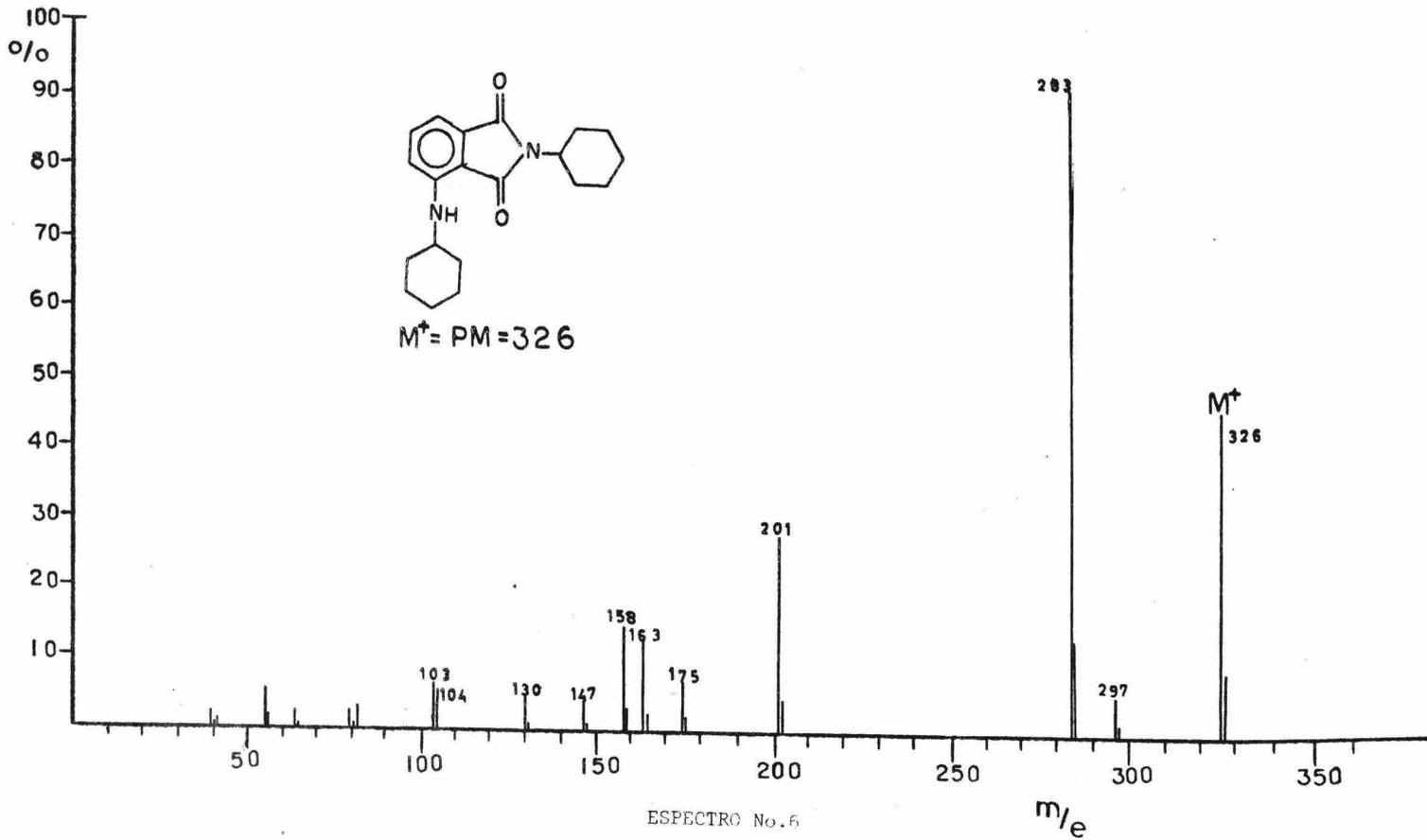
m/e 283 ————— $m^* = 256.7$
 m/e 297 ————— $m^* = 270.5$
 m/e 311 ————— $m^* = 284.5$

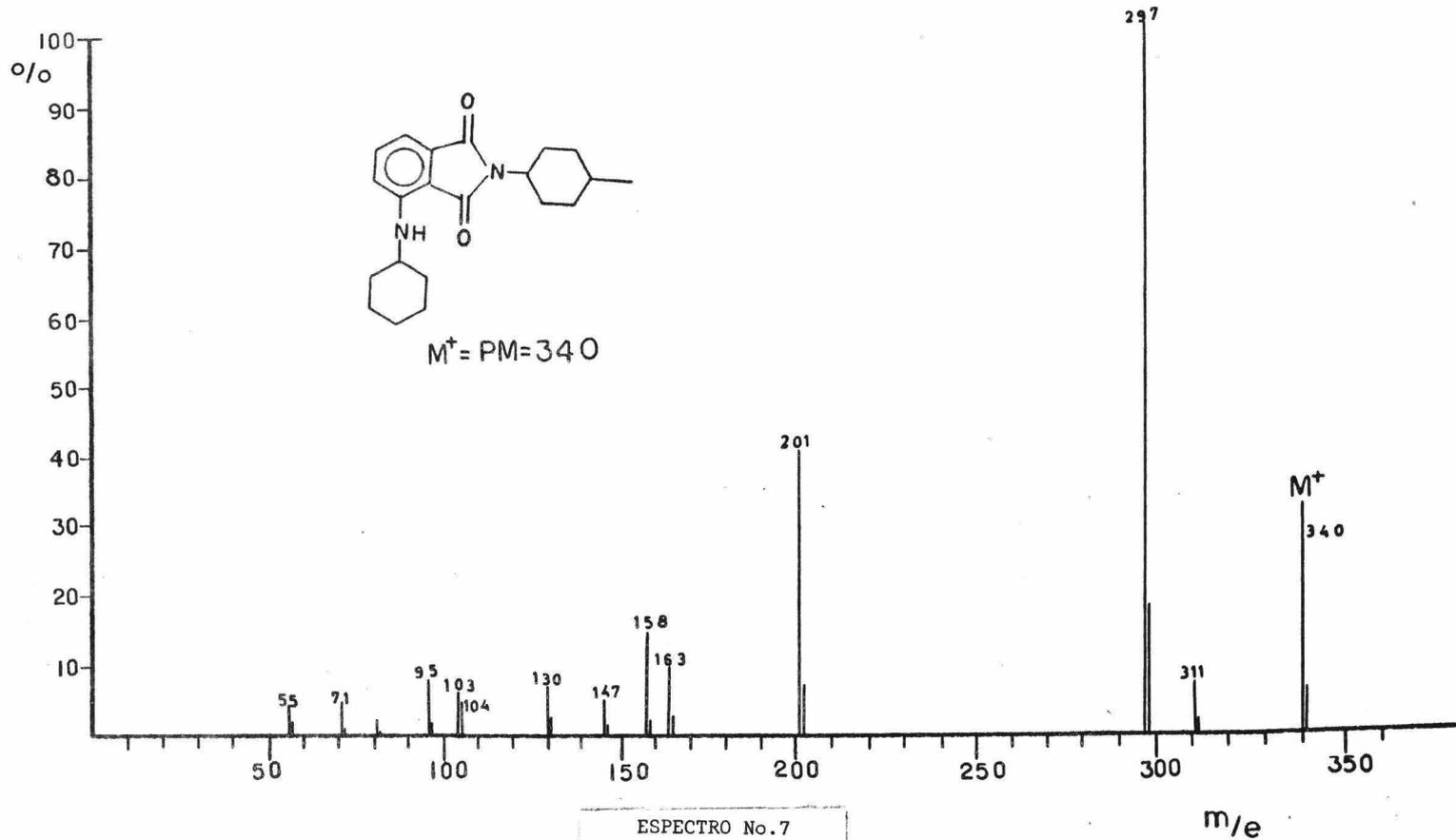
Nuevamente la presencia de los mismos tipos de fragmentos, para cada componente del grupo II nos permite agruparlos en un esquema general de fragmentación. (esquema No.17)

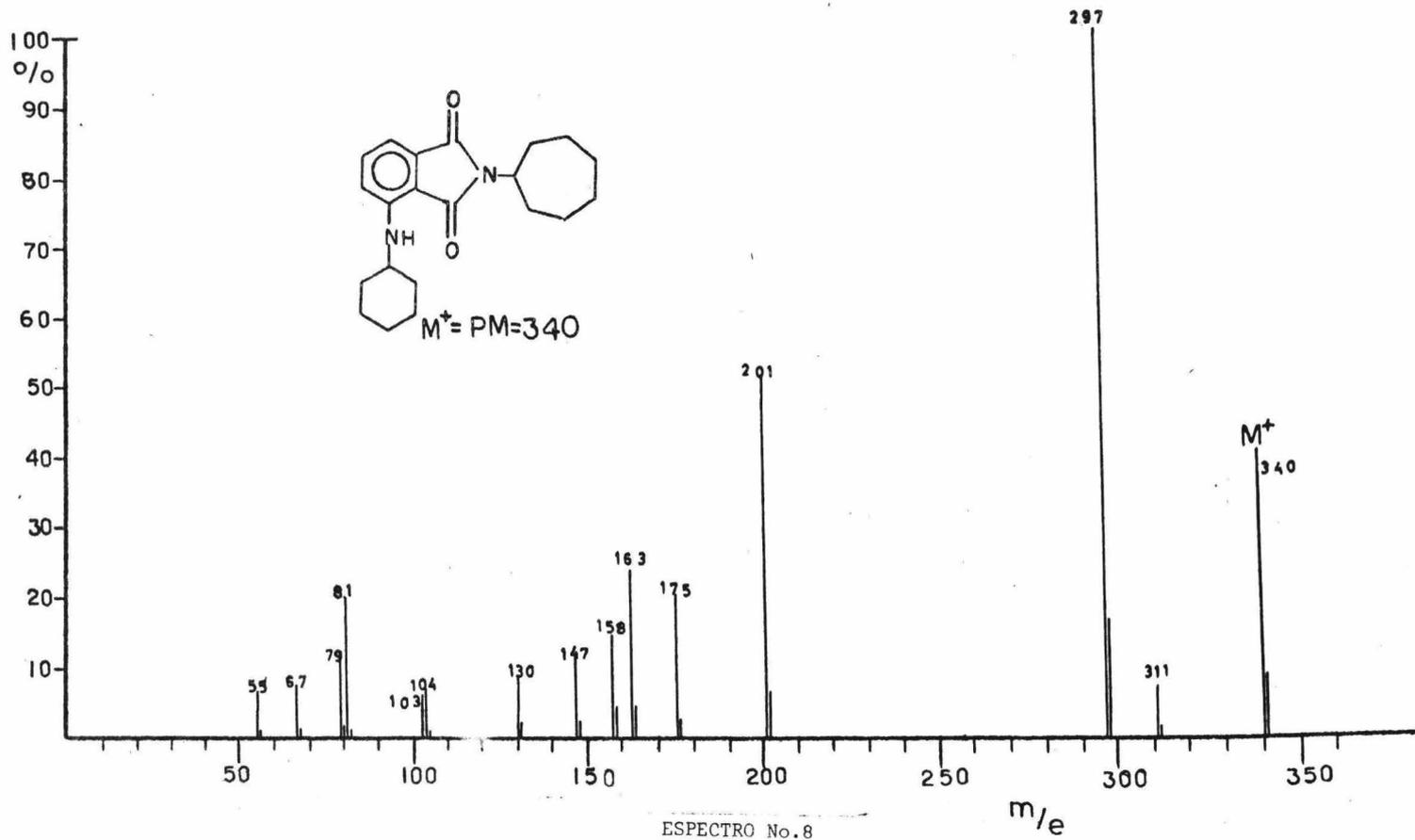


ESQUEMA No. 17





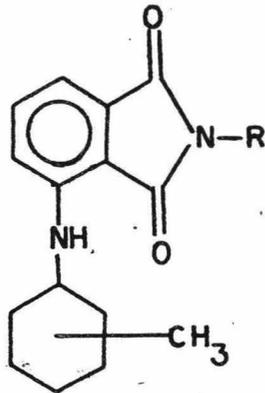




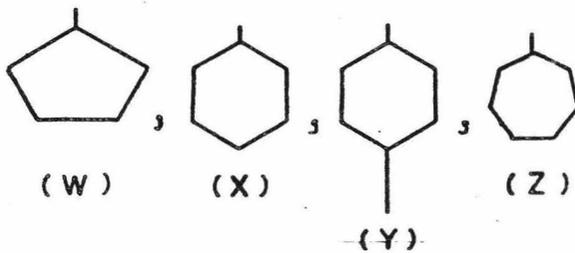
Nuevamente al observar los espectros de los compuestos de este grupo II (espectros 5,6,7,8) los iones moleculares aumentan en estabilidad y por ende en porcentaje de abundancia relativa a medida que va aumentando el tamaño del anillo--N'-sustituyente en el nitrógeno de la función imida.

GRUPO III

N-CICLOHEXIL (-METIL),3-AMINO,N'-CICLOALQUILFTALIMIDAS.



R =



N-CICLOHEXIL (METIL),3-AMINO,N'-CICLOALQUILFTALIMIDAS (espectros: 9,10,11,12 13,14,15,16,17,18).

Discusión:

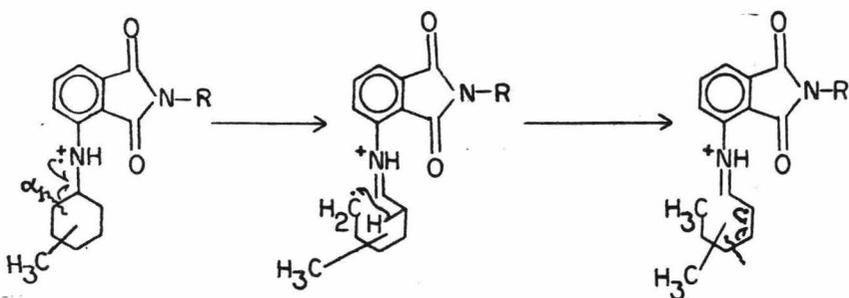
FORMACION DEL PICO BASE:

Estos homólogos siguen el mismo patrón de fragmentación de las N-CICLOPENTIL, 3-AMINO,N'-CICLOALQUILFTALIMIDAS y de las N-CICLOHEXIL,3-AMINO,N'-CICLOALQUIL FTALIMIDAS para dar el pico base.

