



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO EN ESPECTROMETRIA DE
MASAS DE N-ALQUIL OXINDOLES Y
N-ALQUIL HIDROCARBOSTIRILES

167

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 :
SAMUEL HERNANDEZ RIVERA



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.

CLAS. Tesis
ADQ. 1975
FECHA _____
PROC. MT-169



QUÍMICA

PRESIDENTE Alfredo Ortega Hernández

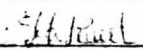
VOCAL Graciela Chávez Beltrán

SECRETARIO Eduardo Cortés Cortés

1er SUPLENTE Mauro Cruz Morales

2do. SUPLENTE Manuel Jiménez Estrada

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

Nombre completo y firma del sustentante: Samuel Hernández
Rivera 

Nombre completo y firma del asesor del tema: Eduardo Cortés
Cortés. 

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 .

A TODOS AQUELLOS QUE HAN DEPOSITADO
EN MI PERSONA SU VALIOSA Y DESINTE-
RESADA AYUDA.

CONTENIDO.

I.- INTRODUCCION.

II.- PARTE TEORICA.

III.- PARTE EXPERIMENTAL.

IV.- CONCLUSIONES.

V.- BIBLIOGRAFIA.

I. - INTRODUCCION.

DESARROLLO HISTORICO.

La aplicación de los avances tecnológicos, obtenidos en diversas ramas de la ciencia como la Física (Electrónica y Óptica), la Química Orgánica y la Química Inorgánica, ha hecho posible la construcción de una variedad de instrumentos que han servido como armas valiosas para la identificación de estructuras de compuestos volátiles. Uno de estos instrumentos es el espectrómetro de masas, el cual ha demostrado su utilidad en muchas ramas de la investigación científica.

El campo de la espectrometría de masas ha revelado un crecimiento extraordinario en los últimos años y constituye una de las técnicas instrumentales más modernas para la determinación¹ de pesos moleculares, abundancias isotópicas, composiciones elementales y determinación de estructuras moleculares y espaciales (estereoquímica).

El principio fundamental del espectrómetro de masas fué señalado por Wien en 1898, al ver que un haz de iones positivos podía ser deflectado usando campos eléctricos y magnéticos. En 1910 J.J. Thomson² creó el primer espectrógrafo de masas de tipo parabólico, empleando un canal analizador de rayos de luz, en donde midió relaciones de masa a carga del electrón.

En 1918 Dempster³ y en 1919 Aston⁴ trabajando en forma independiente diseñaron espectrómetros de masas con campos magnéticos que deflectaban el haz de iones 180°, en los cuales midieron con muy alta precisión masas atómicas.

En 1940 Nier⁵ introdujo un nuevo tipo de espectrómetros de masas con un campo magnético que deflectaba los iones en 60° y son los que con modificaciones se usan actualmente.

LA ESPECTROMETRIA DE MASAS.

PRINCIPIOS BASICOS. La espectrometría de masas, es una técnica que se fundamenta⁶ en la ionización por bombardeo electrónico de compuestos orgánicos y organometálicos (previamente gasificados), con un haz de electrones producido por un filamento incandescente de renio o tungsteno, cuya energía es de 70-75 e.v. (energía suficiente para ionizar cualquier sustancia orgánica), resultando así fragmentos positivos, negativos y neutros.

Los fragmentos cargados positivamente, se aceleran por medio de voltajes repulsivos de 1 a 4 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 sufren una desviación; los de menor masa son los que tienen menor momentum y por lo tanto son desviados en menor grado, resultando así un abanico de fragmentos positivos; cada uno de los fragmentos que forman un determinado haz del abanico son 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 ranura 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 grafi-

cador , dándonos el espectro de masas, en el cual el tamaño de cada pico es una medida relativa del número de iones existentes en cada haz.

USOS.

Entre las aplicaciones modernas de importancia que tienen los espectrómetros de masas se hallan: la determinación de la composición del suelo lunar , la determinación indirecta de la edad de diferentes muestras extraídas de excavaciones arqueológicas, lo cual se hace observando el decaimiento radioactivo de algunos elementos hasta Ar.⁴⁰

También se han determinado los elementos constituyentes de algunos aerolitos y se han usado para identificar cualitativamente los componentes de las mezclas de hidrocarburos que se obtienen del petróleo.

Otros usos son los que consisten en hacer estudios estereoquímicos de moléculas orgánicas y organometálicas y en la determinación de calores de formación de algunos compuestos a partir de las energías de enlace.

II.- PARTE TEORICA.

Ha sido ya bien establecido, que en moléculas que contienen un heteroátomo, al ser expuestas al impacto electrónico, se expelen uno de los electrones libres del heteroátomo, quedando cargado como radical iónico⁷. Además, se ha demostrado que la mayoría de las fragmentaciones en espectrometría de masas, se originan por la posición de la carga o sitio radical dentro de la molécula, y que el tipo de fragmentación puede ser explicado en términos de movimientos electrónicos hacia tales sitios.

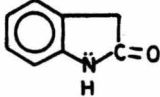
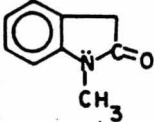
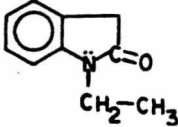
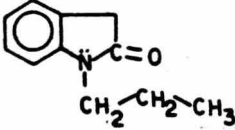
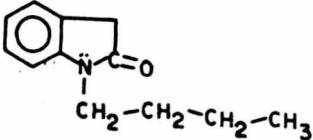
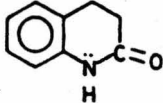
La pérdida de fragmentos neutros (CO, HCN por ejemplo) a partir de compuestos carbonílicos, fenoles y aminas aromáticas ha sido bien estudiada^{8,9,10}, así también se han llevado a cabo estudios en espectrometría de masas de alcaloides indólicos en forma amplia^{11,12}.

Sin embargo, la fragmentación de N-alquil Oxindoles simples no había sido discutida hasta que recientemente Powers¹³, Hodges¹⁴ e Hino¹⁵, reportaron el espectro de masas del N-metil oxindol.

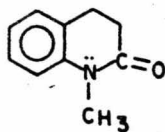
El interés por elucidar el tipo de fragmentación de N-alquil oxindoles y N-alquil hidrocarbostiriles, aún no estudiada por espectrometría de masas, dió origen a esta tesis.

Para llevar a cabo un estudio completo de los patrones y mecanismos de fragmentación de estas sustancias, se sintetizaron los compuestos de la tabla I.

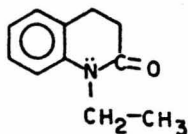
TABLA No. I.

<u>NOMBRE</u>	<u>FORMULA</u>
OXINDOL (I)	
N-METIL OXINDOL (II)	
N-ETIL OXINDOL (III)	
N-PROPIL OXINDOL (IV)	
N-BUTIL OXINDOL (V)	
HIDROCARBOSTIRIL (VI)	

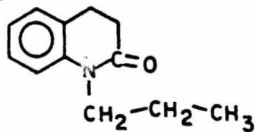
N-METIL HIDROCARBOSTIRIL (VII)



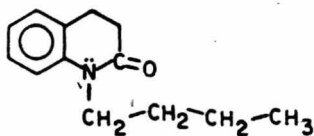
N-ETIL HIDROCARBOSTIRIL (VIII)



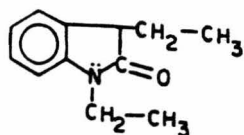
N-PROPIL HIDROCARBOSTIRIL (IX)



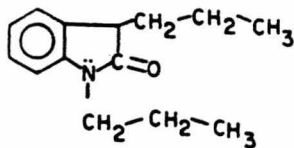
N-BUTIL HIDROCARBOSTIRIL (X)



1,3-DIETIL OXINDOL (XI)



1,3-DIPROPIL OXINDOL (XII)



III.- PARTE EXPERIMENTAL.

A).- OBTENCION DE COMPUESTOS.

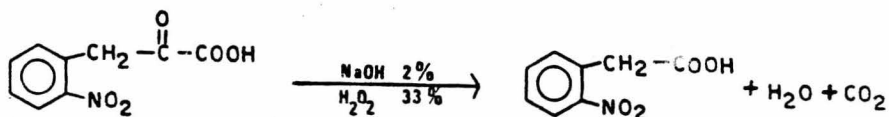
B).- DISCUSION DE ESPECTROS.

A).- OBTENCIÓN DE COMPUESTOS.

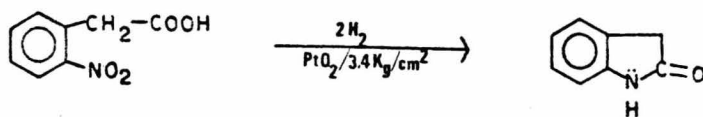
Las síntesis de los compuestos de la tabla I, así como la del ácido *o*-nitrofenilacético, se efectuaron de acuerdo con técnicas generales reportadas en la literatura (con la observación de que usando estas técnicas se sintetizaron cinco compuestos no reportados en la literatura).

Los siguientes esquemas indican las vías de síntesis de todos los compuestos:

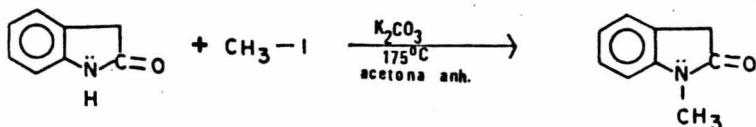
OBTENCIÓN DEL ACIDO *O*-NITROFENILACETICO.¹⁶



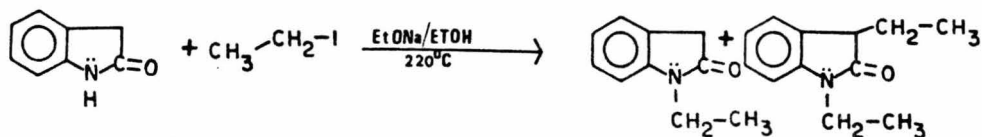
OBTENCIÓN DE OXINDOL¹⁷ (I).



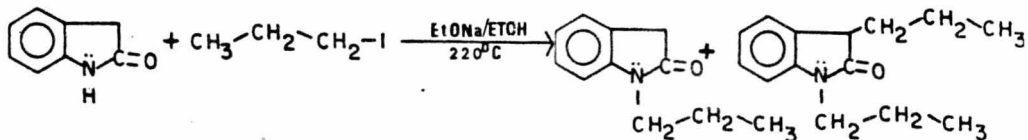
OBTENCION DE N-METIL OXINDOL¹⁵ (II).



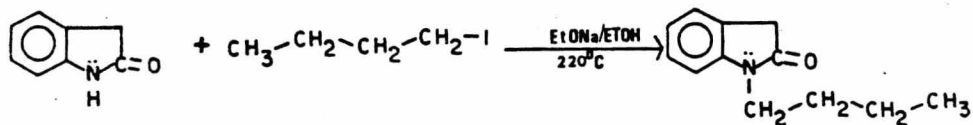
OBTENCION DE N-ETIL OXINDOL (III) Y 1,3-DIETIL OXINDOL¹⁸ (XI).



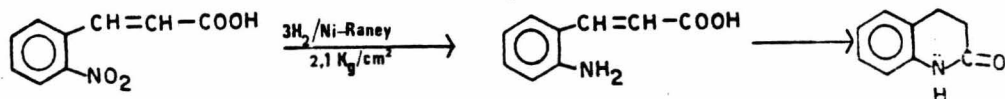
OBTENCION DE N-PROPIL OXINDOL (IV) Y DE 1,3-DIPROPIL OXINDOL¹⁸ (XII).



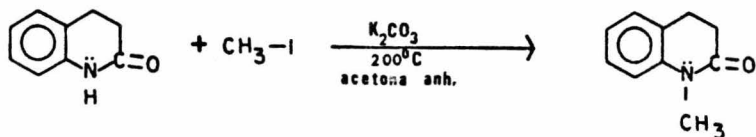
OBTENCION DE N-BUTIL OXINDOL¹⁸ (V).