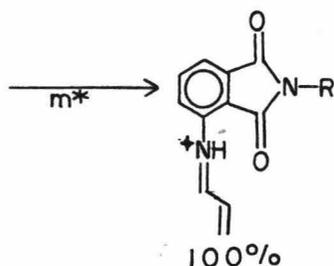
En este caso tenemos la presencia de grupos metilo en posiciones 2 y 3, que van a implicarnos que haya dos posibilidades de fragmentación: α_1 y α_2 --- verifican la transposición de un hidrógeno β opuesto a los rompimientos mencionados y ruptura de la ligadura C-C, " γ " dando doble ligadura conjugada al catión imino formado.

Metilo en la posición 2 ó 4:

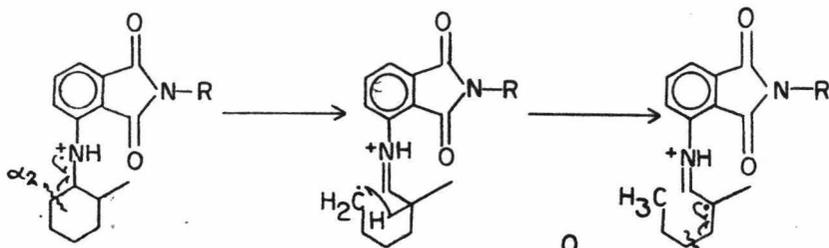
Cuando tenemos al metilo en ciclohexano en la posición 2 ó 4, el pico base se origina por el rompimiento α_1 , perdiéndose el radical alquílico más pesado, -- es decir, este radical lleva el metilo de la posición 2 ó 4, quedando el fragmento catión-imino como pico base. Y en el caso cuando tenemos el metilo en posición 2, también se verifica el rompimiento α_2 , para dar un fragmento bastante abundante, el cual tiene el grupo metilo de la posición 2, y perdiéndose el radical menos pesado. (esquema No.18)



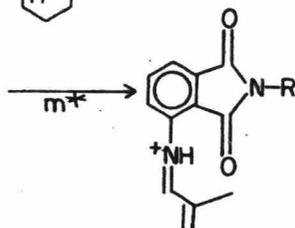
$M^+, m/e$ 326 R = W
 $M^+, m/e$ 340 R = X
 $M^+, m/e$ 354 R = Y, Z



m/e 269 R = W ; $m^* = 222.0$
 m/e 283 R = X ; $m^* = 235.5$
 m/e 297 R = Y, Z ; $m^* = 249.0$



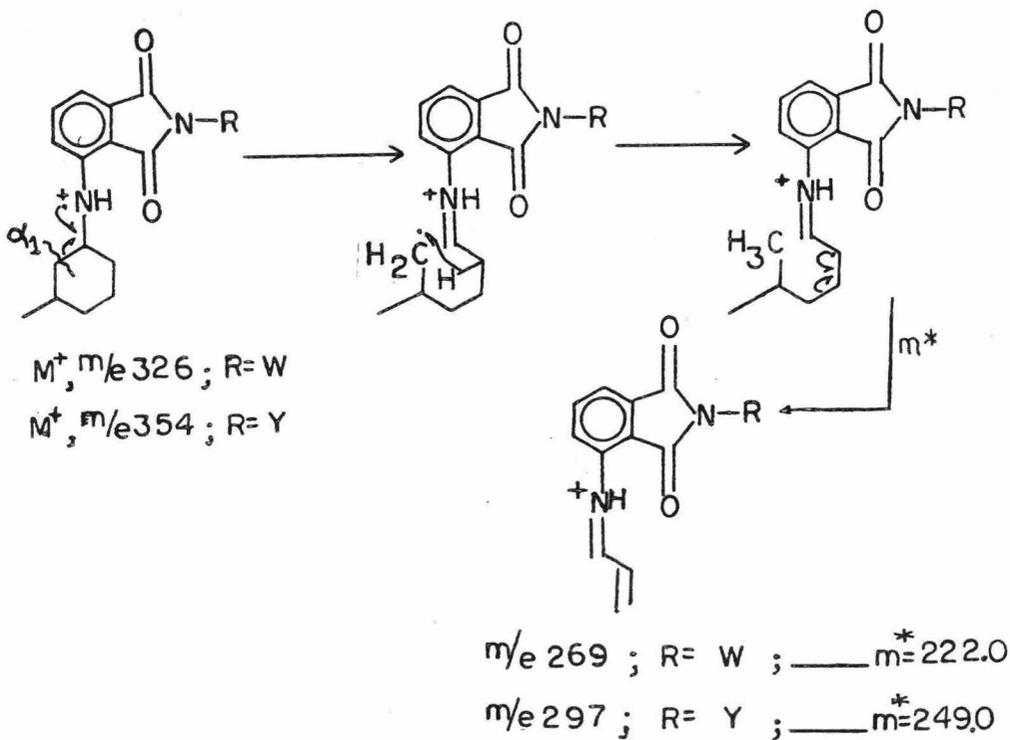
$M^+, m/e$ 326 R = W
 $M^+, m/e$ 340 R = X
 $M^+, m/e$ 354 R = Y, Z

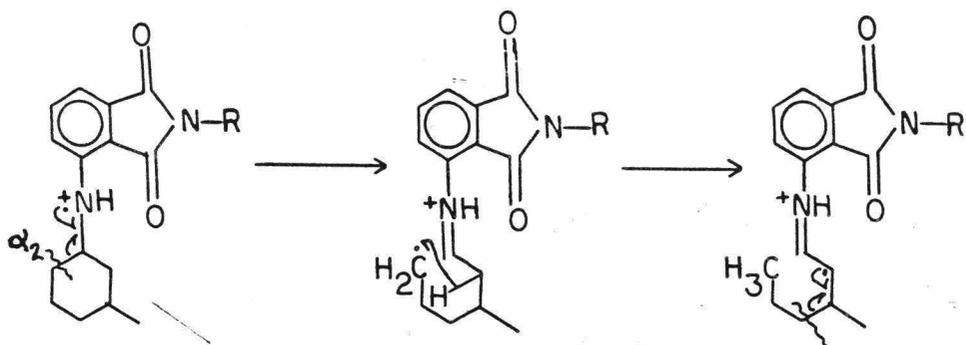


m/e 283 R = W ; $m^* = 246.0$
 m/e 297 R = X ; $m^* = 260.0$
 m/e 311 R = Y, Z ; $m^* = 273.0$

Metilo en la posición 3 :

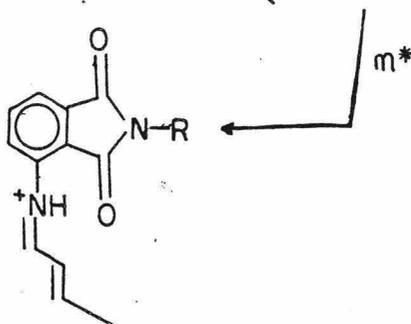
En este caso la formación del pico base corresponde a la ruptura α_2 , en la - - cual se verifica el mismo mecanismo de fragmentación que cuando el metilo está en posición 2, perdiéndose el radical alquílico menos pesado, y conservándose el metilo sobre el catión imino formado. Mientras que el rompimiento α_1 , que - - en el caso de los metilos en posición 2 ó 4 dió lugar al pico base, ahora se - - verifica dando lugar a uno de los fragmentos de bastante abundancia relativa - - pero que para el metilo en posición 3 no da el pico base, perdiéndose el radi - - cal alquílico más pesado, es decir, el radical alquílico lleva al metilo de la posición 3, este tipo de fragmentaciones siguen el mecanismo siguiente, - - (esquema No.19):





$M, m/e$ 326 ; R=W

$M, m/e$ 354 ; R= Y



100 %

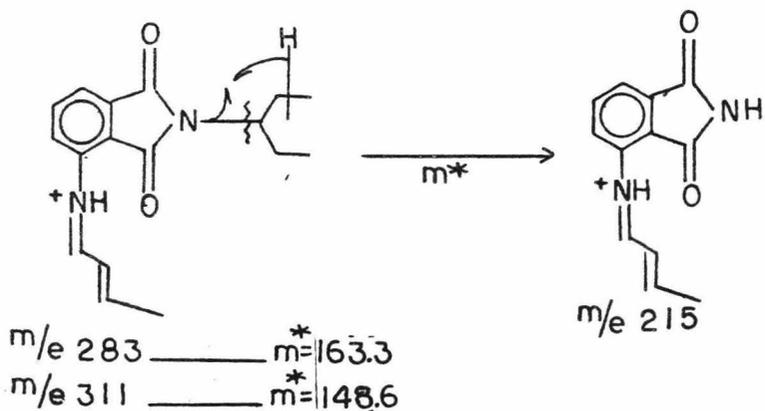
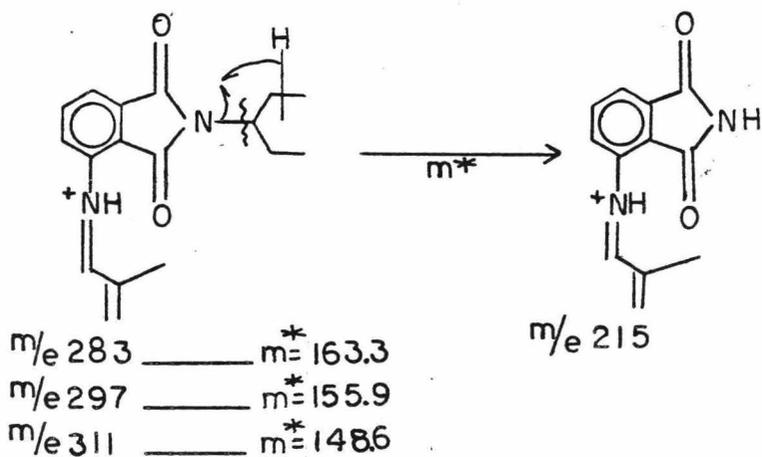
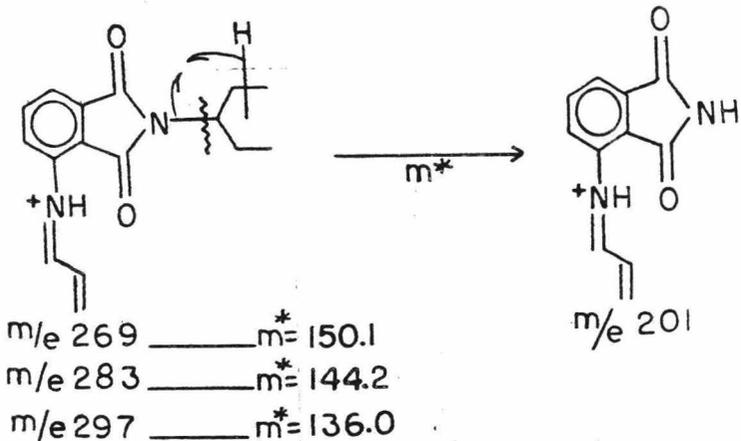
m/e 283 R= W ; $m^* = 226.0$
 m/e 311 R= Y ; $m^* = 273.0$

ESQUEMA No. 19b

Formación de los fragmentos de m/e 215 y m/e 201:

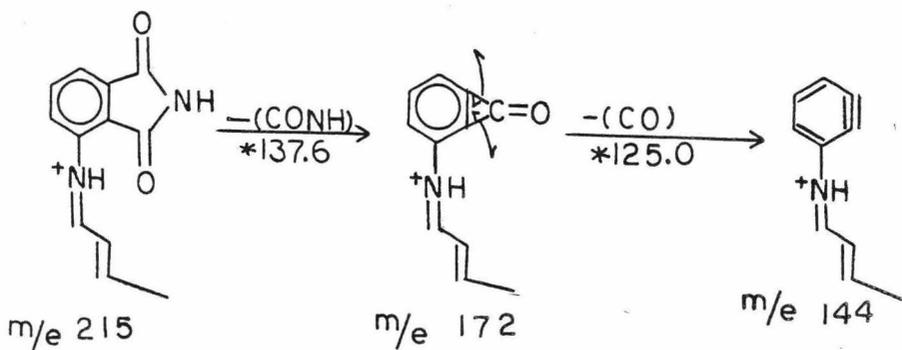
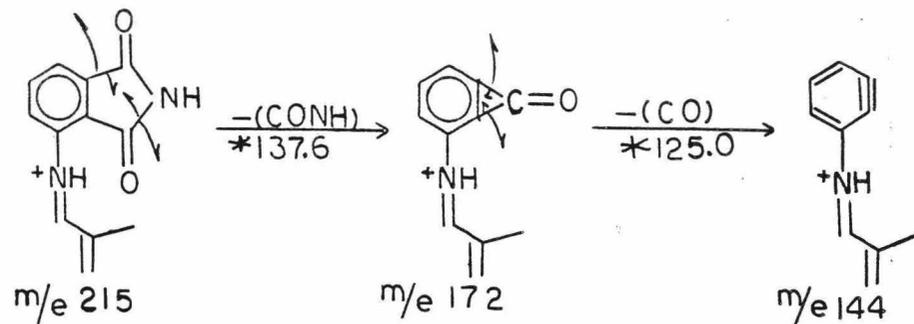
Como hemos visto anteriormente, cuando tenemos un metilo en posiciones 2,3 ó 4 en el N-CICLOHEXILO que se encuentra en el grupo amino, se verifican los rompimientos α_1 y α_2 , dando dos fragmentos bastante importantes, de los cuales uno de ellos es el pico base dependiendo de la posición del metilo en el N-CICLOHEXILO.

A partir de estos dos fragmentos por pérdida del N'-CICLOALQUILO de la ftalimida y transposición de un radical hidrógeno al nitrógeno de la ftalimida se obtienen los fragmentos de m/e 215 y m/e 201, (esquema No.20):



Formación de los fragmentos de m/e 172 y m/e 144:

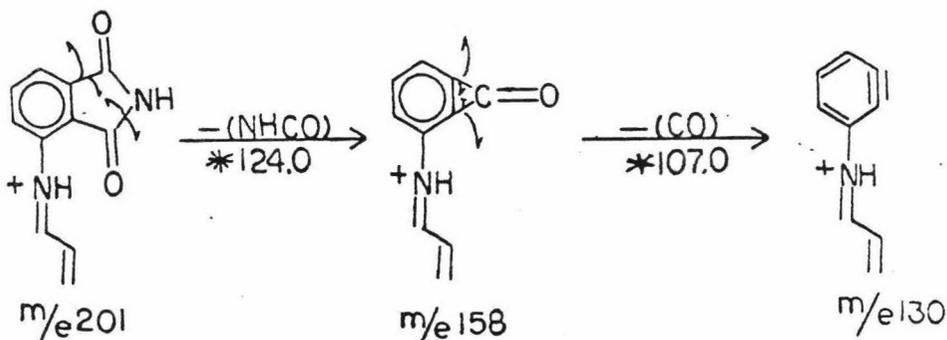
La formación del fragmento de m/e 172 se verifica por pérdida de NHCO a partir del fragmento de m/e 215; y una pérdida subsecuente de CO a partir del fragmento de m/e 172 da lugar a la formación del pico de m/e 144 en una forma análoga mencionada con anterioridad en los esquemas generales de fragmentación para los grupos I y II, a partir del mecanismo de fragmentación sig; (esquema No.21):



ESQUEMA No. 21

Formación de los fragmentos de m/e 158 y m/e 130:-

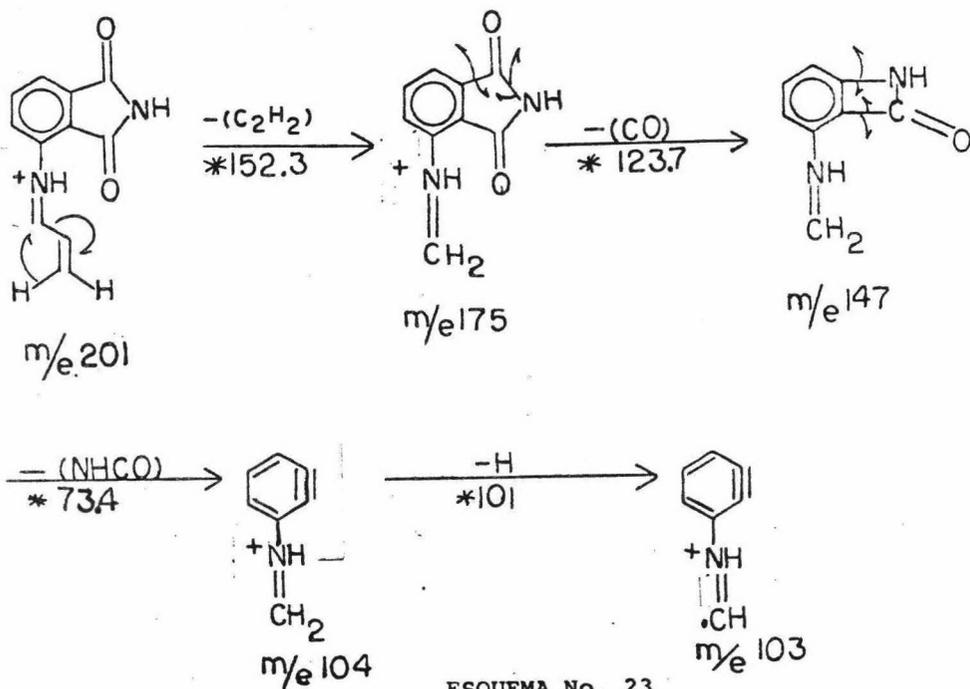
Estos fragmentos se vuelven a originar de la misma forma en que se originan de los compuestos de los grupos I y II; a partir del fragmento de m/e 201 por pérdida de NHCO se origina el fragmento de m/e 158 y una pérdida subsecuente de CO origina el fragmento de m/e 130; de acuerdo con el siguiente mecanismo de fragmentación; (esquema No.22):



ESQUEMA No. 22

Formación de los fragmentos de m/e 175; m/e 147; m/e 104 y m/e 103.

En forma análoga a como se originan de los compuestos de los grupos I y II, del fragmento de m/e 201 se tiene una pérdida de acetileno como molécula neutra, dando lugar al fragmento de m/e 175, el cual por pérdidas sucesivas de CO y NHC=O--nos da los fragmentos de m/e 147 y m/e 104; el fragmento de m/e 103, se origina por la pérdida de un radical hidrógeno del fragmento de m/e 104; siguiendo los mecanismos siguientes; (esquema No.23)

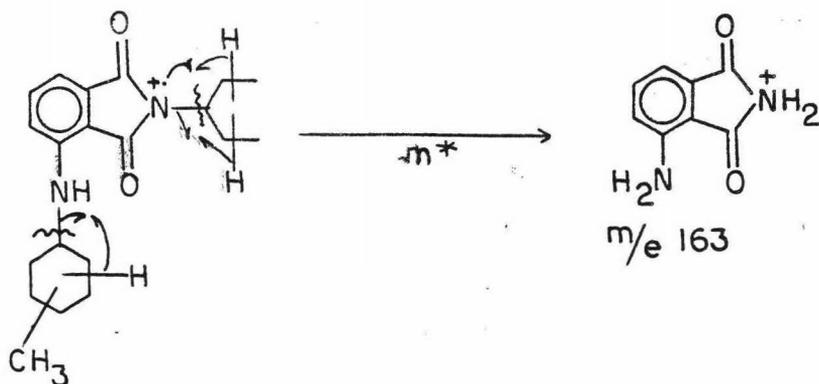


ESQUEMA No. 23

Formación del fragmento de m/e 163

Dicho fragmento de m/e 163 se forma del ión molecular en forma similar como en los grupos I y II.

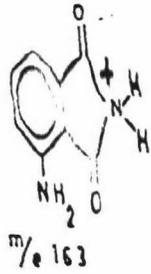
A partir del ión molecular se tienen las pérdidas de los grupos cicloalquilos con transposición de un hidrógeno del cicloalquilo al grupo 3-AMINO y dos hidrógenos de N'-cicloalquilo al nitrógeno de la ftalimida a través del mecanismo de fragmentación siguiente; (esquema No.24)



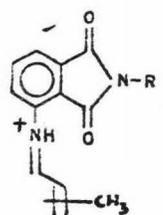
M^+ , m/e 326	_____	$m^* = 81.5$
M^+ , m/e 340	_____	$m^* = 78.4$
M^+ , m/e 354	_____	$m^* = 75.05$

ESQUEMA No. 24

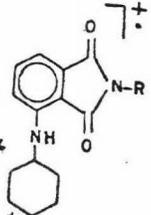
Tomando en cuenta la presencia de los mismos tipos de fragmentos para cada componente del grupo III se puede agruparlos en un esquema general de fragmentación; (esquema No.25)



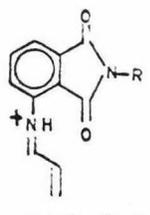
* 81.5 ; R=W
 * 78.4 ; R=X
 * 75.5 ; R=Y,Z



m/e 288 ; R=W
 m/e 297 ; R=X
 m/e 311 ; R=Y,Z



M^+ , m/e 326 ; R=W
 M^+ , m/e 340 ; R=X
 M^+ , m/e 354 ; R=Y,Z



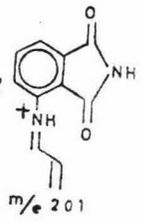
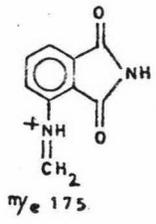
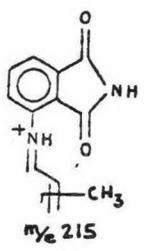
m/e 269 ; R=W
 m/e 283 ; R=X
 m/e 297 ; R=Y,Z

* 246.0 ; R=W
 * 260.0 ; R=X
 * 273.0 ; R=Y,Z

* 222.0 ; R=W
 * 235.5 ; R=X
 * 249.0 ; R=Y,Z

* 163.0 ; R=W
 * 155.9 ; R=X
 * 148.6 ; R=Y,Z

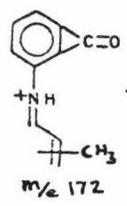
* 150.1 ; R=W
 * 144.2 ; R=X
 * 136.0 ; R=Y,Z



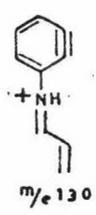
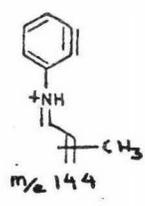
* 137.5