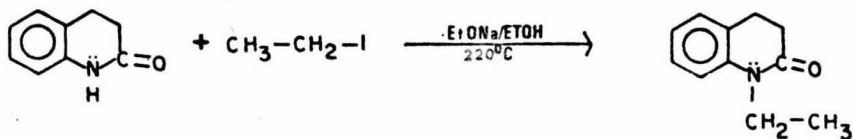
OBTENCION DE HIDROCARBOSTIRIL¹⁹ (VI).



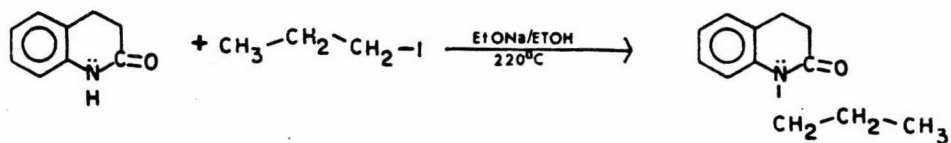
OBTENCION DE N-METIL HIDROCARBOSTIRIL¹⁵ (VII).



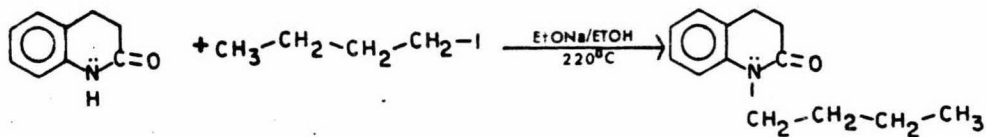
OBTENCION DE N-ETIL HIDROCARBOSTIRIL¹⁸ (VIII).



OBTENCION DE N-PROPIL HIDROCARBOSTIRIL¹⁸ (IX).



OBTENCION DE N-BUTIL HIDROCARBOSTIRIL¹⁸ (X).



B).- DISCUSION DE ESPECTROS.

La discusión de los espectros de masas correspondientes a los compuestos de la tabla I, se efectuó ordenándolos en los tres grupos siguientes:

I.- N-ALQUIL OXINDOLES

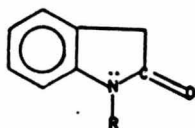
II.- N-ALQUIL HIDROCARBOSPIRILEMS.

III.- 1,3-DIALQUIL OXINDOLES.

Los grupos se formaron tomando en cuenta la similitud de las fragmentaciones de dichos compuestos.

GRUPO I.

N-ALQUIL OXINDOLES.



R= H , (V). _____ (ESPECTRO # 1).

R= -CH₃, (W) _____ (" " 2).

R= -CH₂-CH₃, (X). _____ (" " 3).

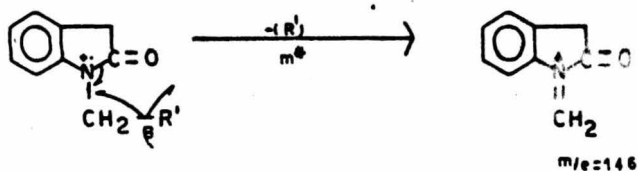
R= -CH₂-CH₂-CH₃, (Y). _____ (" " 4).

R= -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, (Z). _____ (" " 5).

DISCUSION:

ROMPIMIENTO β (RESPECTO AL NITROGENO) SOBRE LA CADENA ALQUILICA
FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 146.

A partir del ión molecular de los distintos compuestos , se obtiene el fragmento m/e 146, el cual se origina por un rompimiento β con respecto al nitrógeno , perdiéndose el resto de la cadena alquímica como radical libre , de acuerdo con el esquema siguiente: (esq. # 1).



R= (Y) M⁺, m/e 147 --- m^{*}=145.

R= (X)K⁺, m/e 161 --- m^{*}=132.4

R= (Y) M⁺, m/e 175 --- m^{*}=121.8

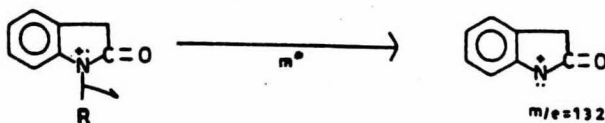
R= (Z) M⁺, m/e 189 --- m^{*}=112.8

ESQUEMA # 1.

PERDIDA DE TODA LA CADENA ALQUILICA UNIDA AL NITROGENO.

FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 132.

El fragmento m/e 132 se obtiene a partir del ión molecular de los distintos compuestos, por pérdida de toda la cadena alquímica unida al nitrógeno como vemos en el siguiente esquema (esq. # 2).



R= (V) M⁺, m/e 133 --- m^{*}=131.0

R= (W) M⁺, m/e 147 --- m^{*}=118.5

R= (X)M⁺, m/e 161 --- m^{*}=108.2

R= (Y) M⁺, m/e 175 --- m^{*}=99.5

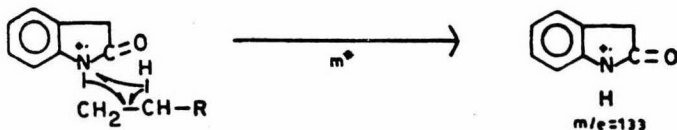
ESQUEMA # 2.

PERDIDA DE LA CADENA ALQUILICA UNIDA AL NITROGENO, CON TRANSPOSICION DE UN HIDROGENO.

FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 133.

El fragmento m/e 133, se obtiene a partir del ión molecular de los distintos compuestos, por pérdida de los grupos alquilo unidos al nitrógeno, con transposición de un hidrógeno del alquilo al nitrógeno, que se explica por el mecanismo

de fragmentación siguiente (esq. # 3).



$R=(X) H^+$, $m/e\ 161 \rightarrow m^* = 109.9$

$R=(Y) H^+$, $m/e\ 175 \rightarrow m^* = 101.1$

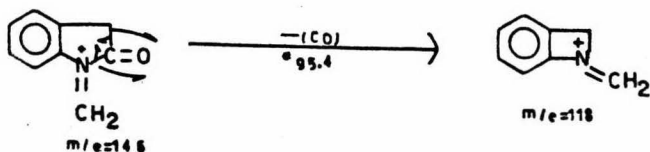
$R=(Z) H^+$, $m/e\ 189 \rightarrow m^* = 93.6$

ESQUEMA # 3.

PERDIDA DE CO.

FORMACION DEL FRAGMENTO $m/e\ 118$. (PICO BASE CUANDO $R= N, X, Z$).

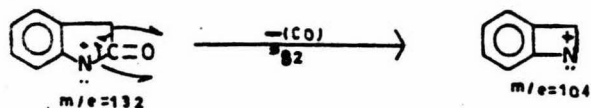
El fragmento $m/e\ 146$ (esq. #1), puede sufrir una pérdida de CO, dando lugar al fragmento $m/e\ 118$, por el siguiente mecanismo de fragmentación (esq. # 4).



ESQUEMA # 4.

PERDIDA DE CO A PARTIR DEL FRAGMENTO $m/e\ 132$.

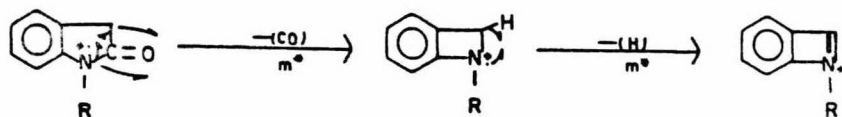
El fragmento $m/e\ 132$ (esq. # 2), puede sufrir la pérdida de CO, dando lugar al fragmento de $m/e\ 104$, que se explica por el siguiente mecanismo de fragmentación (esq. # 5).



ESQUEMA # 5.

PERDIDA DE CO A PARTIR DEL ION MOLECULAR.

A partir del ión molecular se pierde CO, dando lugar a la formación de un radical iónico de cuatro miembros. Este fragmento sufre la pérdida subsecuente de un radical hidrógeno adyacente al nitrógeno, que se explica por los mecanismos de fragmentación siguientes (esq. # 6).



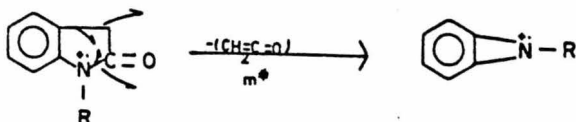
R= (V) M^+ , m/e 133	(V) m/e 105, $m^* = 82.9$	(V) m/e 104, $m^* = 100$
R= (W) M^+ , m/e 147	(W) m/e 119, $m^* = 96.3$	(W) m/e 118, $m^* = 117$
R= (X) M^+ , m/e 161	(X) m/e 133, $m^* = 109.9$	(X) m/e 132, $m^* = 131$

ESQUEMA # 6.

PERDIDA DE CETENO. ($CH_2=C=O$).

PERDIDA A PARTIR DEL ION MOLECULAR. ($M^+-CH_2=C=O$).

El ión molecular de los siguientes compuestos, sufre la pérdida de ceteno, dando lugar al ión de m/e ($M^+-CH_2=C=O$), que se explica por el mecanismo de fragmentación siguiente: (esq. # 7).



R= (X) M⁺, m/e=161

R= (X), m/e 119--m^{*} = 87.9

R= (Y) M⁺, m/e= 175

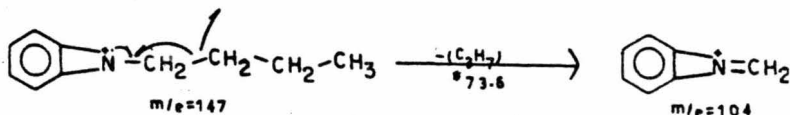
R= (Y), m/e 133--m^{*} =101.1

R= (Z) M⁺, m/e= 189

R= (Z), m/e 147--m^{*} =114.4

ESQUEMA # 7.

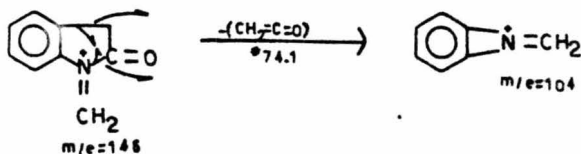
En el caso particular del N-butil oxindol, el fragmento de m/e 147 formado al perder ceteno el ión molecular, sufre una pérdida subsecuente de C₃H₇, dando lugar al fragmento de m/e 104, lo cual se explica por el siguiente mecanismo de fragmentación. (esq. # 8).



ESQUEMA # 8.

PERDIDA DE CETENO A PARTIR DEL FRAGMENTO m/e = 146.

El fragmento de m/e 146 (esq. # 1), sufre una pérdida de ceteno para dar lugar a un fragmento de m/e 104, que se explica por el siguiente mecanismo de fragmentación. (esq. # 9).

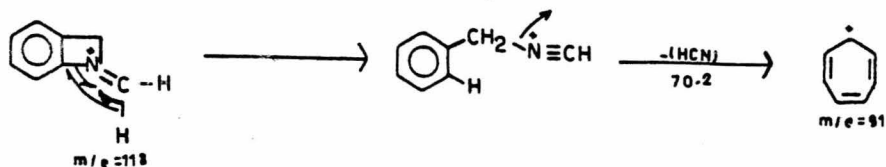


ESQUEMA # 9.

PERDIDA DE HCN.

FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 91.

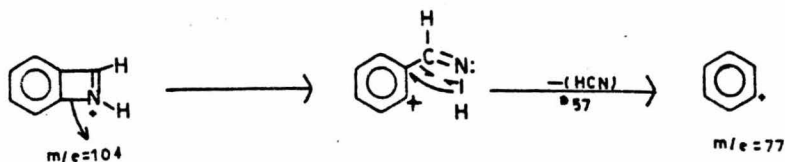
El fragmento de m/e 118 (esq. # 4). pierde ácido cianhídrico, dando lugar al ión de m/e 91, que se explica por el siguiente mecanismo de fragmentación. (esq. # 10).