* 152.0

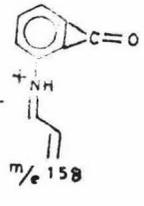
* 124.0

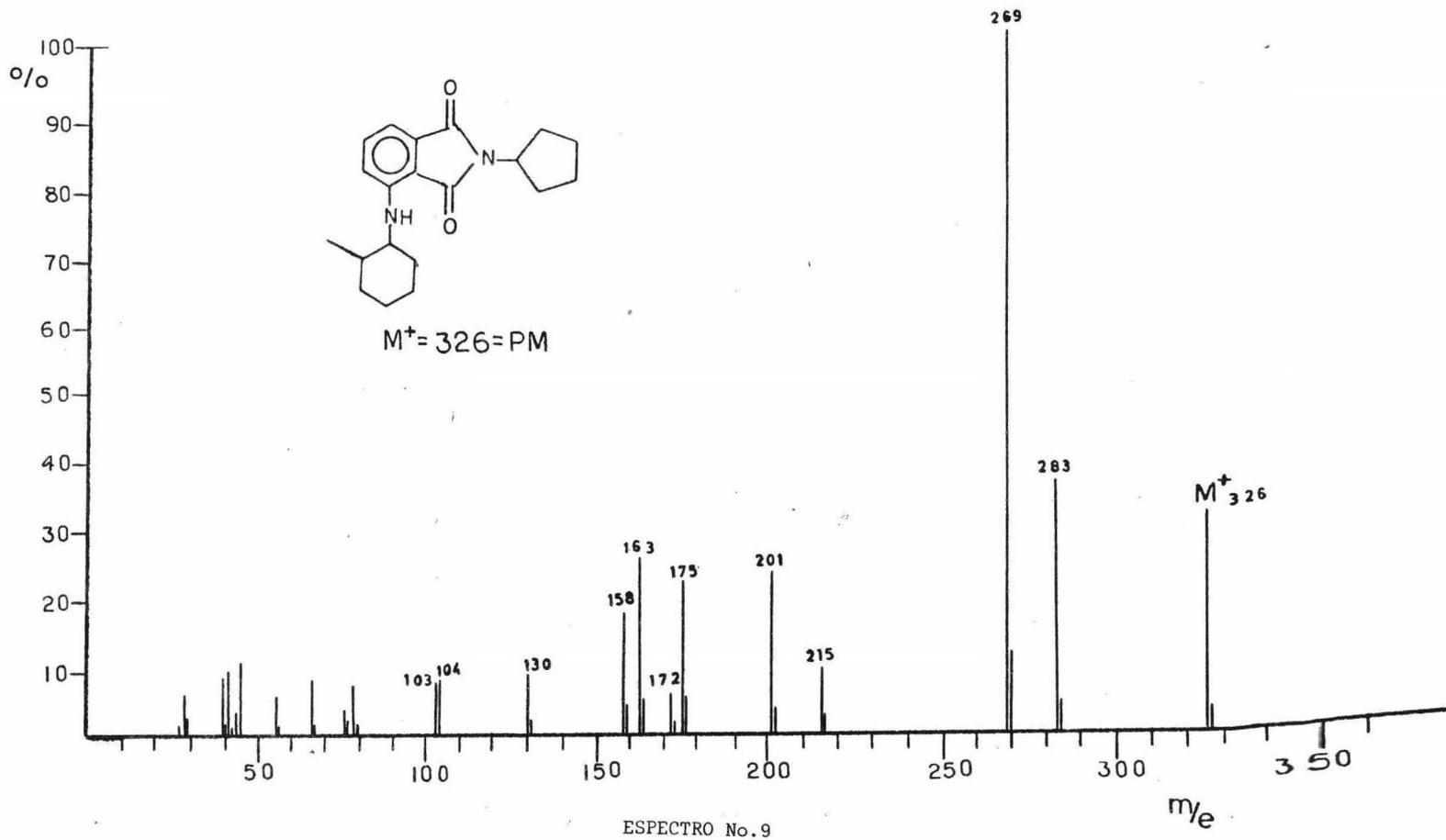


* 125



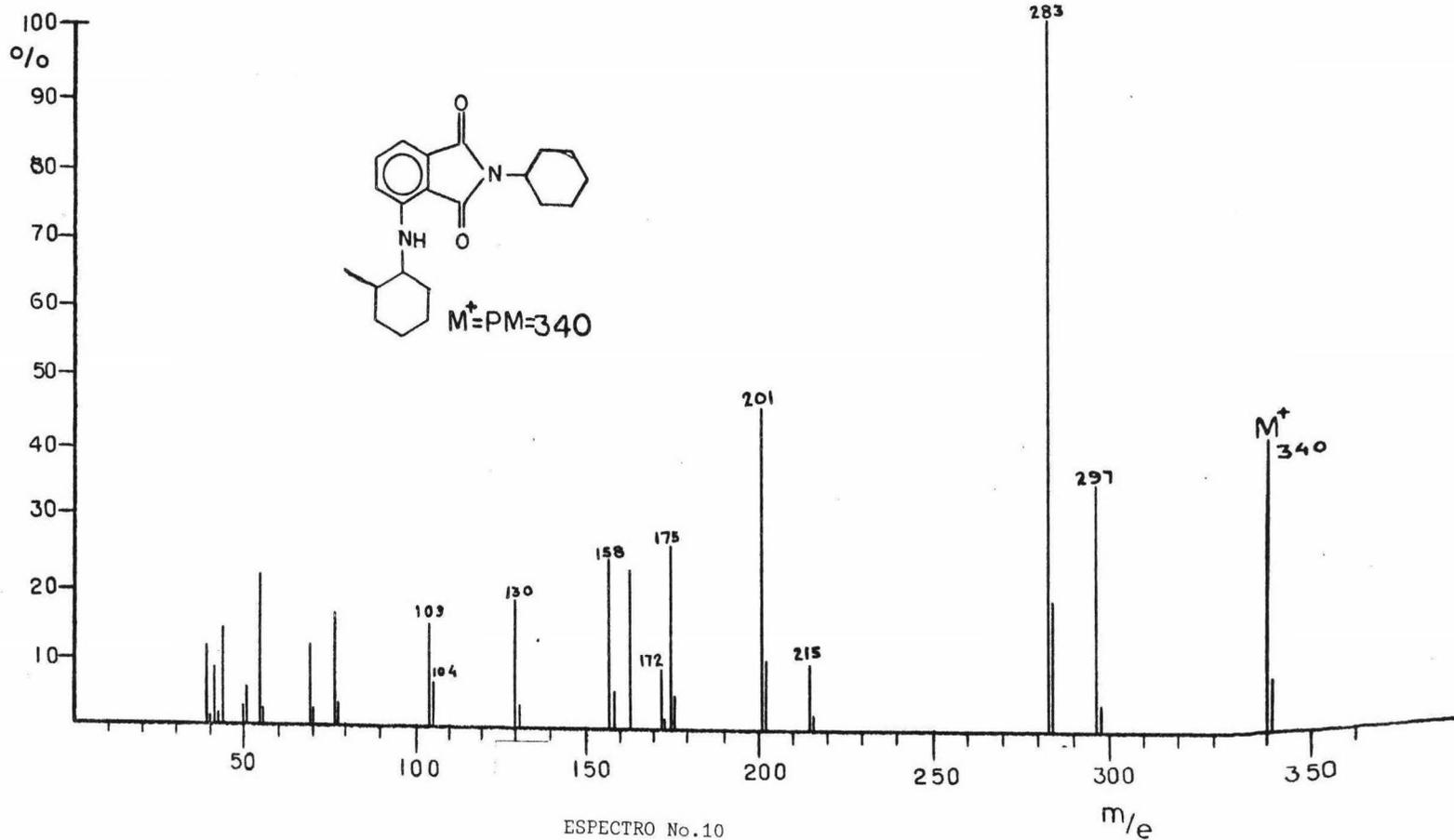
* 107.0

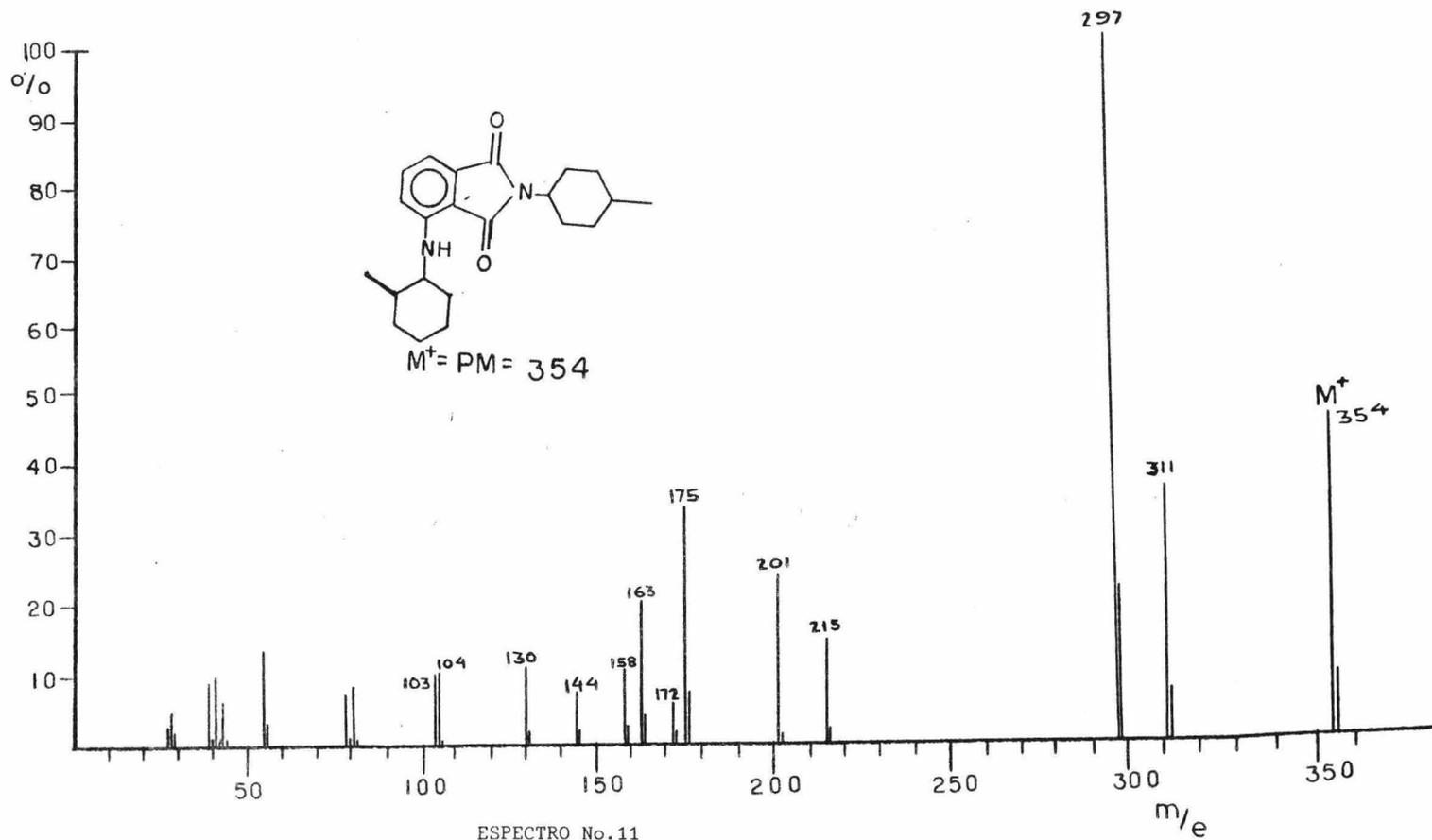


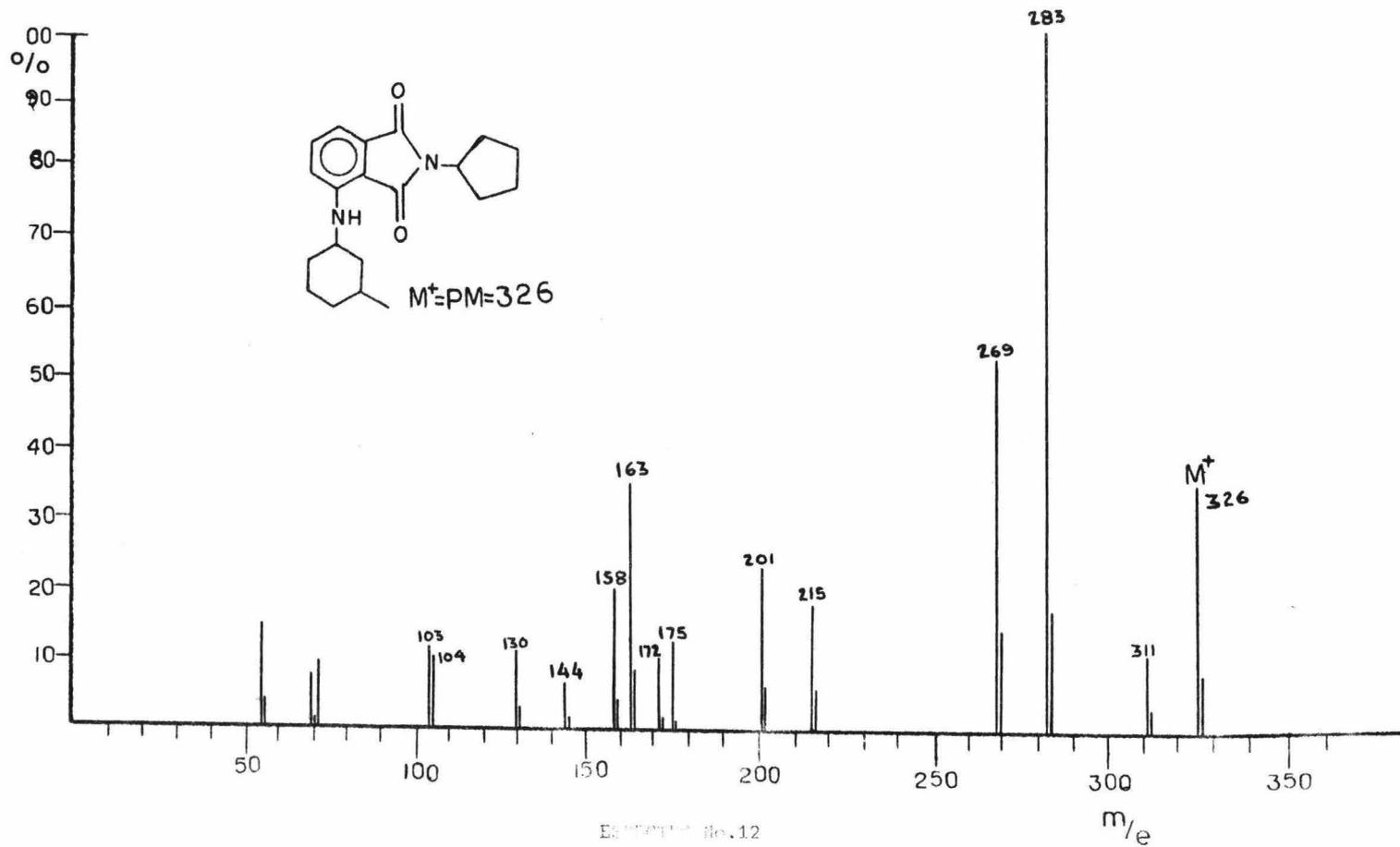


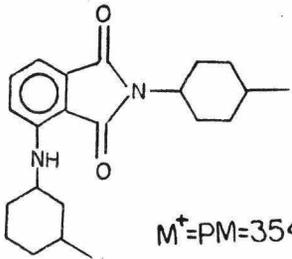
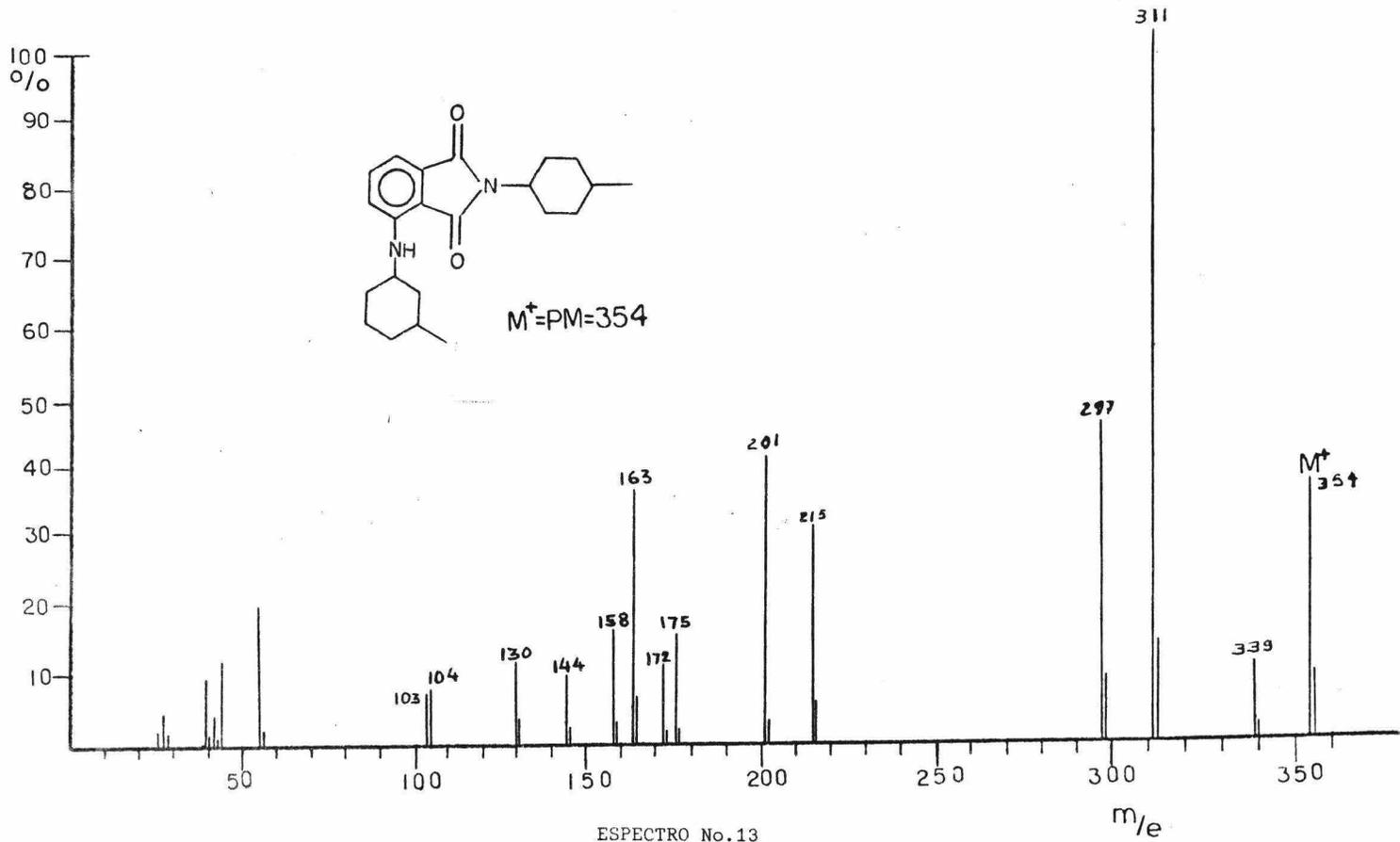
$M^+ = 326 = PM$

ESPECTRO No.9

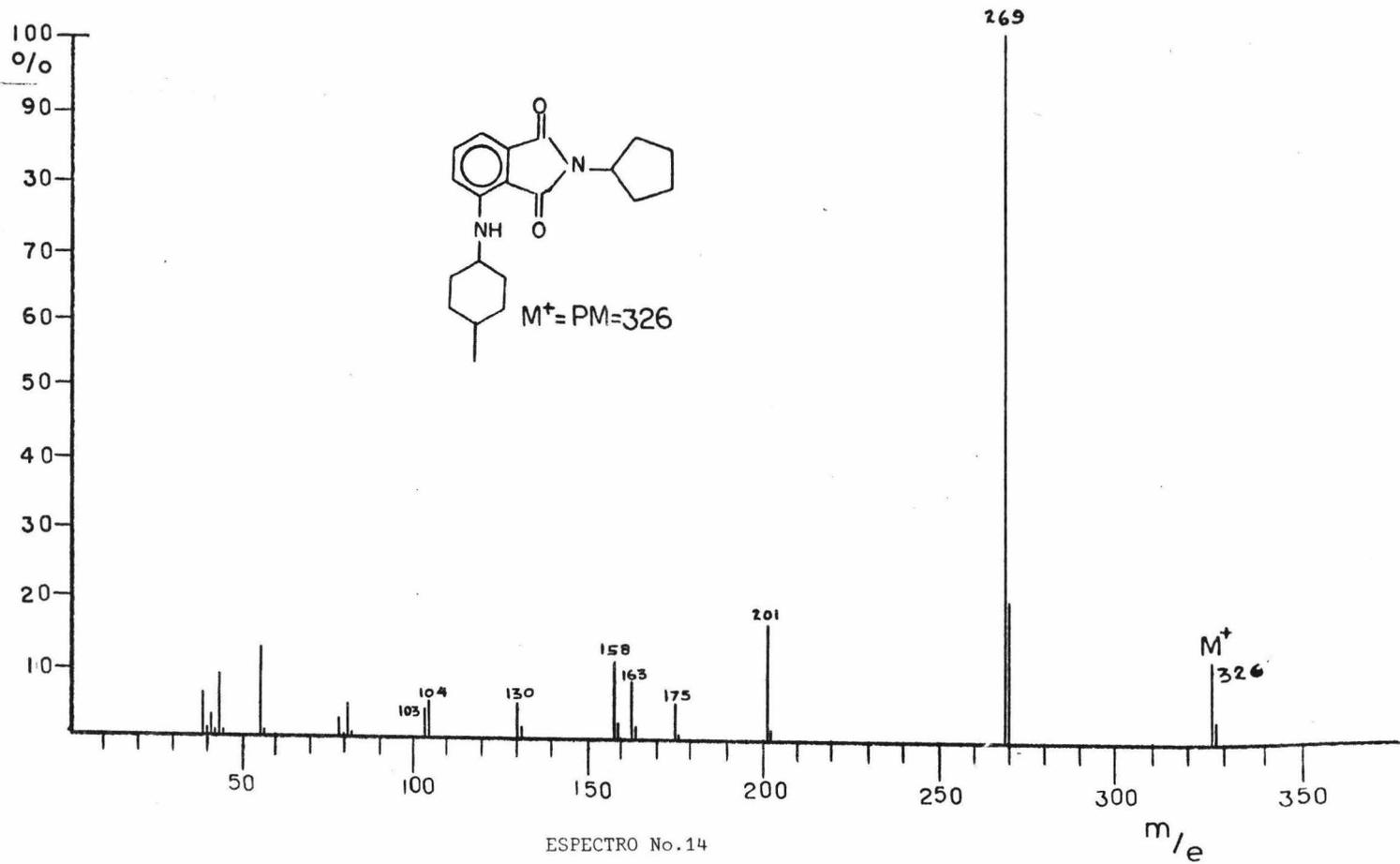


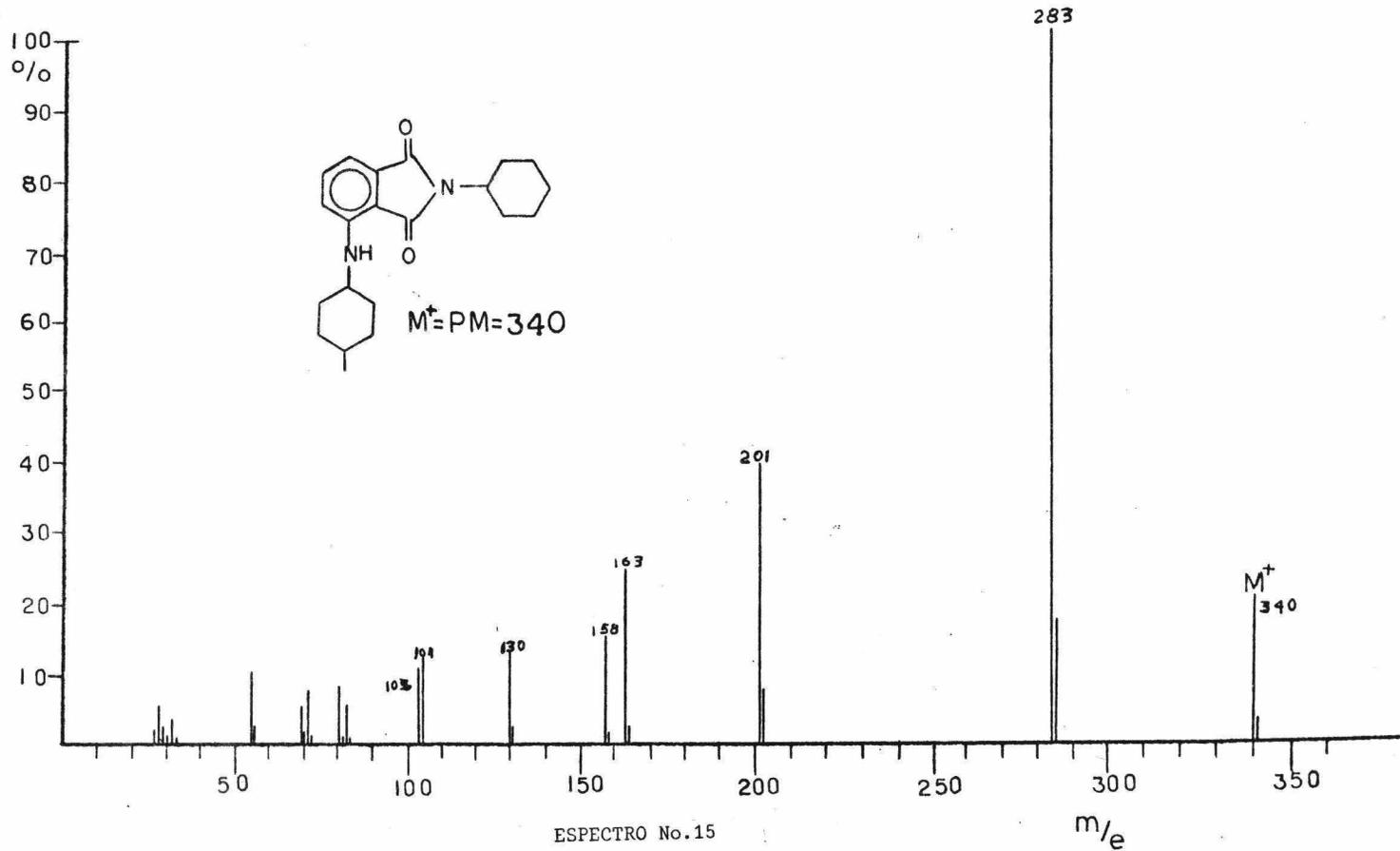


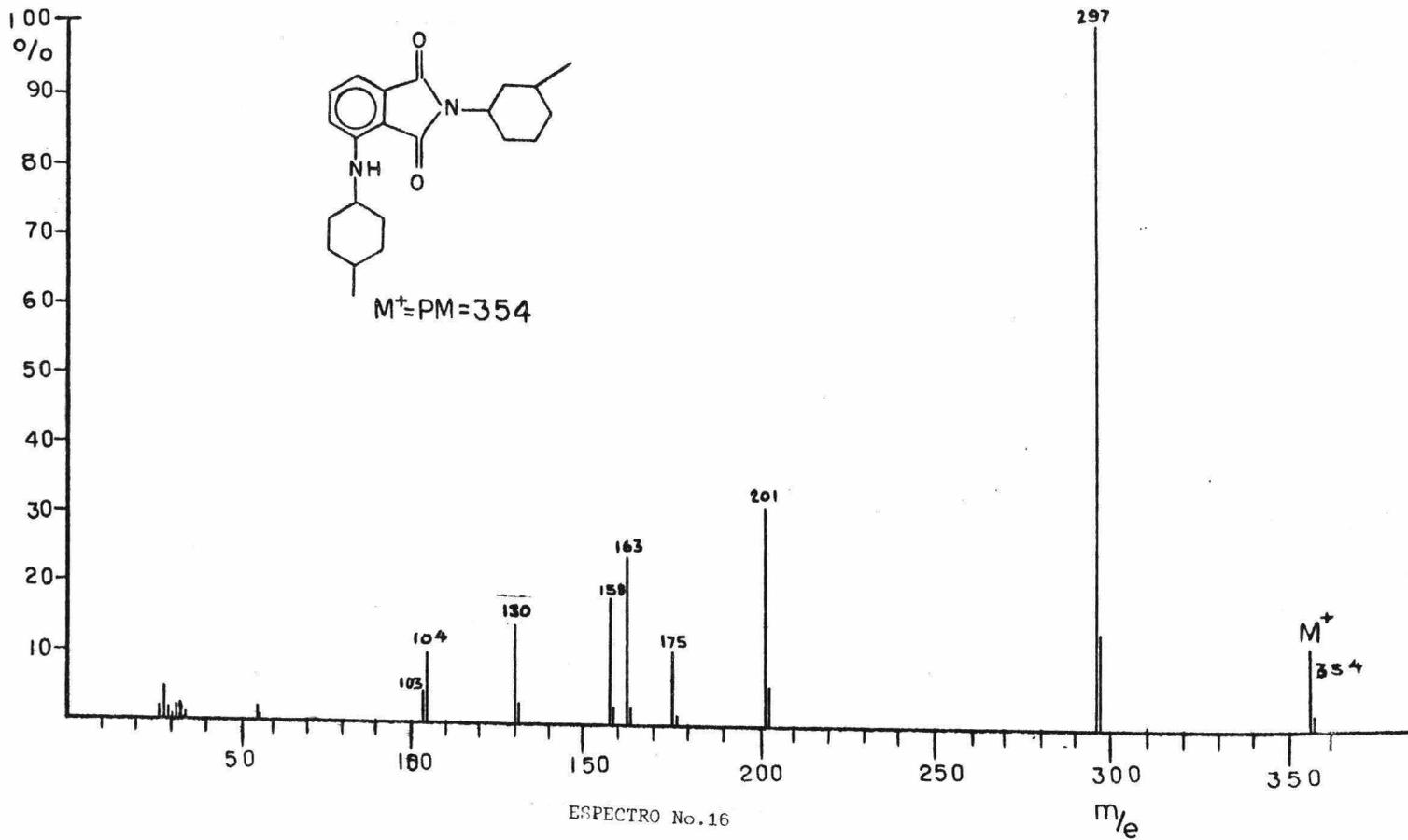


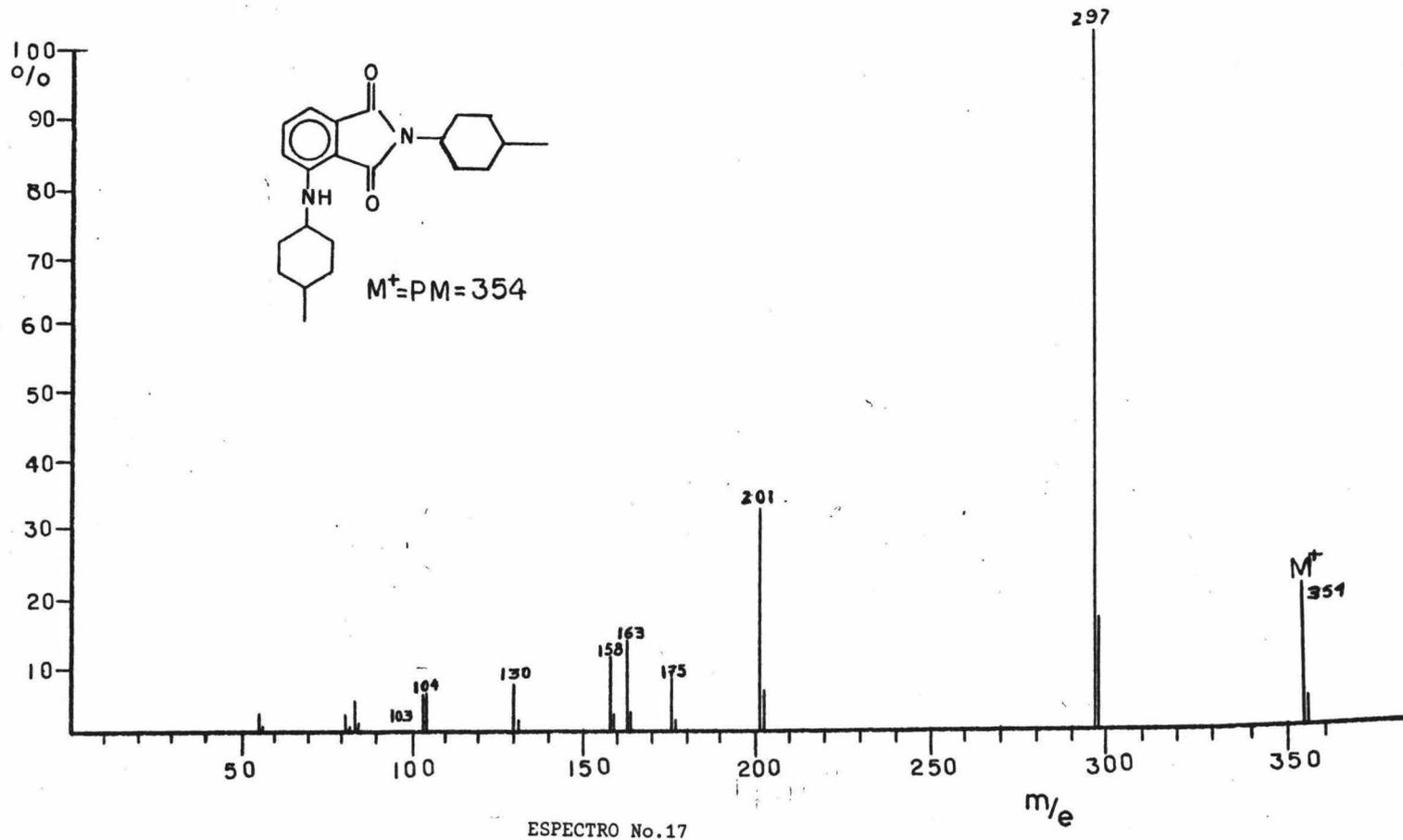


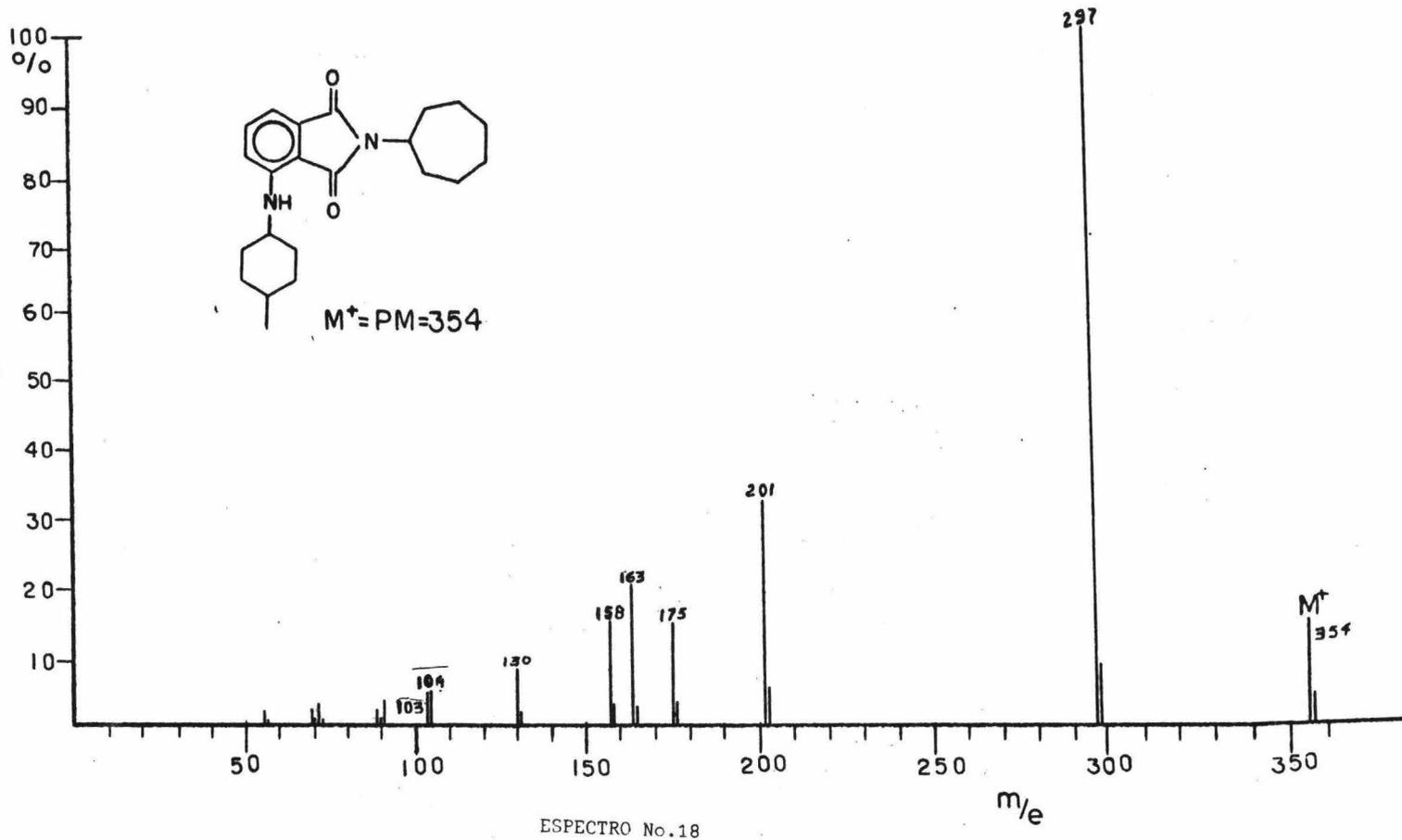
ESPECTRO No.13







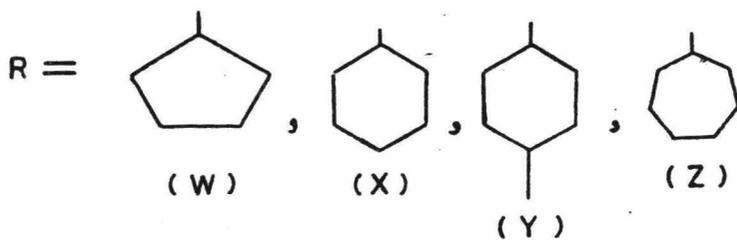
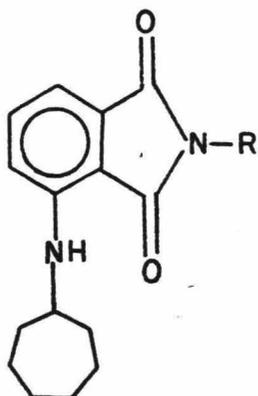




Por análisis de los espectros de los compuestos de este grupo III (espectros 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18) se observa un aumento en la abundancia relativa de los iones moleculares a medida que va aumentando el tamaño del anillo del - - - N'-sustituyente en el nitrógeno de la ftalimida.

GRUPO IV

N-CICLOHEPTIL, 3-AMINO, N'-CICLOALQUILFTALIMIDAS

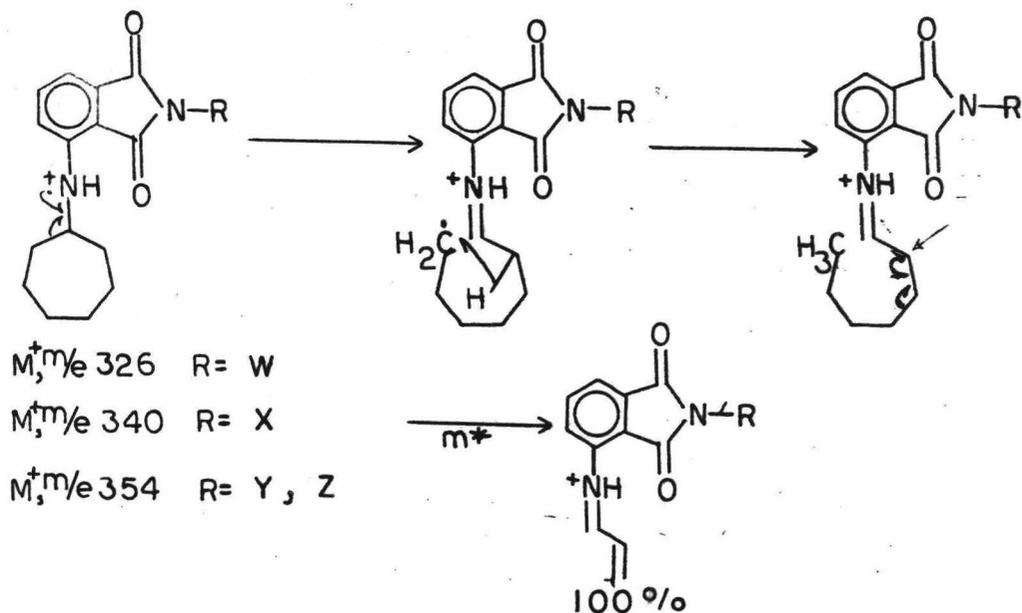


N-CICLOHEPTIL,3-AMINO,N'-CICLOALQUILFTALIMIDAS (espectros 19,20,21,22):

Discusión:

Formación del pico base:

Tiene su origen en forma análoga a como hemos visto en los grupos I,II y III--
partiendo del ión molecular por medio de un mecanismo de fragmentación que se
origina por un rompimiento α al anillo de cicloheptilo, seguido de una transfe-
rencia de un radical hidrógeno de un átomo de carbono β , con una ruptura sobre-
la ligadura C-C, γ al grupo imino formado implicando una pérdida de 57 unida--
des para dar el fragmento de m/e ($M^+ - 57$), (esquema No.26):



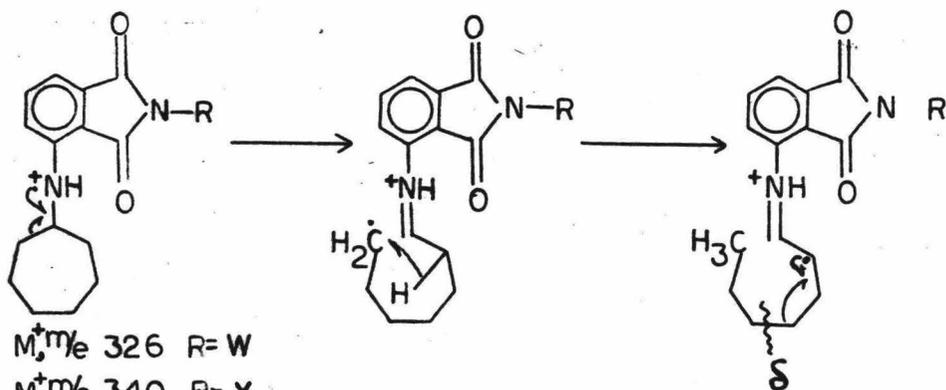
m/e 269 R= W ; _____ $m^*=221.9$