ESQUEMA # 10.

FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 77.

En el espectro de masas del oxindol (esp. # 1), aparece el fragmento de m/e 77, que se obtiene por pérdida de HCN a partir del ión de m/e 104 (esq. # 6), de acuerdo con el siguiente mecanismo de fragmentación. (esq. # 11).



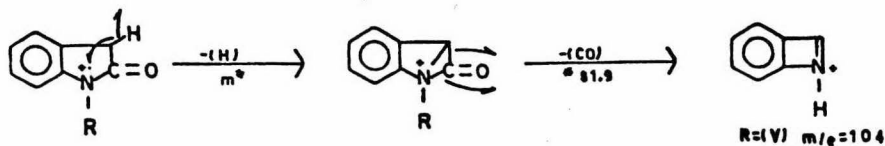
ESQUEMA # 11.

PERDIDA DE HIDROGENO A PARTIR DEL ION MOLECULAR (M⁺-1).

Los iones moleculares correspondientes al oxindol (R=H), y al N-butil oxindol (R=Z), sufren la pérdida de un radical hidrógeno, dando lugar al ión de m/e (M⁺-1).

En el caso particular del oxindol (R=H), el fragmento de m/e (M⁺-1), sufre la pérdida subsecuente de CO, dando lugar al fragmento de m/e 104. Los mecanismos de fragmentación que ex-

plican las pérdidas anteriores, son los siguientes (esq. # 12).

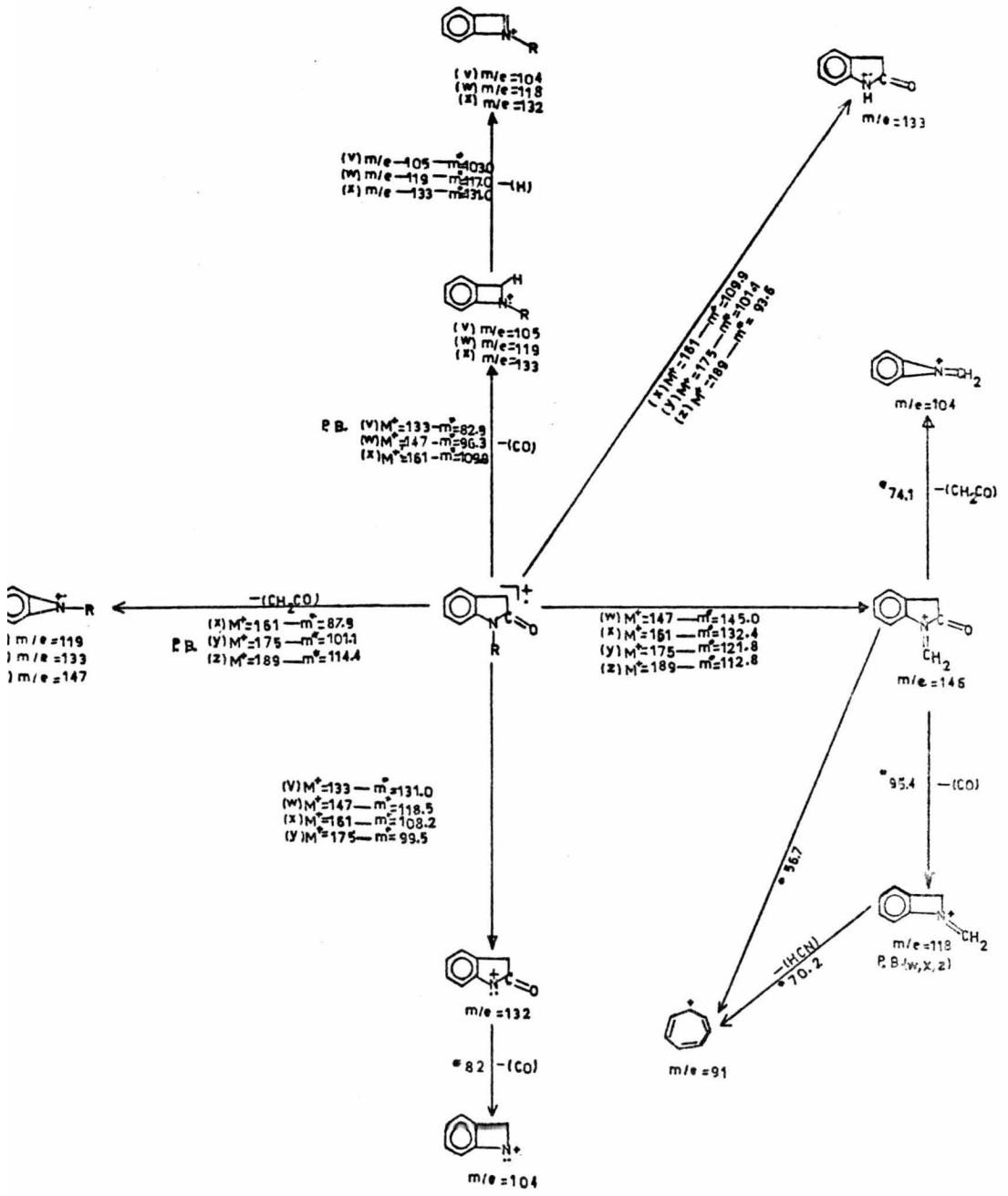


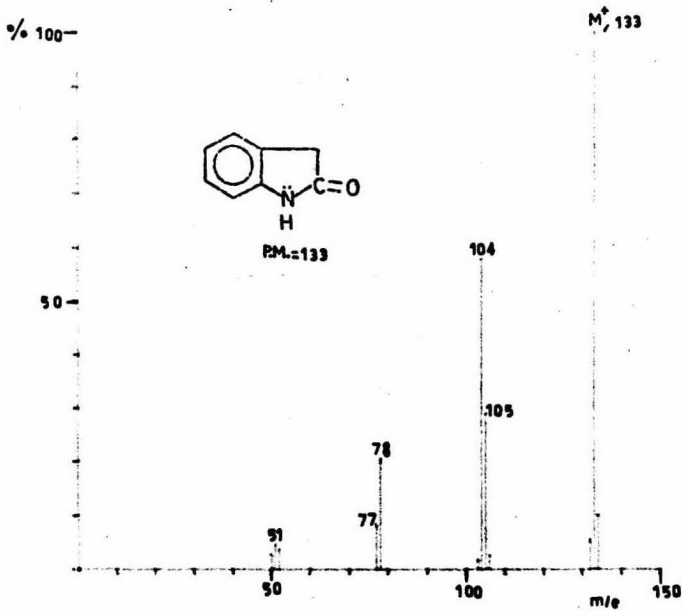
R= (V) M⁺, m/e= 133 (V) m/e 132--m⁺ = 131 (V) m/e = 104.

R= (Z) M⁺, m/e= 189 (Z) m/e 188--m⁺ = 187

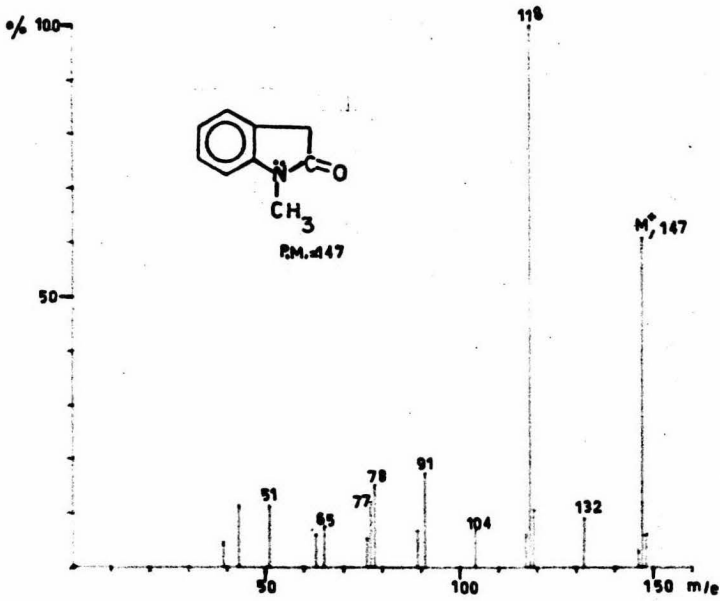
ESQUEMA # 12.

La presencia de los mismos tipos de fragmentos en los espectros de masas de los compuestos del grupo I, nos permite agruparlos en un esquema general de fragmentación (esq, # 13).