 m/e 283 R= X ; _____ $m^*=235.5$
 m/e 297 R= Y, Z ; _____ $m^*=249.0$

ESQUEMA No. 26

Formación de los fragmentos m/e ($M^+ - 43$) y m/e ($M^+ - 29$):

Ambos fragmentos tienen su origen en una forma muy similar a la formación del pico base; estos fragmentos provienen del ión molecular por una fragmentación α al anillo de cicloheptilo seguido de una transferencia de un radical hidrógeno de un átomo de carbono β , de aquí se efectúan:

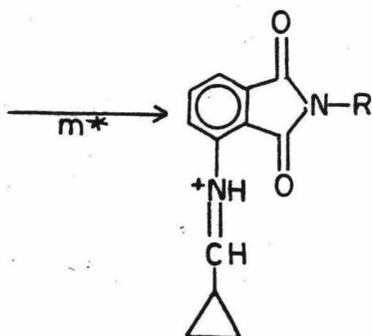
- a) una ruptura δ , perdiéndose un radical propilo e inmediata ciclización del fragmento imino-cationico para dar el fragmento de m/e ($M^+ - 43$), de acuerdo con el siguiente mecanismo de fragmentación, (esquema No.27):



$M^+, m/e$ 326 R= W

$M^+, m/e$ 340 R= X

$M^+, m/e$ 354 R= Y, Z



m/e 283 R= W ;

m/e 297 R= X ;

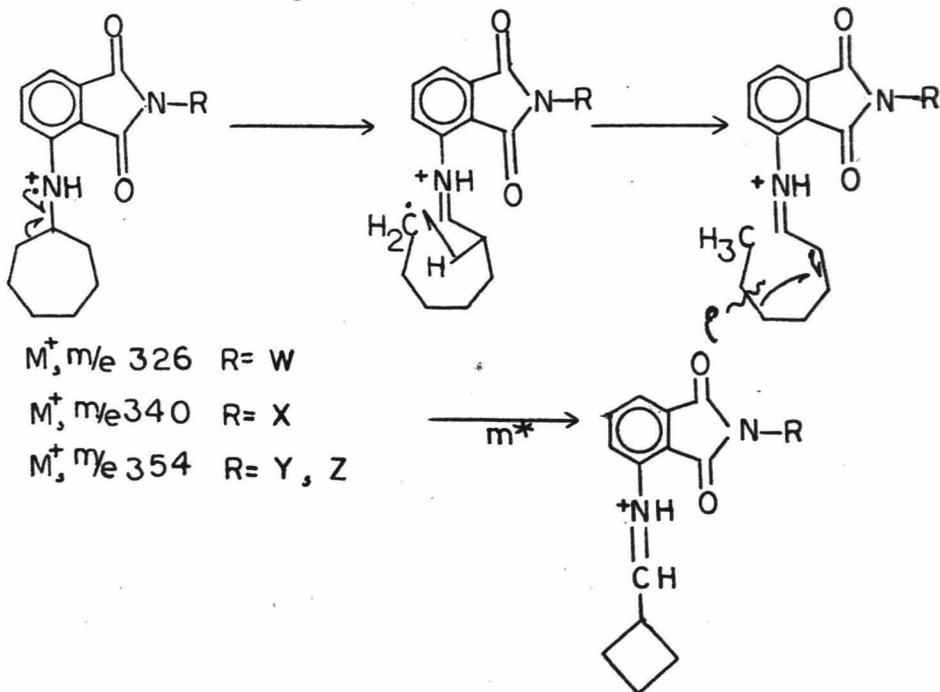
m/e 311 R= Y, Z ;

_____ $m^* = 2456$

_____ $m^* = 2593$

_____ $m^* = 2730$

b) Una ruptura ξ , perdiéndose un radical etilo, e inmediata ciclización del fragmento imino-cationico para dar el fragmento de m/e ($m^+ - 29$), como se muestra en el siguiente mecanismo de fragmentación, (esquema No.28):



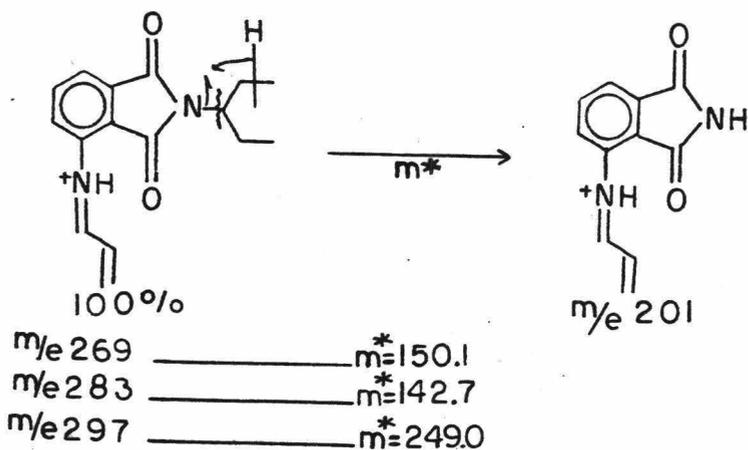
$M^+, m/e$ 326 R= W
 $M^+, m/e$ 340 R= X
 $M^+, m/e$ 354 R= Y, Z

m/e 297 R= W ; $m^* = 270.6$
 m/e 311 R= X ; $m^* = 284.4$
 m/e 325 R= Y, Z ; $m^* = 295.5$

ESQUEMA No. 28

Formación del fragmento de m/e 201:

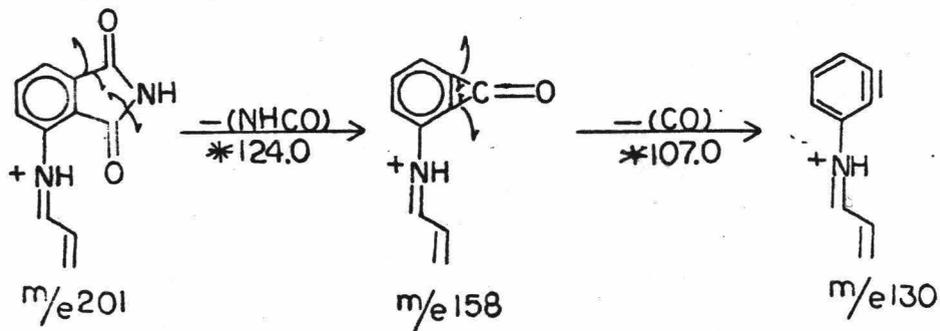
Tienen su origen en la misma forma en que se origina en los grupos I, II y III ya discutidos, en los cuales observamos que a partir del pico base hay la transposición de un radical hidrógeno del N'-cicloalquilo sustituido al nitrógeno de la ftalimida y la pérdida de dicho N'-cicloalquilo sustituido, verificándose esto de acuerdo con el siguiente mecanismo de fragmentación, (esquema No.29):



ESQUEMA No.29

Formación de los fragmentos de m/e 158 y m/e 130:

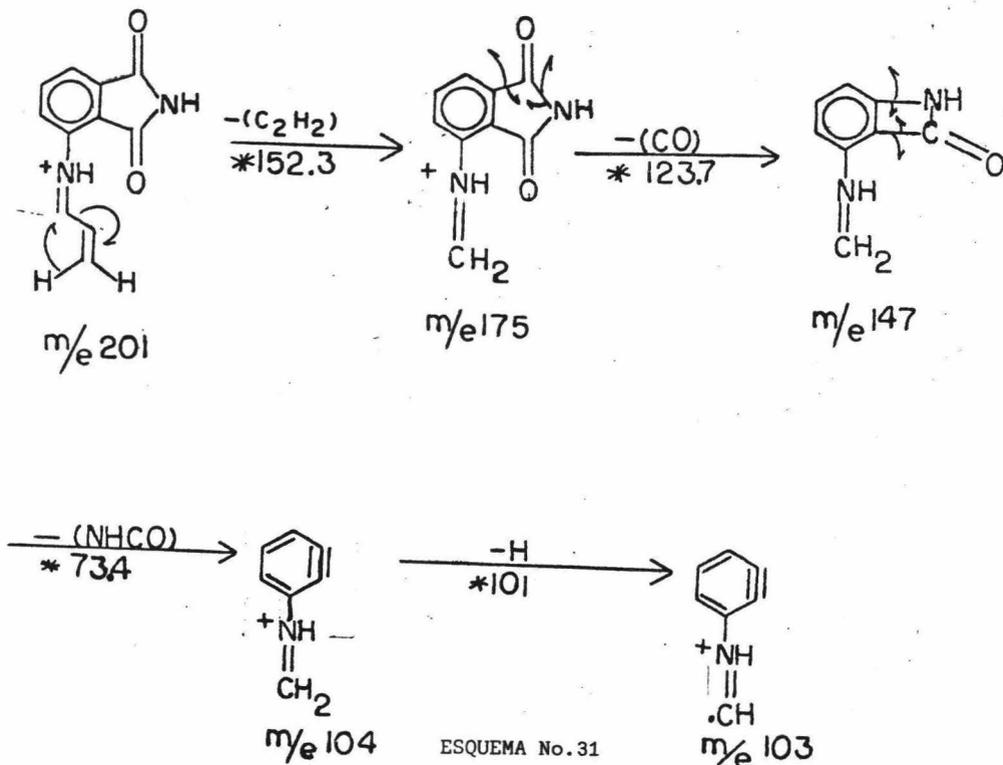
A partir del fragmento de m/e 201 se repiten las pérdidas de $NHCO$ y subsecuente de CO para dar origen a los fragmentos de m/e 158 y m/e 130 respectivamente, siendo una fragmentación que se verifica por el lado de la ftalimida, (esquema No.30):



ESQUEMA No.30

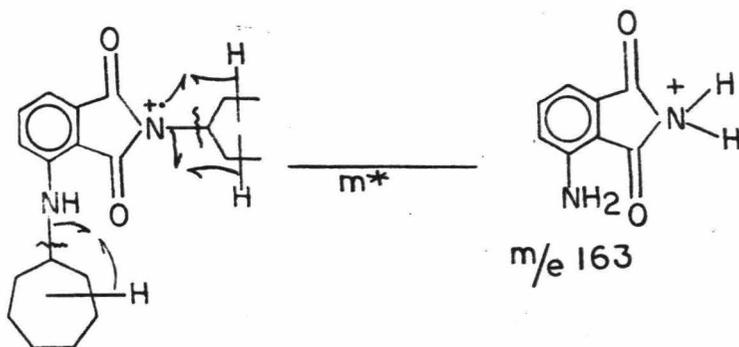
Formación de los fragmentos m/e 175, m/e 147, m/e 104, m/e 103:

Del fragmento de m/e 201 se tiene pérdida de acetileno como molécula neutra dando lugar al fragmento de m/e 175, el cual por pérdidas sucesivas de CO y--NHCO nos da los fragmentos de m/e 147 y m/e 104 respectivamente; el fragmento de m/e 103 se obtiene por pérdida de un radical hidrógeno del fragmento de --m/e 104; siguiendo todas estas fragmentaciones los mecanismos siguientes; -- (esquema No.31).



Formación del fragmento de m/e 163:

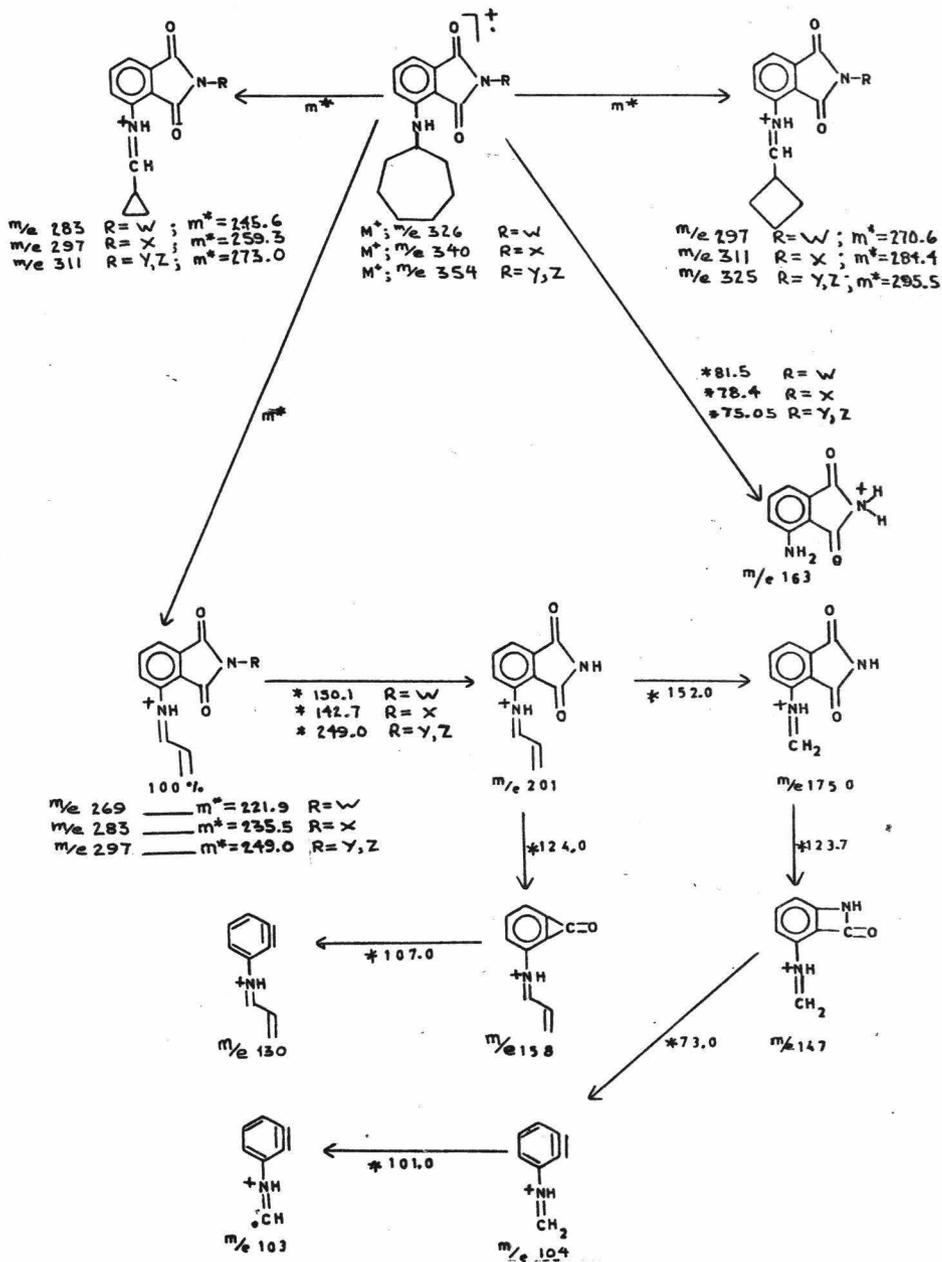
De igual manera como en los grupos I, II y III este fragmento de m/e 163 se origina del ión molecular por pérdidas de los cicloalquilo con transposición de un hidrógeno de cicloheptilo al grupo 3-AMINO y dos hidrógenos de los N'-CICLOALQUILOS al nitrógeno de la ftalimida a través del sig. mecanismo (esquema -- No.32).



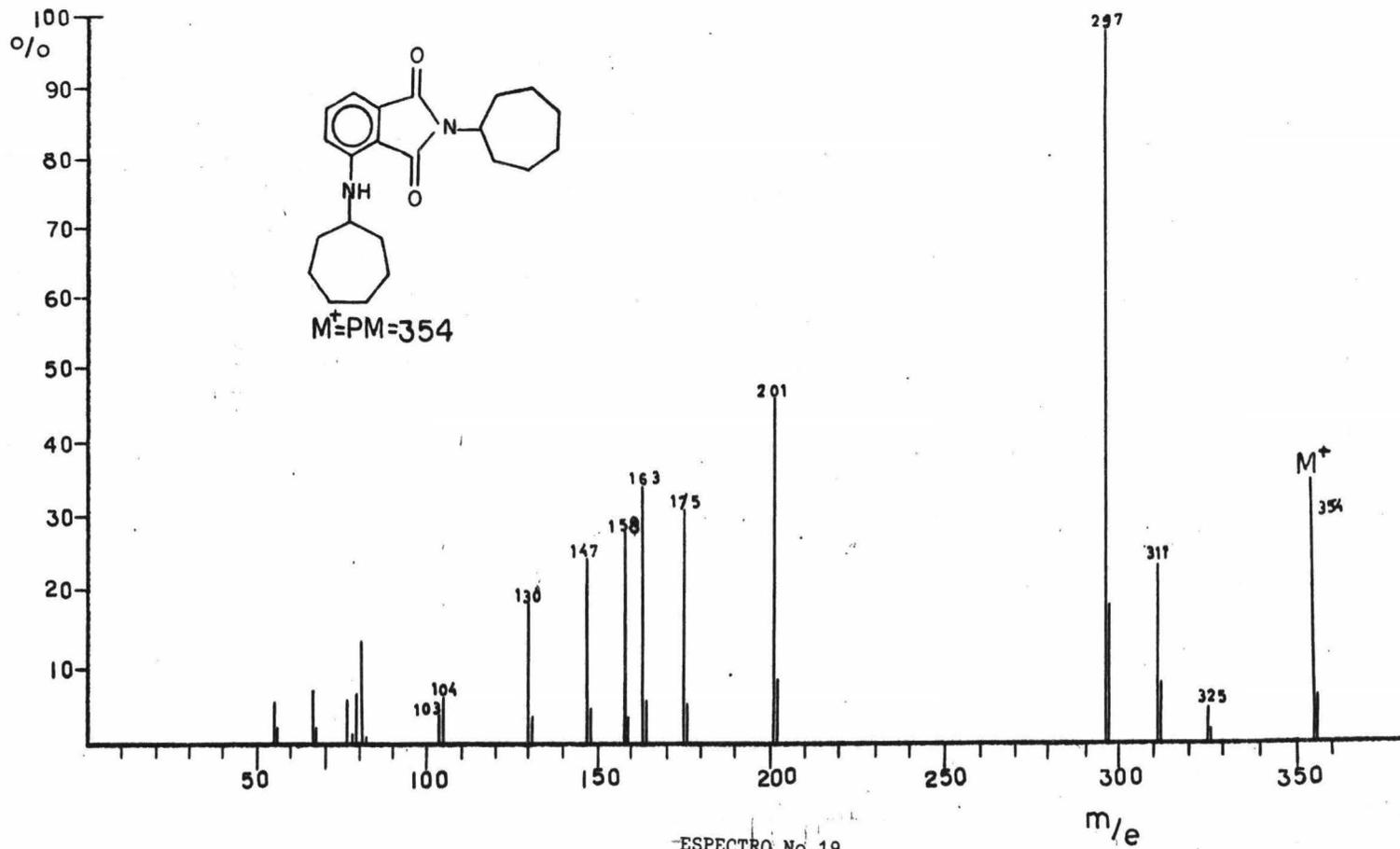
M^+ , m/e 326 _____ $m^* = 61.5$
 M^+ , m/e 340 _____ $m^* = 78.4$
 M^+ , m/e 354 _____ $m^* = 75.05$