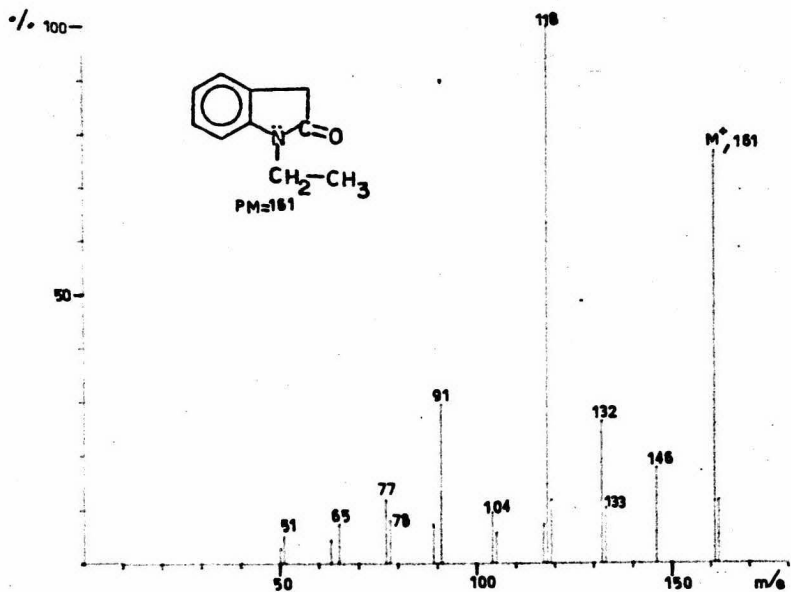




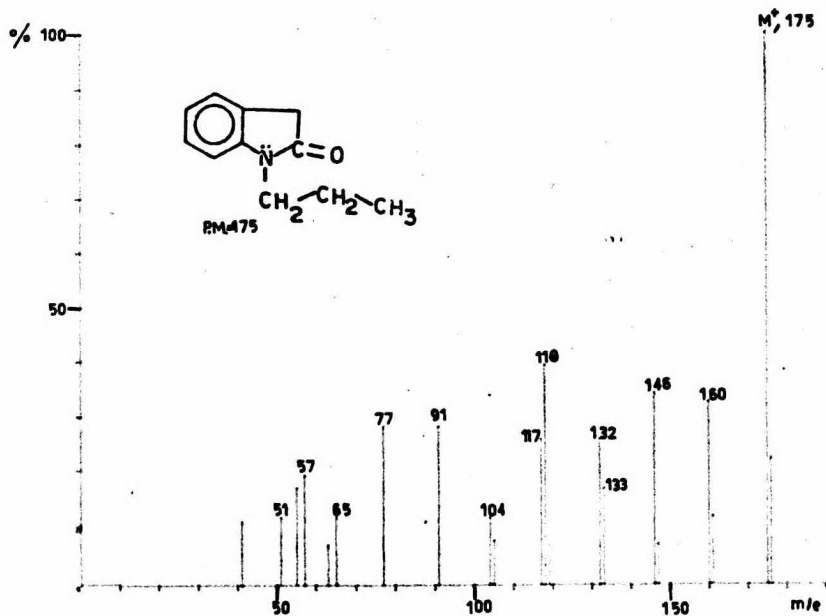
ESPECTRO No. 1



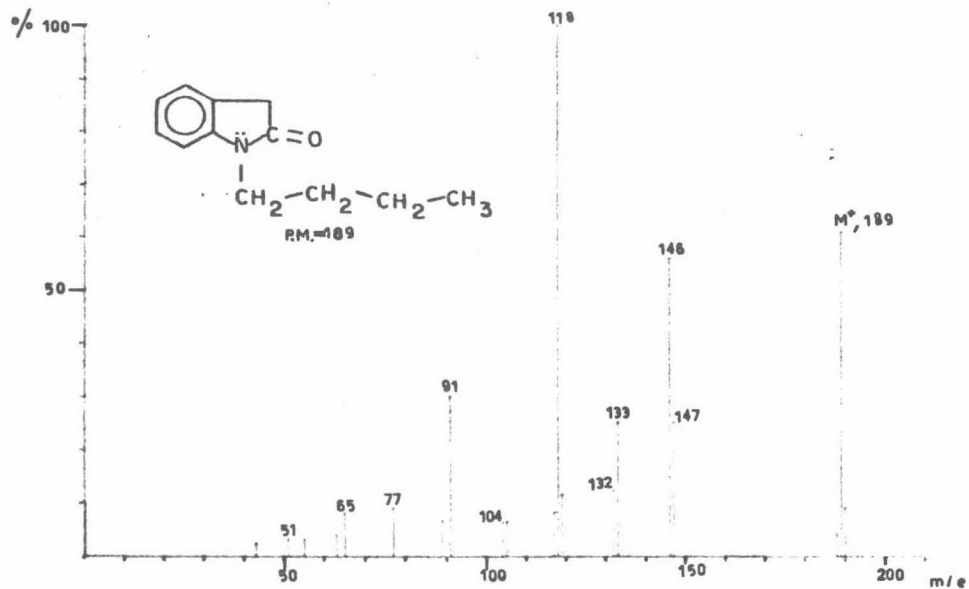
ESPECTRO No. 2



ESPECTRO No. 3



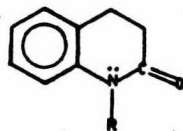
ESPECTRO No. 4



ESPECTRO No. 5

GRUPO II.

N-ALQUIL HIDROCARBOSTIRILES.



$R = -CH_3$, (W) ————— (ESPECTRO # 7).

$R = -CH_2-CH_3$, (X) ————— (" " 8).

$R = -CH_2-CH_2-CH_3$, (Y) ————— (" " 9).

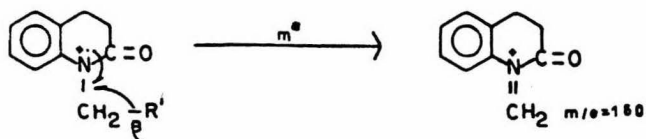
$R = -CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$, (Z) ————— (" " 10).

DISCUSION:

ROMPIMIENTO β (RESPECTO AL NITROGENO) SOBRE LA CADENA ALQUILICA.

FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 160.

En los compuestos anteriores cuando $R = W, X, Y, Z.$, se forma un fragmento de m/e 160 debido a un mecanismo de fragmentación idéntico al de los N-alkil oxindoles (esq. # 1), en donde ocurre un rompimiento β con respecto al nitrógeno sobre la cadena alquímica que se explica por el mecanismo de fragmentación siguiente (esq. # 14).



R=(N) M^+ , $m/e = 161$ ————— $m^* = 159.0$

R=(X) M^+ , $m/e = 175$ ————— $m^* = 146.3$

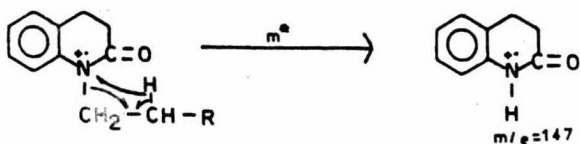
R=(Y) M^+ , $m/e = 189$ ————— $m^* = 135.5$

R=(Z) M^+ , $m/e = 203$ ————— $m^* = 126.1$

ESQUEMA # 14.

PERDIDA DE LA CADENA ALQUILICA CON TRANSPOSICION DE UN HIDROGENO AL RADICAL IONICO.

En los espectros de masas de los compuestos de este grupo, aparece el fragmento de m/e 147, el cual se explica por un mecanismo de fragmentación idéntico al de los *N*-alquil oxindoles (esq. # 3), en donde ocurre la pérdida de los grupos alquilo, con transposición de un hidrógeno del alquilo al nitrógeno del radical iónico, como se observa a continuación: (esq. # 15).



R=(X) M^+ , $m/e = 175$ ————— $m^* = 123.5$

R=(Y) M^+ , $m/e = 189$ ————— $m^* = 114.3$

R=(Z) M^+ , $m/e = 203$ ————— $m^* = 106.5$

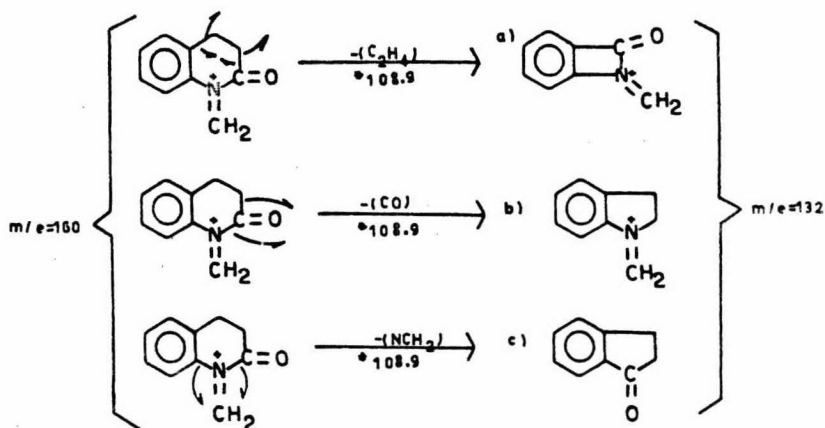
ESQUEMA # 15.

PERDIDA DE 28 UNIDADES DE MASA.

FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 132.

A partir del fragmento m/e 160 (esq. # 14), se observa la formación del fragmento m/e 132, el cual se explica por un mecanismo de fragmentación semejante al de los *N*-alquil oxindoles (esq. # 4), donde ocurre la pérdida de 28 unidades de masa, se-

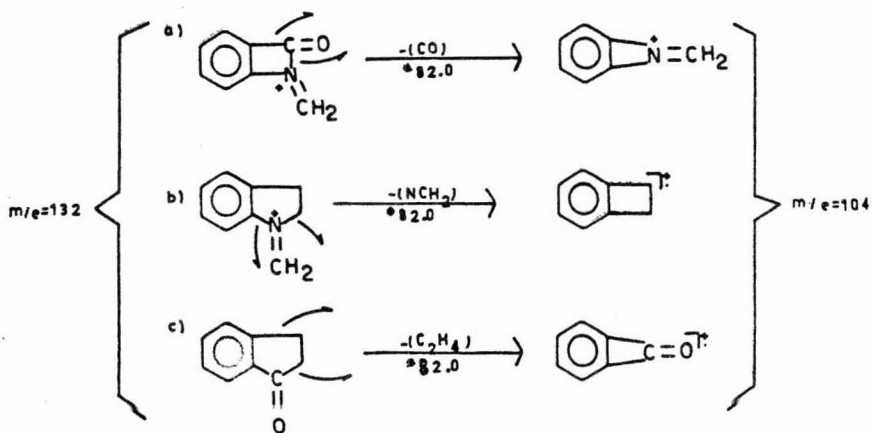
no en este caso se pueden perder como CO , NCH_2 ó C_2H_4 , dando lugar a tres posibles mecanismos de fragmentación (esq. # 16).



ESQUEMA # 16.

PERDIDA DE 28 UNIDADES DE MASA A PARTIR DE m/e 132.

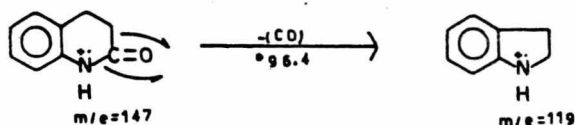
Como existen tres estructuras posibles para el ión de m/e 132 del esquema anterior, al perder 28 unidades de masa, cada una de ellas, resultan otros tres fragmentos posibles, que se explican por los siguientes mecanismos de fragmentación (esq. # 17).



ESQUEMA # 17.

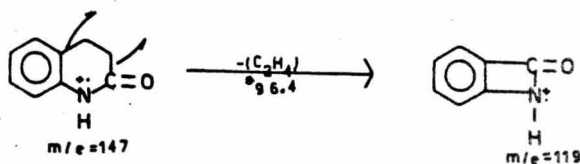
FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 119 A PARTIR DE m/e 147.

El fragmento m/e 147 (esq. # 15), puede sufrir la pérdida de CO como molécula neutra, dando lugar al fragmento de m/e 119, lo cual se explica con el siguiente mecanismo de fragmentación (esq. # 18).



ESQUEMA # 18.

Este mismo fragmento (m/e 119), se observa en el espectro de masas del hidrocarbostiril (esp. # 6), en cuyo caso proviene del ión molecular, habiendo posibilidad de que forme también por pérdida de C_2H_4 , por lo que se propone el siguiente mecanismo de fragmentación (esq. # 19).

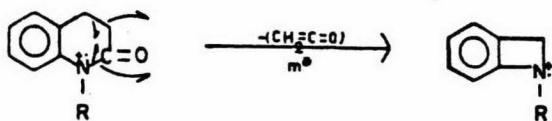


ESQUEMA # 19.

PERDIDA DE CETENO ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$).

FORMACION DEL FRAGMENTO ($\text{M}^+-\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$).

El ión molecular de los N-alkil hidrocarbostiriles ($\text{R}=\text{X}, \text{Y}, \text{Z}$), pierde ceteno, dando un fragmento de m/e ($\text{M}^+-\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$), que se explica por un mecanismo de fragmentación igual al del esquema # 7 de N-alkil oxindoles, donde ocurre una pérdida semejante. (esq. # 20).



R= (X) M⁺, m/e 175

R= (X), m/e 133--m* = 101.2

R= (Y) M⁺, m/e 189

R= (Y), m/e 147--m* = 114.2

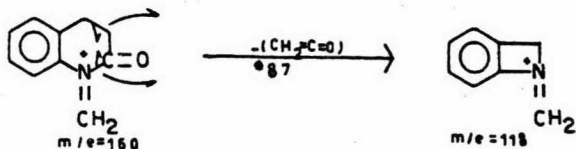
R= (Z) M⁺, m/e 203

R= (Z), m/e 161--m* = 127.7

ESQUEMA # 20.

PERDIDA DE CETENO A PARTIR DE m/e 160.

El fragmento m/e 160 (esq. # 14), pierde ceteno, dando un fragmento de m/e 118, que se explica por un mecanismo de fragmentación igual al del esquema # 9 de N-alkil oxindoles donde ocurre una pérdida semejante (esq. # 21).

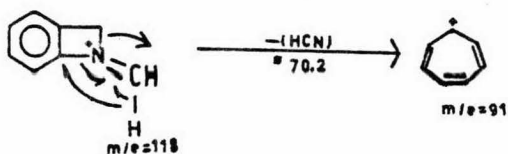


ESQUEMA # 21.

PERDIDA DE HCN Y H₂CN.

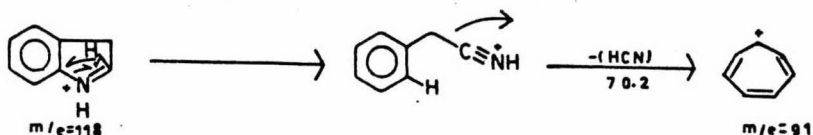
FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 91.

El fragmento de m/e 118 del esquema anterior pierde ácido cianhídrico, dando un fragmento de m/e 91, el cual se explica por un mecanismo de fragmentación igual al del esquema # 10 de N-alkil oxindoles, donde ocurre una pérdida semejante. (esq. # 22).



ESQUEMA # 22.

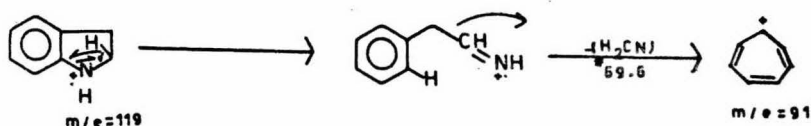
Además el fragmento equivalente de m/e 118 (esq. # 25), también pierde HCN , proponiéndose el siguiente mecanismo de fragmentación (esq. # 23).



ESQUEMA # 23.

PERDIDA DE H_2CN .

El fragmento de m/e 119 (esq. # 18), sufre la pérdida de H_2CN , dando también lugar al fragmento de m/e 91, esto se explica por el siguiente mecanismo de fragmentación, que es semejante al del esquema anterior:

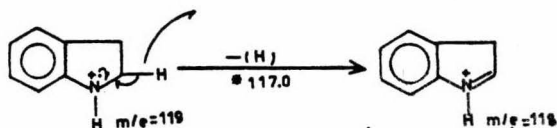


ESQUEMA # 24.

PERDIDA DE HIDROGENO.

PERDIDA DE HIDROGENO A PARTIR DE m/e 119.

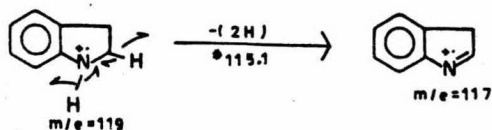
El fragmento de m/e 119 (esq. # 18), puede sufrir la pérdida de un radical hidrógeno, dando lugar al fragmento de m/e 118, esto se explica por el siguiente mecanismo de fragmentación (esq. # 25).



ESQUEMA # 25.

PERDIDA DE DOS HIDROGENOS A PARTIR DE m/e 119.

El mismo fragmento m/e 119 del esquema anterior, sufre la pérdida simultánea de dos radicales hidrógeno, dando lugar al fragmento de m/e 117, para lo cual se propone el siguiente mecanismo de fragmentación (esq. # 26).

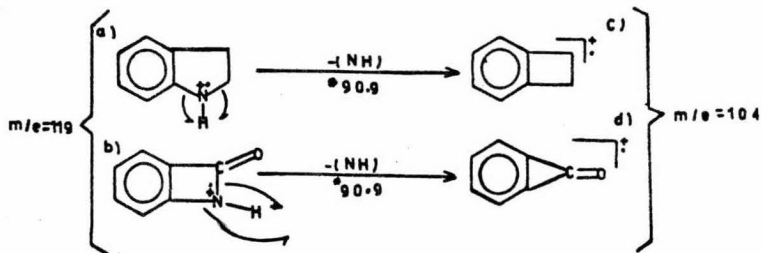


ESQUEMA # 26.

Todos los fragmentos ya mencionados, son comunes para los *N*-alquil hidrocarbostiriles, sin embargo la mayoría de estos fragmentos, no se hallan presentes en el espectro de masas del hidrocarbostiril (espectro # 6), por lo tanto los mecanismos de fragmentación de este compuesto se han discutido separadamente. (esquemas: # 27,28,29,30).

PERDIDA DE NH A PARTIR DEL FRAGMENTO m/e 119.

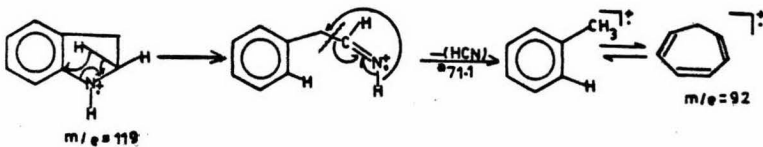
Los dos fragmentos posibles a) y b) de m/e 119 discutidos en los esquemas # 18 y 19, sufren la pérdida de NH, dando lugar a los fragmentos c) y d) de m/e 104, proponiéndose los siguientes mecanismos de fragmentación (esq. # 27).



ESQUEMA # 27.

FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 92.

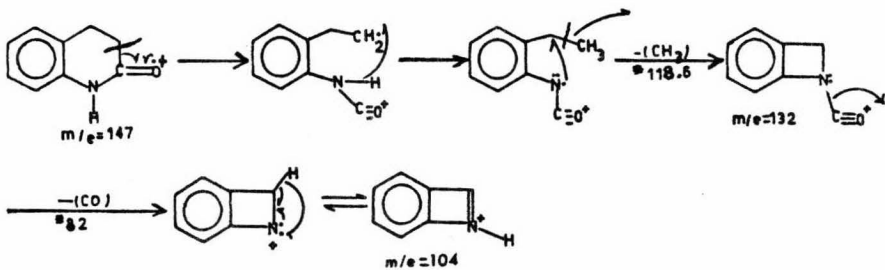
El fragmento de m/e 92 en el espectro del hidrocarbostiril, se origina por la pérdida de HCN como molécula neutra del fragmento m/e 119 (esq. # 18), lo cual se explica por el siguiente mecanismo de fragmentación (esq. # 28).



ESQUEMA # 28.

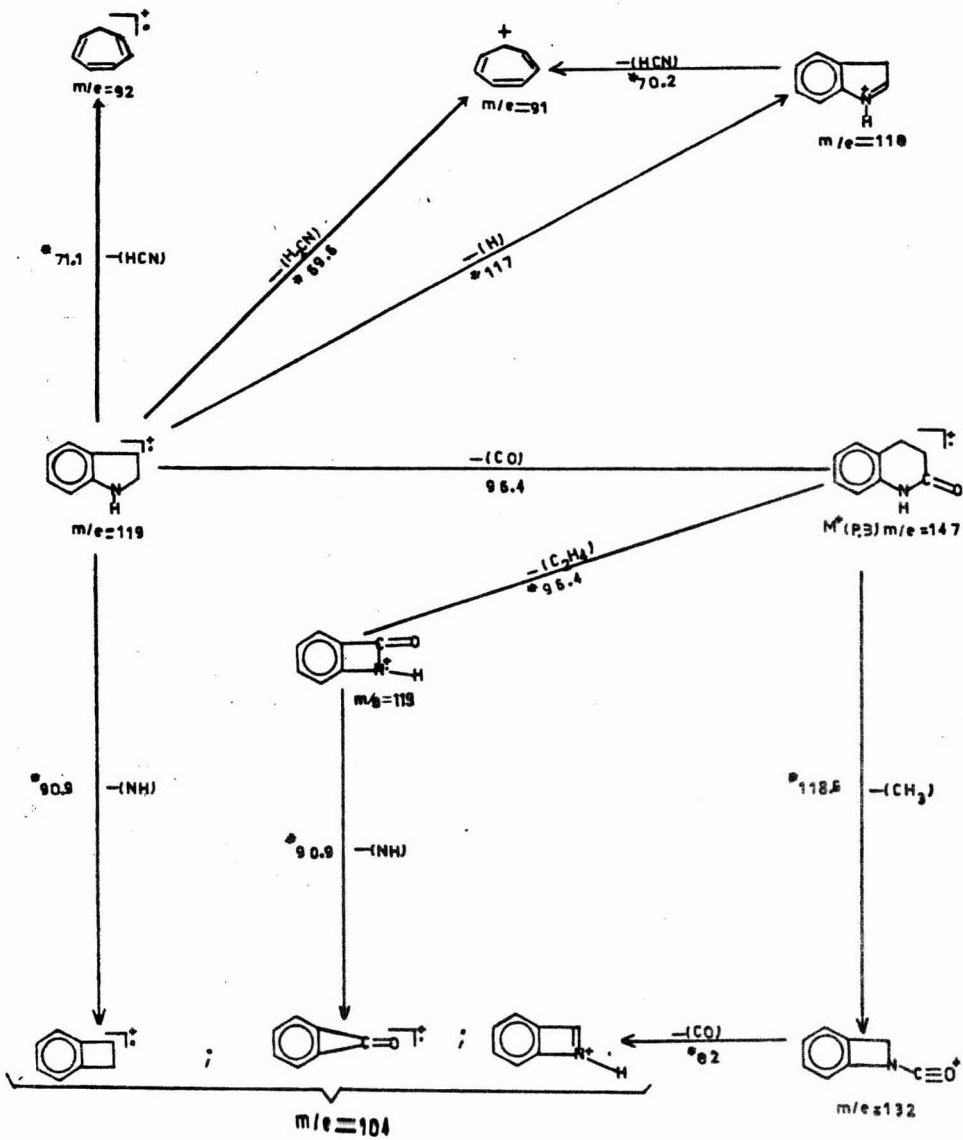
FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 132 y m/e 104 A PARTIR DEL ION MOLECULAR DEL HIDROCARBOSTIRIL.

A partir del ión molecular m/e 147, se pueden originar rearrreglos que dan lugar a la pérdida de un metilo en la molécula, resultando así un ión de m/e 132, el cual sufre la subsecuente pérdida de CO, dando un fragmento de m/e 104. Para todos los fragmentos anteriores se proponen los siguientes mecanismos de fragmentación: (esq. # 29).



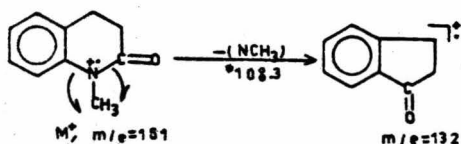
ESQUEMA # 29.

Todas las fragmentaciones correspondientes al espectro del hidrocarbostiril, se pueden agrupar en el esquema general de fragmentación siguiente. (esq. # 30).



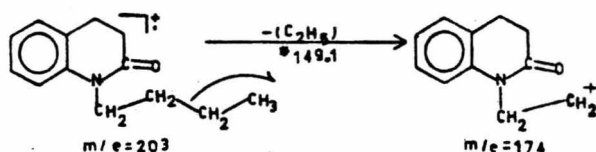
ESQUEMA No. 30.

En el *N*-metil hidrocabostiril (espectro # 7), además de los fragmentos ya discutidos en forma general, aparece un ión de m/e 132 que se debe a la pérdida de 29 unidades de masa a partir del ión molecular, para lo cual se propone el mecanismo de fragmentación siguiente (esq. # 31).