ESQUEMA No.32

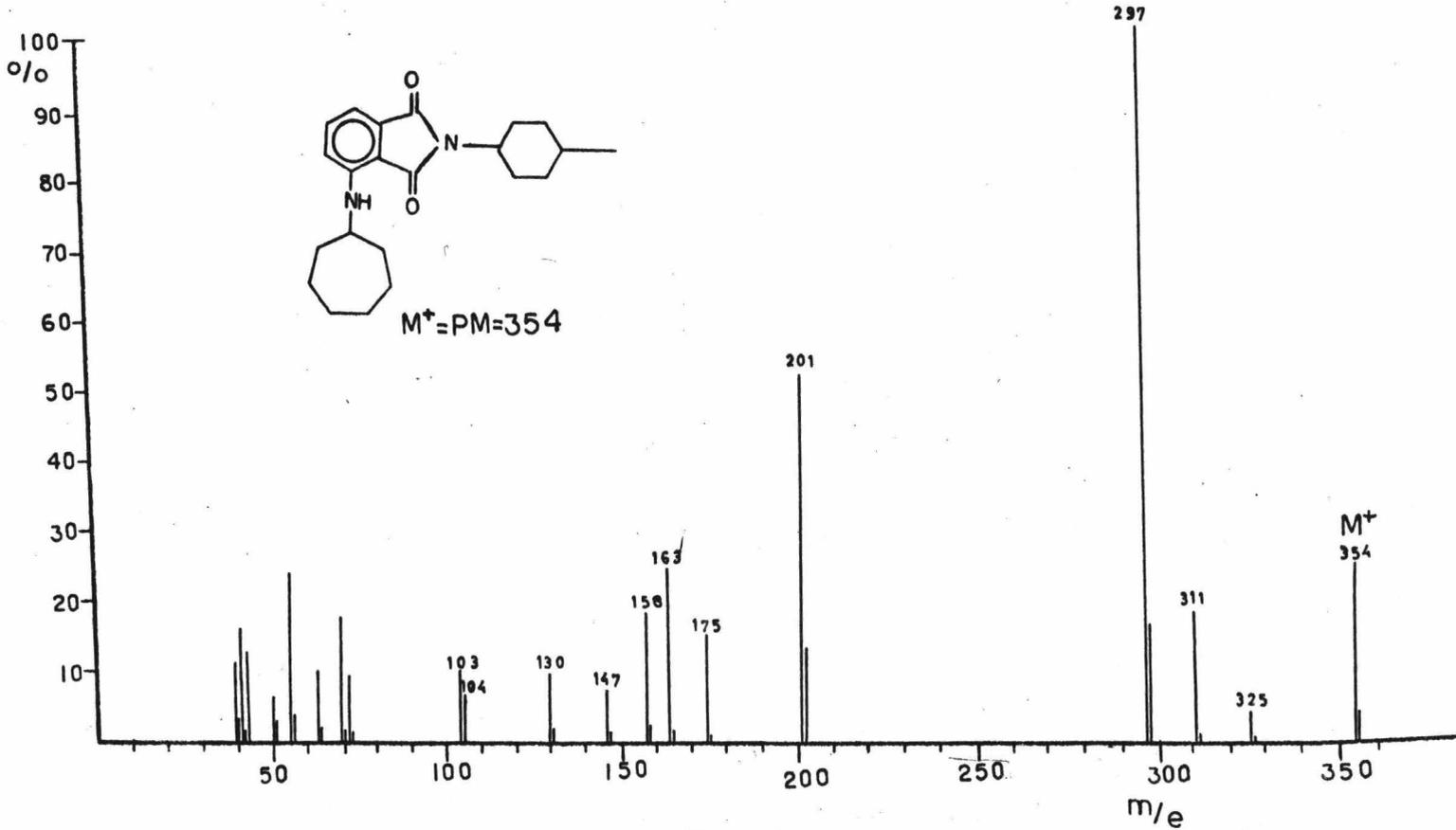
Observando la presencia de los mismos tipos de fragmentos, para cada componente del grupo IV, podemos agruparlos en el siguiente esquema general de fragmentación, (esquema No.33)



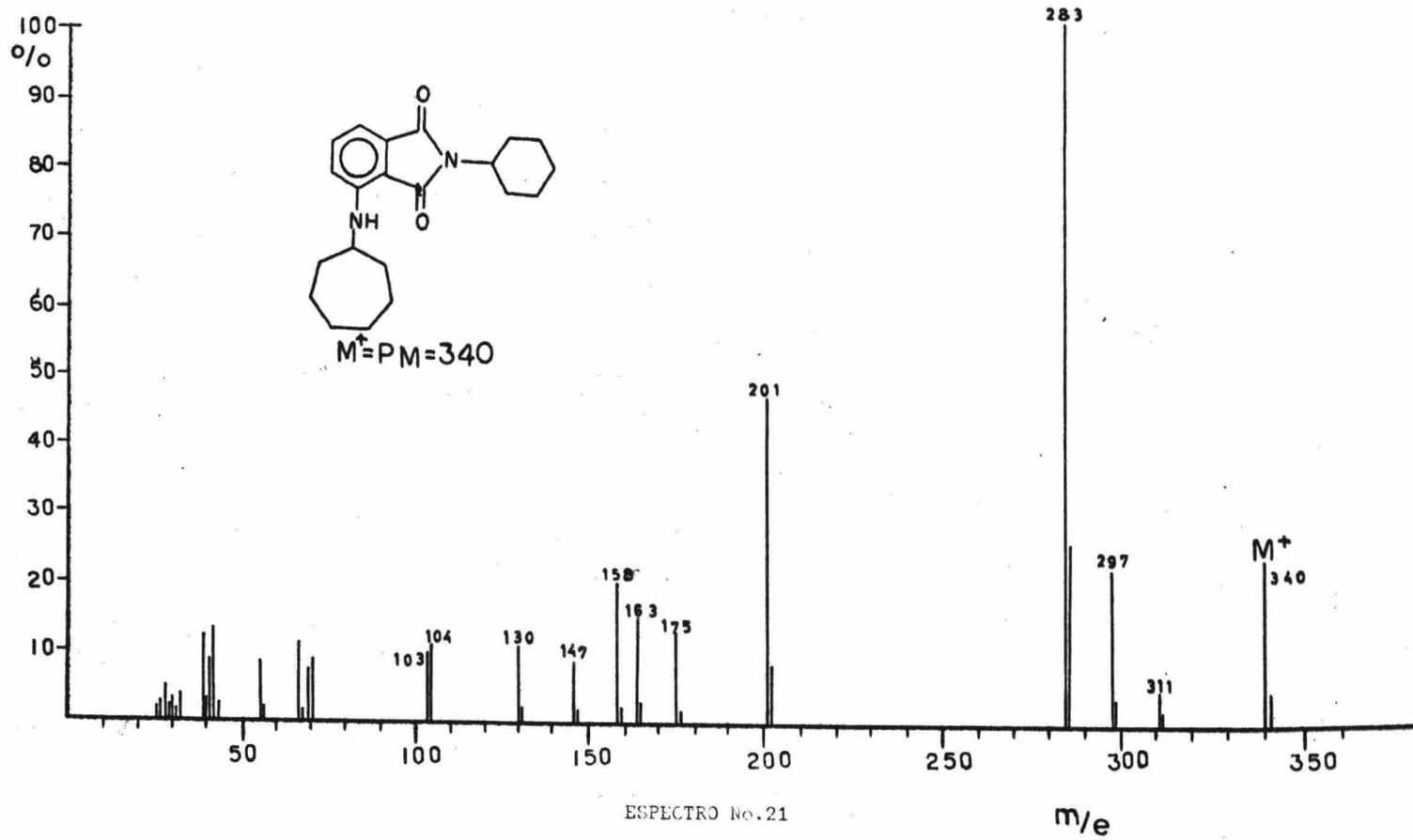
ESQUEMA No. 33



ESPECTRO No.19

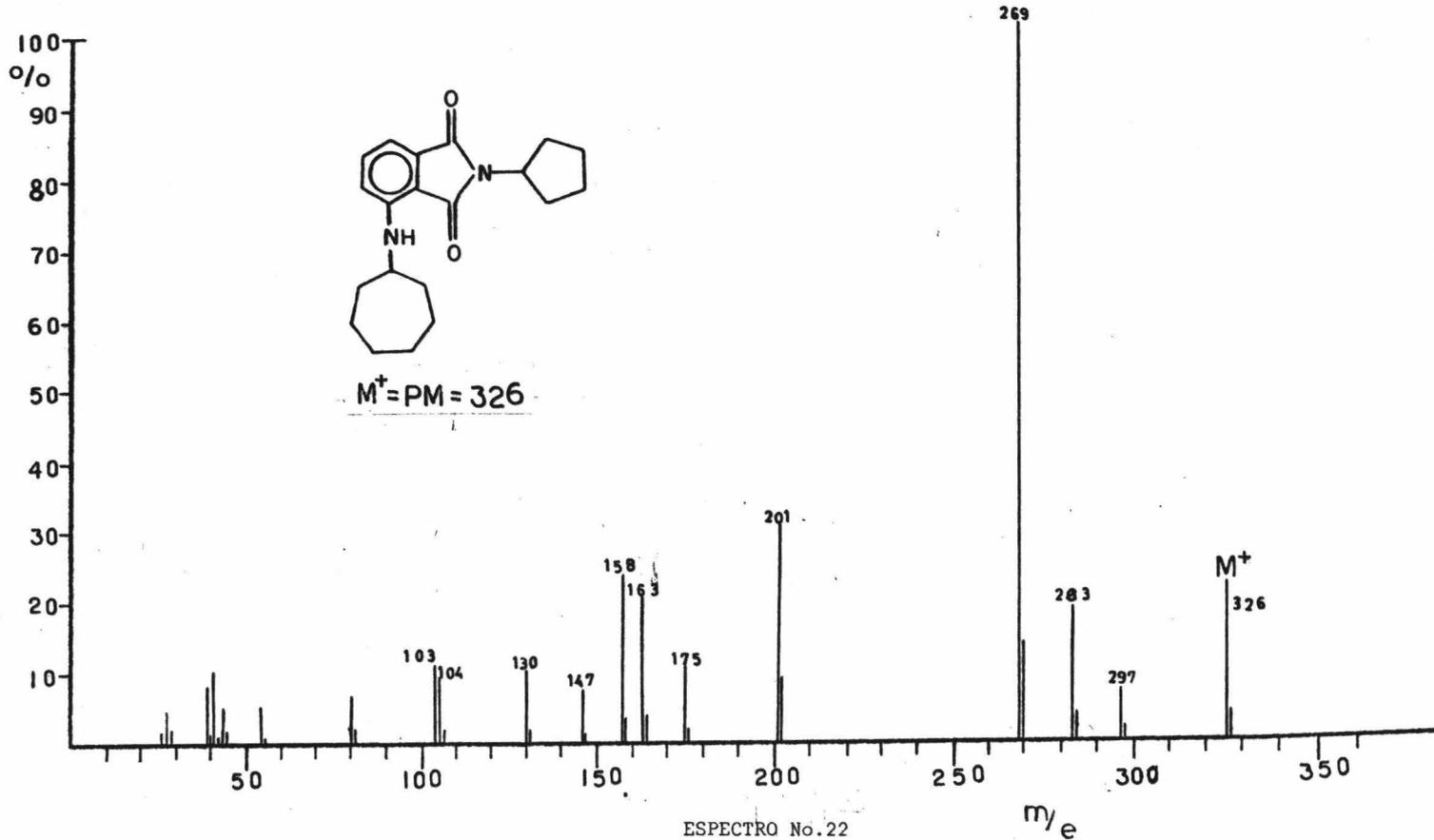


ESPECTRO No.20



ESPECTRO No. 21

m/e



ESPECTRO No. 22

Como sucedió con los grupos I,II y III al observar los compuestos de este - - grupo IV,(espectros 19,20,21,22) los iones moleculares aumentan en estabilidad y por ende en por ciento de abundancia relativa,a medida que va aumentando el tamaño del anillo N'-sustituyente en el nitrógeno de la ftalimida.

D.-CONCLUSIONES

1.- Se sintetizaron 22 nuevos compuestos orgánicos no descritos en la literatura.

2.- Se describen los mecanismos y patrones de fragmentación de estos 22 compuestos (N-CICLOALQUIL,3-AMINO,N'-CICLOALQUILFTALIMIDAS).

3.- Se establece que el pico base para los compuestos analizados se origina por un rompimiento α al anillo de cicloalquilo del grupo 3-amino, con transferencia de un radical hidrógeno del carbono β ; con una ruptura sobre la ligadura δ (C-C).

Cuando se tienen sustituyentes metilos en el ciclohexilo del grupo 3-amino, se obtienen dos iones siguiendo el mecanismo de fragmentación anteriormente dado, siendo el pico base el fragmento que lleva el metilo cuando éste se encuentra en la posición 2 y 4, y el fragmento que no contiene el metilo cuando se encuentra en la posición 3.

4.- Los iones moleculares aumentan en abundancia relativa a medida que aumenta el tamaño del anillo N'-sustituyente sobre el nitrógeno de la ftalimida,-- en cada grupo analizado.

E.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- J.J. Thompson, Rays of positive electricity (1910).
- 2.- J. Demoster, Physies Rev., 11 316 (1918).
- 3.- J.W. Aston, Phil. Mag, 39 709 (1919).
- 4.- A.O. Nier, Rev. She Instruments 11 212 (1940).
- 5.- F.W. Mc. Lafferty, Interpretarion of Mass Spectra.
1st Ed., Benjamin. New York (1966.).
- 6.- J.H. Beynon, Mass Spectrometry and its aplications to
Organic Chemestry. 1st Ed., Elsevier. Amsterdam-London-New
York-Princeton (1960).
- 7.- H. Budzikiewicz, D.H. Williams y C. Dkerassi.
Structure Elucidation of Natural Products by Mass
Spectrometry. 1st Ed., Holden-Day. San Francisco (1964).
- 8.- H. Budzikiewicz, D.H. Williams y C. Djerassi.
Interpretation of Mass Spectra of organic compounds.
1st Ed., Holden-Day San Francisco (1964).
- 9.- J. Bernal Navarro Tesis Profesional, Universidad Autónoma
de Zacatecas (1973).
- 10.- E. Cortés, R. Miranda, Estudio en la Espectrometría de masas
de N-CICLOALQUIL,3-AMINO FTALIMIDAS
(trabajo en publicación).
- 11.- A. Bowers. T.G. Harsall y E.R.H. Jones J. Chem. Soc., 2548 (1953).
- 12.- J.F. Norris, M. Watt y R. Thomas, J. Am Chem Soc., 38 1078 (1916).
- 13.- P.J. Culhane, y F.G. Wood Ward, Org. Synth., Coll., 1 408 (1947).
- 14.- B.H. Nicolet, y J.A. Bender, Org. Synth., Coll., 1 410 (1947).
- 15.- F. Walls, J. Senosiain y M. Salmon, Bol. Inst. Quim. UNAM 21 241-254 (1969)
- 16.- W.A. Noyes y P.K. Posrter, Organic Syntheses 2 75 (1922).
- 17.- H.R. Ing. y R.H.F. Manske, J. Chem. Soc., 128 1248-1351 (1926).