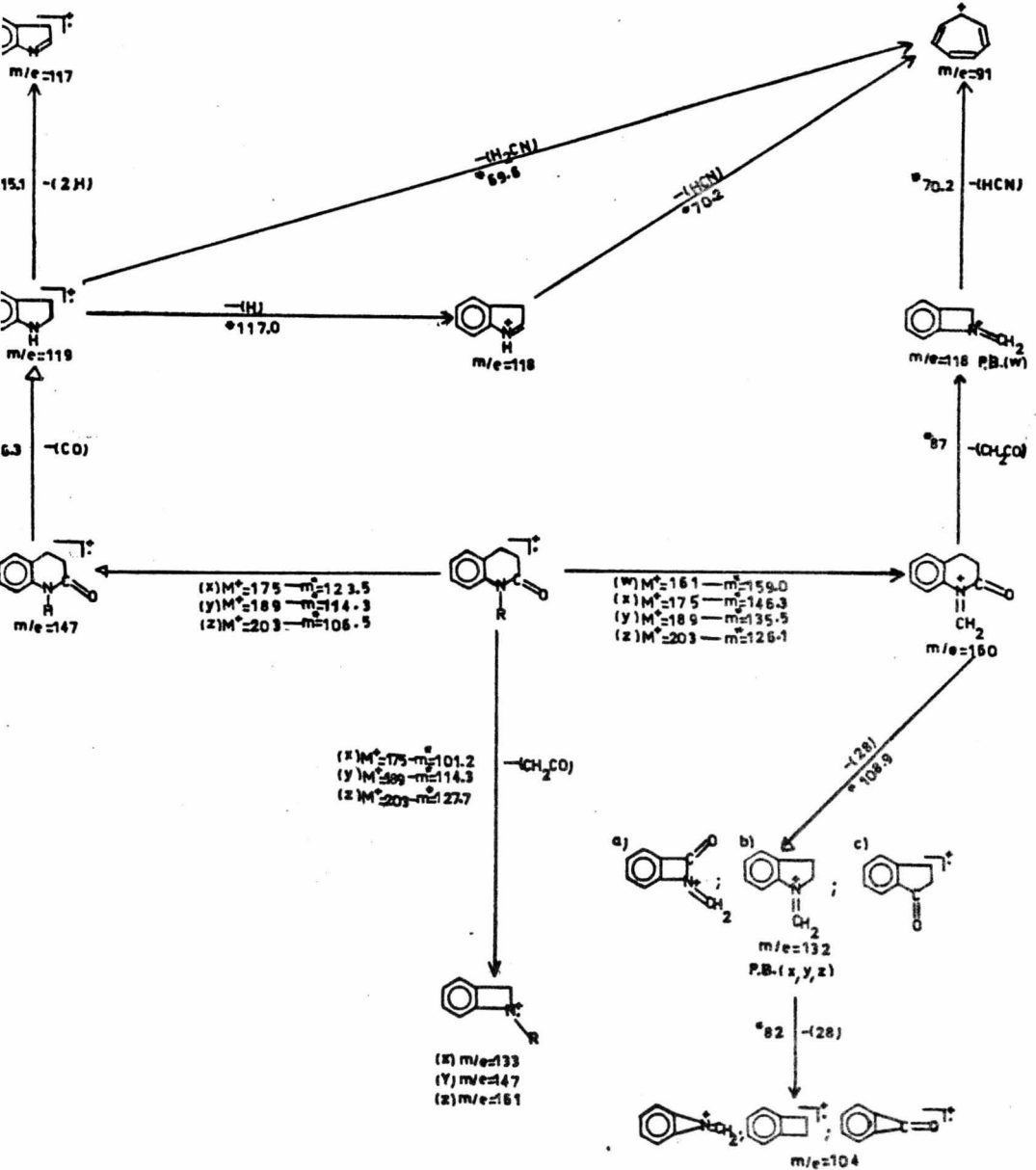
ESQUEMA # 31.

ambién en el espectro del *N*-butil hidrocabostiril (espectro 10)., aparece un fragmento no mencionado en la fragmentación general; este ión se forma por la pérdida de 29 unidades a partir del ión molecular, proponiéndose el mecanismo de fragmentación siguiente: (esq. # 32).

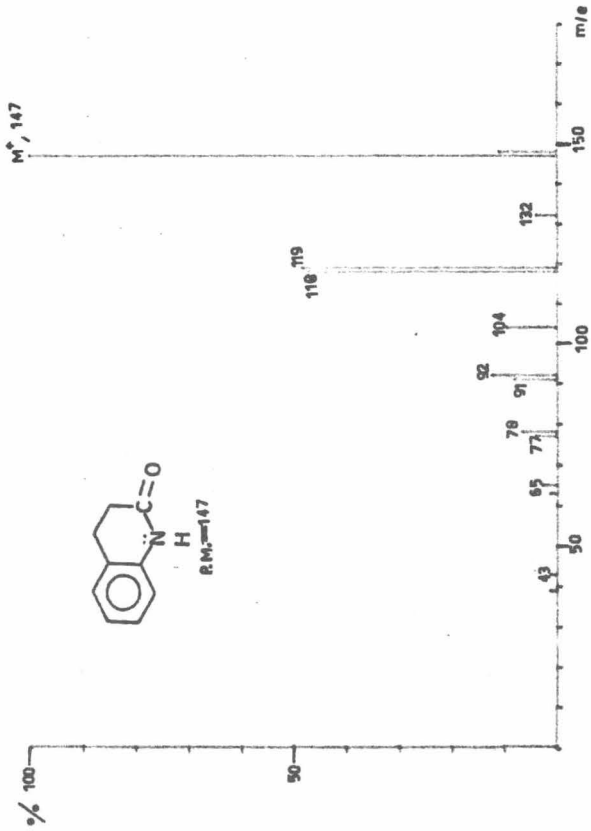


ESQUEMA # 32.

La presencia de los mismos tipos de fragmentos en los espectros de masas de los compuestos del grupo II, nos permite agruparlos en un esquema general de fragmentación (esq. # 33)

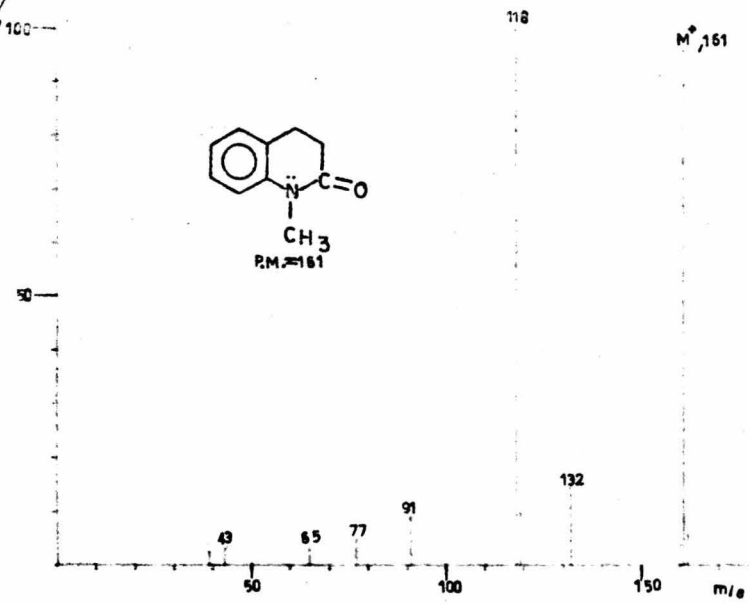
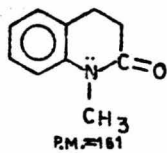


ESQUEMA N.º 33

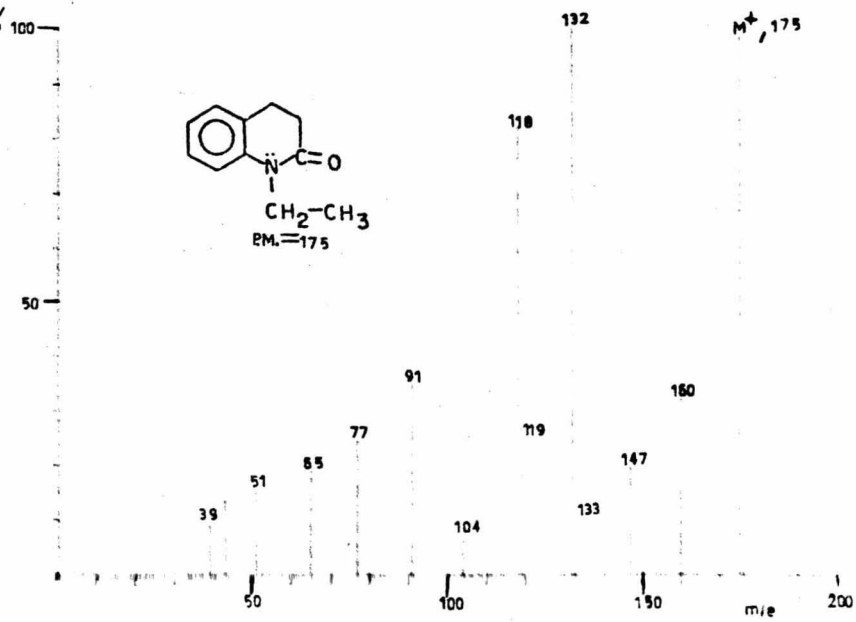
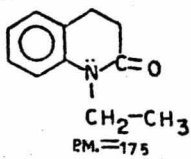


R.M. = 147

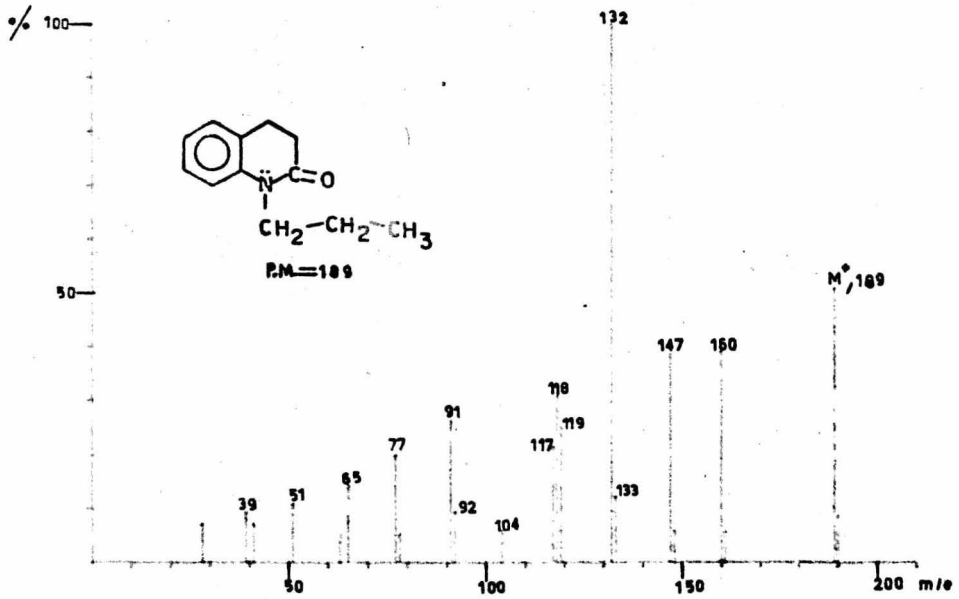
ESPECTRO No. 6



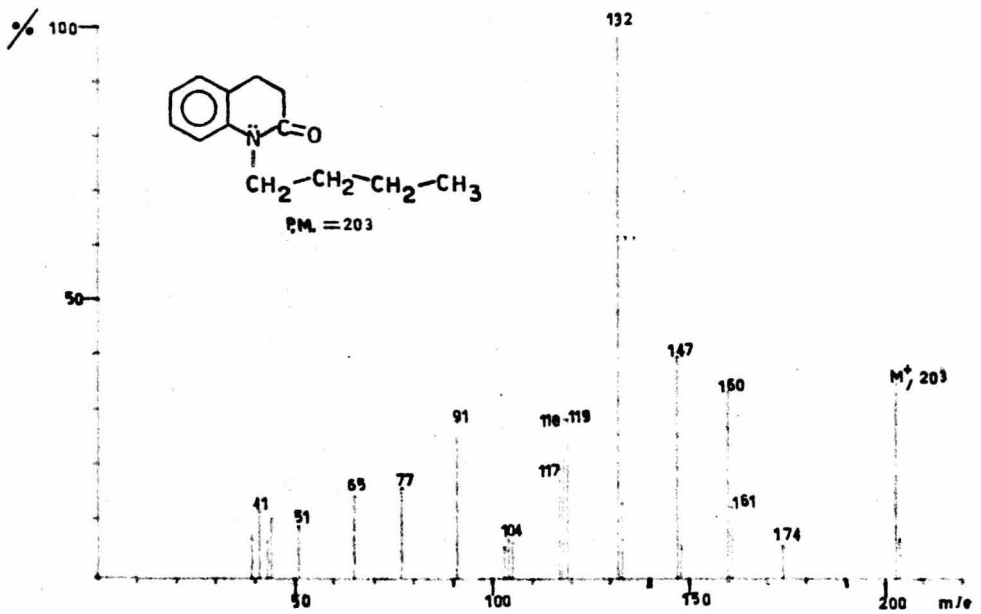
ESPECTRO No. 7



ESPECTRO No. 8



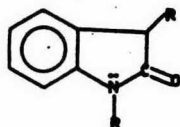
ESPECTRO No. 9



ESPECTRO No. 10.

GRUPO III.

1,3-DIALQUIL OXINDOLES.



R= -CH₂-CH₃, (X) _____ (ESPECTRO # 11).

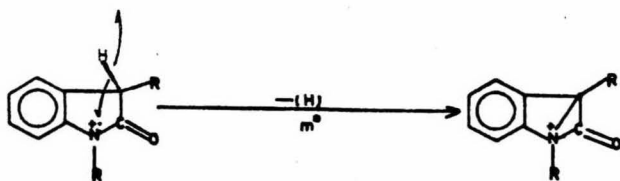
R= -CH₂-CH₂-CH₃, (Y). _____ (ESPECTRO # 12).

DISCUSION:

PERDIDA DE HIDROGENO

FORMACION DEL PICO BASE. (M⁺-1).

En la fragmentación de los 1,3 dialquil oxindoles , así como en el caso del oxindol y del N-butil oxindol (esc. # 12), a parece un fragmento de m/e (M⁺-1), que en este caso es el pico base y se origina por la pérdida de un radical hidrógeno en la posición 3 del anillo de 5 miembros del 1,3 dialquil oxindol, proponiéndose el siguiente mecanismo de fragmentación (esc. # 34) :



R= (X) M^+ , m/e = 189

R= (X) m/e = 188 -- m^+ = 167

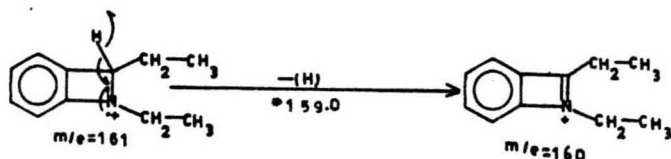
R= (Y) M^+ , m/e = 217

R= (Y) m/e = 216 -- m^+ = 215

ESQUEMA # 34.

PERDIDA DE HIDROGENO A PARTIR DEL FRAGMENTO m/e 161.

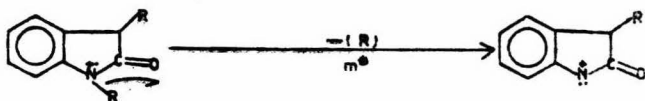
En el espectro de masas del compuesto 1,3-dietil oxindol (espectro # 11), el fragmento de masa m/e 161 (esq. # 35), sufre la pérdida de un radical hidrógeno, dando lugar a la formación del fragmento m/e 160, para lo cual se propone el siguiente mecanismo de fragmentación : (esq. # 35).



ESQUEMA # 35.

PERDIDA DE TODA LA CADENA ALQUILICA UNIDA AL NITROGENO.

De igual manera que en el caso de los compuestos N-alquil oxindoles estudiados anteriormente (esq. # 2), el ión molecular de los 1,3-dialquil oxindoles, sufre la pérdida total de la cadena alquímica unida al nitrógeno dando origen a los fragmentos de m/e 160 (R=X) y m/e 174 (R=Y), proponiéndose el mecanismo de fragmentación siguiente: (esq. # 36).



R=(X) R^+ , m/e= 189

R= (X), m/e= 160-- \bar{m}^+ =135.5

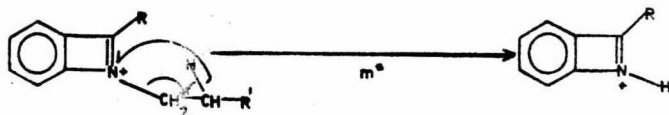
R=(Y) R^+ , m/e= 217

R= (Y), m/e= 174-- \bar{m}^+ = 139.5

ESQUEMA # 36.

PERDIDA DE LA CADENA ALQUILICA UNIDA AL NITROGENO CON
TRANSPOSICION DE UN HIDROGENO.

Los fragmentos de m/e 160 (R=X) y m/e 188 (R=Y) discutidos en el esquema # 43, dan lugar a un mecanismo de fragmentación semejante al de los N-alkil oxindoles (esq. # 3) y N-alkil hidrocabostiriles (esq. # 15), que consiste en la pérdida de la cadena alquímica unida al nitrógeno, con transposición de un hidrógeno al nitrógeno como se muestra a continuación: (esq. # 37).



R= (X), m/e= 160

R=(X), m/e=132-- \bar{m}^+ =108.5

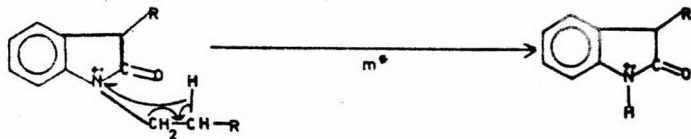
R= (Y), m/e=188

R=(Y), m/e=146-- \bar{m}^+ =113.5

ESQUEMA # 37.

FORMACION DE LOS FRAGMENTOS m/e 161 (R=X) Y m/e 175 (R=Y).

Los iones moleculares de los 1,3-dialquil oxindoles, así como en los compuestos N-alkil oxindoles (esq. # 3) y N-alkil hidrocabostiriles (esq. # 15), dan lugar a un mecanismo de fragmentación semejante al del esquema anterior, originándose los siguientes fragmentos: (esq. # 38).



$R=(X) H^+$, $m/e=189$

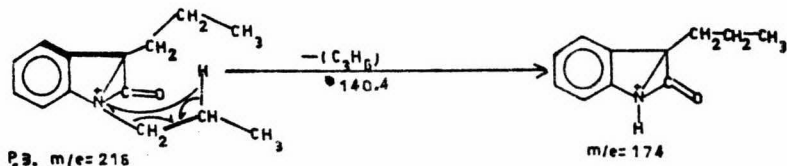
$R=(X)$, $m/e=161--m^+=137.2$

$R=(Y) H^+$, $m/e=217$

$R=(Y)$, $m/e=175--m^+=141.5$

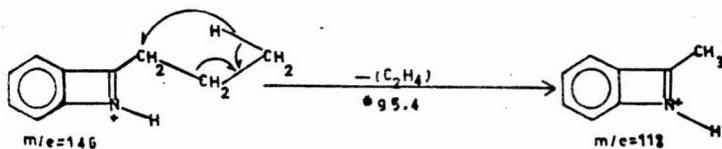
ESQUEMA # 38.

El pico base del compuesto 1,2-dipropil oxindol (esq. # 34), da lugar al mismo mecanismo de fragmentación del esquema anterior, resultando así el fragmento m/e 174 (esq. # 39).



ESQUEMA # 39.

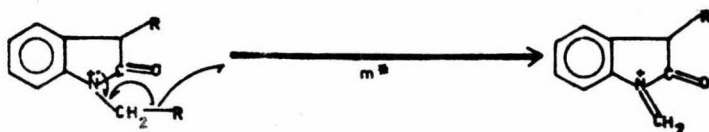
De la misma manera el fragmento m/e 146 (esq. # 37), da lugar a un mecanismo de fragmentación semejante al del esquema anterior, perdiendo parcialmente la cadena alquílica unida a un carbono que es adyacente al nitrógeno, con transposición de un hidrógeno de la cadena alquílica al carbono donde ocurre la ruptura: (esq. # 40).



ESQUEMA # 40.

ROMPIMIENTO β (RESPECTO AL NITROGENO) SOBRE LA CADENA ALQUILICA.

De igual manera a los *N*-alquil oxindoles (esq. # 1) y *N*-alquil hidrocarbostiriles (esq. # 14), el ión molecular de los 1,3-dialquil oxindoles sufre un rompimiento β con respecto al nitrógeno sobre la cadena alquímica, para lo cual se propone el siguiente mecanismo de fragmentación: (esq. # 41).



$R=(X) M^+$, $m/e = 189$

$R=(X)$, $m/e = 174 - m^+ = 160.2$

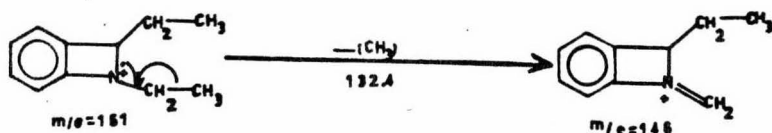
$R=(Y) M^+$, $m/e = 217$

$R=(Y)$, $m/e = 188 - m^+ = 162.9$

ESQUEMA # 41.

FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 146 ($R=X$).

Para el fragmento m/e 161 (esq. # 45), se propone el mismo mecanismo de fragmentación del esquema anterior, dando lugar al fragmento m/e 146 como se muestra a continuación: (esq. # 42).



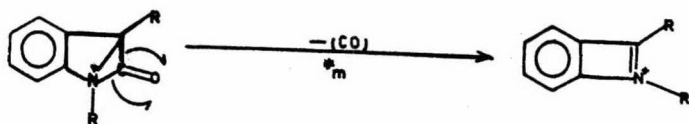
ESQUEMA # 42.

PERDIDA DE 28 UNIDADES DE MASA.

PERDIDA DE CO A PARTIR DEL PICO BASE.

El pico base de los 1,3-dialquil oxindoles, así como el fragmento m/e ($M^+ - 1$) del oxindol (esq. # 12), sufre la pérdida de 28 unidades de masa, eliminando una molécula de CO y dando origen a los fragmentos de m/e 160 ($R=X$) y m/e 188 ($R=Y$), para lo

cual se propone el siguiente mecanismo de fragmentación: (esq. # 43).



R=(X) P.B. m/e = 188

R=(X) m/e 160--m* = 136.2

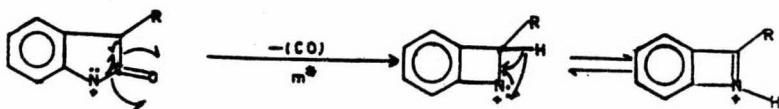
R=(Y) P.B. m/e = 216

R=(Y) m/e 188--m* = 163.6

ESQUEMA # 43.

PERDIDA DE CO A PARTIR DE LOS FRAGMENTOS m/e 160 (R=X) Y m/e 174 (R=Y).

Los fragmentos de m/e 160 (R=X) y m/e 174 (R=Y) (esq. # 36), sufren la pérdida de CO, para dar lugar a los fragmentos m/e 132 (R=X) y m/e 146 (R=Y) respectivamente, proponiéndose un mecanismo de fragmentación semejante al que presentan los N-alkil oxindoles (esq. # 5) como a continuación se describe: (esq. # 44).



R=(X), m/e = 160

R=(X), m/e = 132--m* = 108.3

R=(Y), m/e = 174

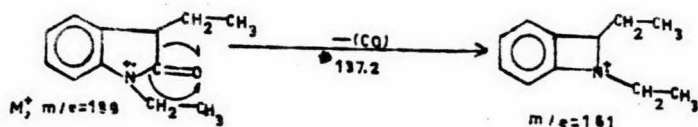
R=(Y), m/e = 146--m* = 122.5

ESQUEMA # 44.

PERDIDA DE CO A PARTIR DEL ION MOLECULAR m/e 189 (R=X).

El ión molecular del 1,3-diethyl oxindol M^+ = m/e 189, sufre una pérdida directa de CO, dando origen al fragmento m/e 161 (R=X), para lo cual se propone un mecanismo de fragmentación idéntico al que presentan los N-alkil oxindoles (esq. # 6) como a con-

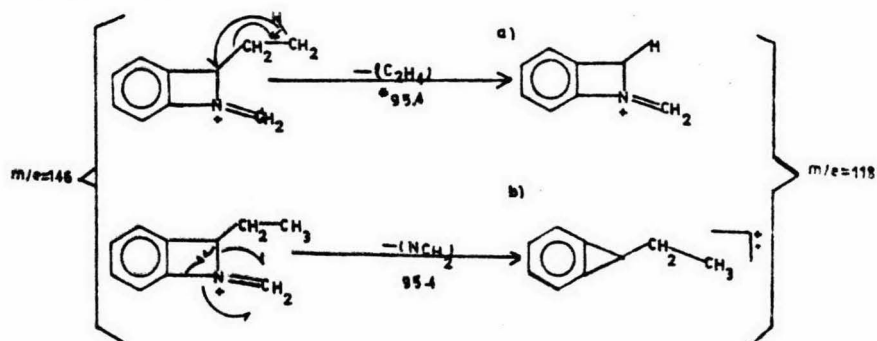
terminación de la serie: (esq. # 45).



ESQUEMA # 45.

FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 118.

El fragmento m/e 146 (esq. # 42), sufre una pérdida de 28 unidades de masa dando lugar a 2 fragmentos posibles del tipo III, proponiéndose los siguientes mecanismos de fragmentación: (esq. # 46).

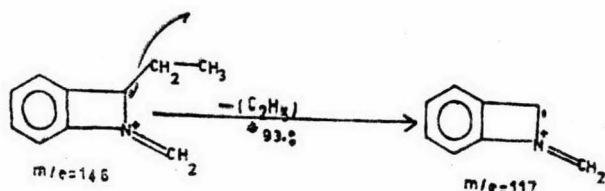


ESQUEMA # 46.

PERDIDA DE 29 UNIDADES DE MASA :

FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 117.

El fragmento de m/e 146 (esq. # 42), también pierde C_2H_5 originando el fragmento m/e 117, para lo cual se propone el siguiente mecanismo de fragmentación: (esq. # 47).

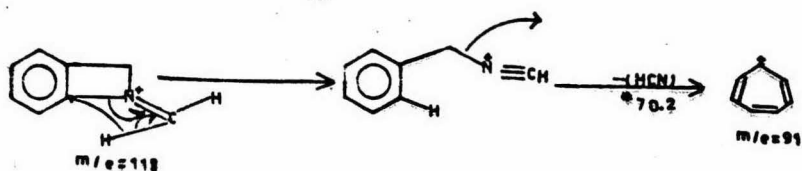


ESQUEMA # 47.

PERDIDA DE HCN:

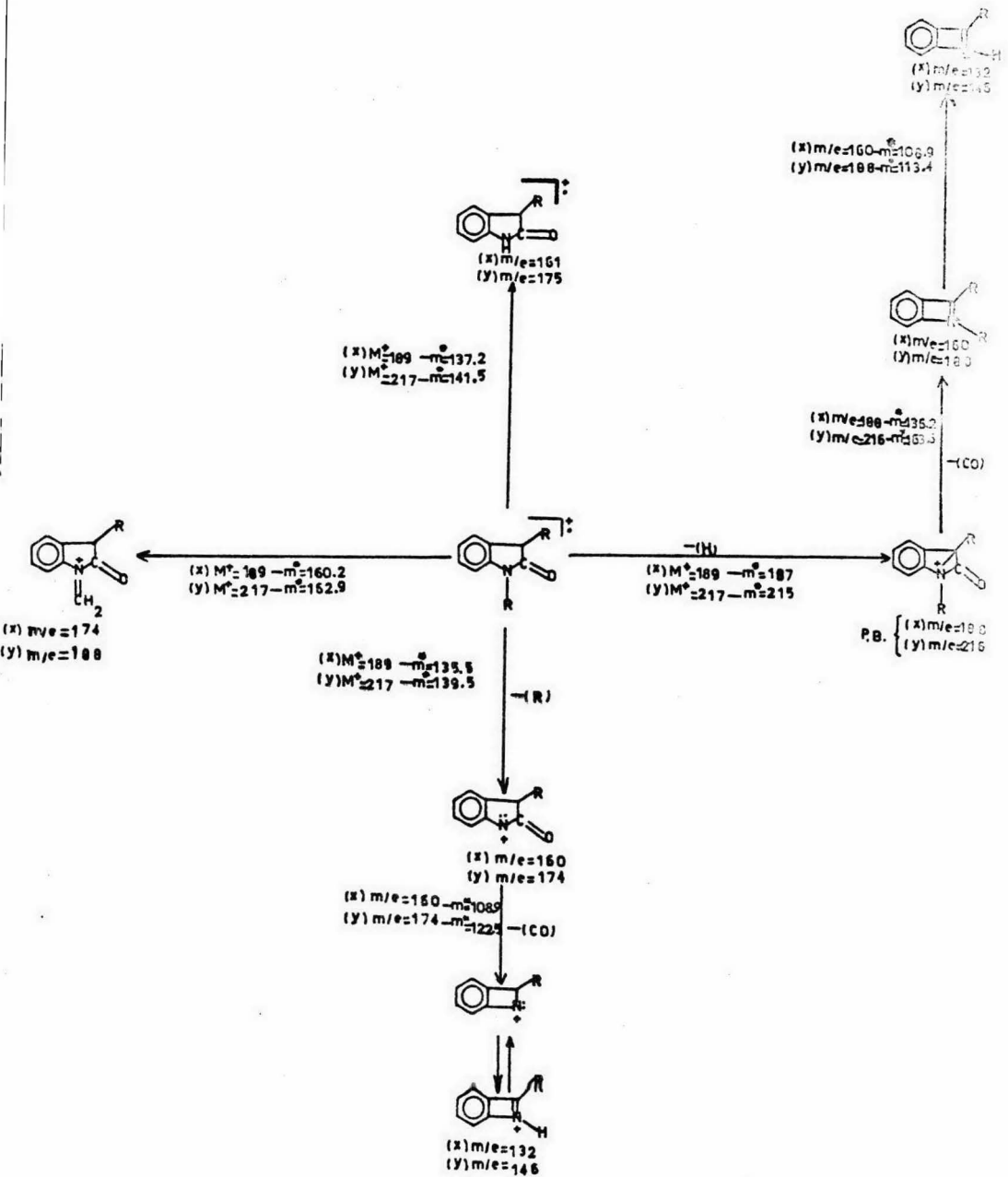
FORMACION DEL FRAGMENTO m/e 91.

El fragmento a) de m/e 118 (esq. # 46), puede sufrir la pérdida de ácido cianhídrico dando origen al fragmento de m/e 91, para lo cual se propone un mecanismo de fragmentación semejante al de los *N*-alquil crindoles (esq. # 10) y *N*-alquil hidrocabostiriles (esq. # 22), como a continuación se describe: (esq. # 48).



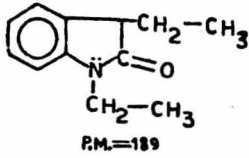
ESQUEMA # 48.

La presencia de los mismos tipos de fragmentos en los espectros de masas de los compuestos del grupo III, nos permite agruparlos en un esquema general de fragmentación. (esquema # 49).

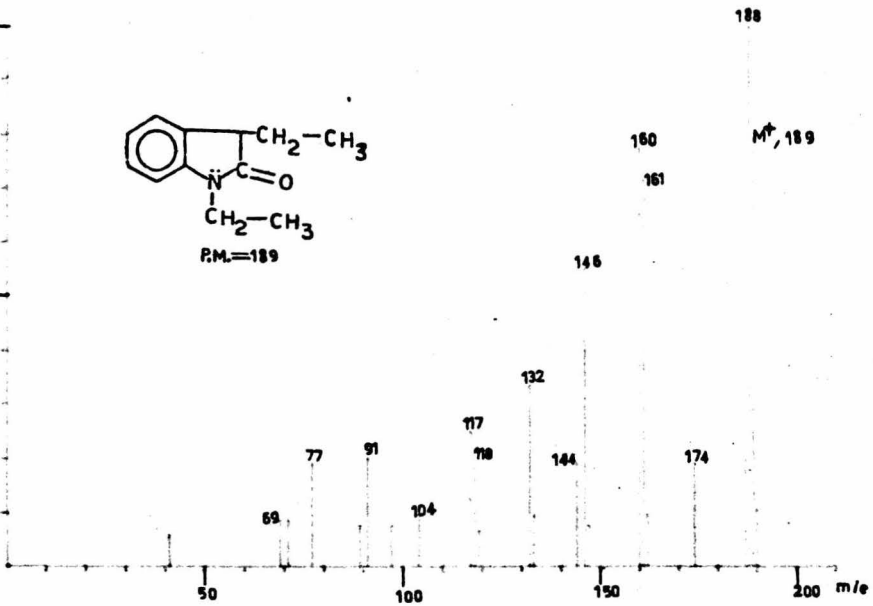


ESQUEMA No. 49.

% 100—

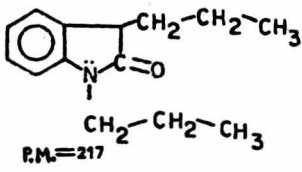


50—

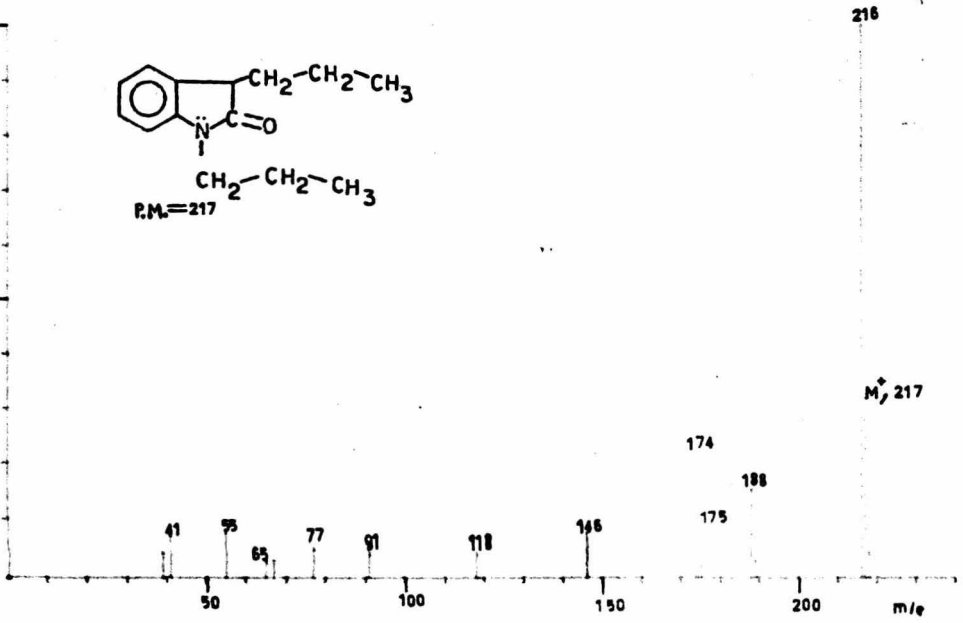


ESPECTRO No.11

% 100—



50—



ESPECTRO No.12.

IV.- CONCLUSIONES.

1.- Se efectuaron las síntesis de los compuestos siguientes no reportados en la literatura:

1,3-DIETIL OXINDOL (XI).

1,3-DIPROPIL OXINDOL (XII).

N-ETIL HIDROCARBOSTIRIL (VIII).

N-PROPIL HIDROCARBOSTIRIL (IX).

N-BUTIL HIDROCARBOSTIRIL (X).

2.- Se proponer los mecanismos y patrones de fragmentación de 12 compuestos (N-alcuil oxindoles, N-alcuil hidrocarbostiriles y 1,3 dialquil oxindoles), los cuales no habían sido descritos en la literatura.

3.- Se establece que el pico base para los compuestos analizados puede originarse de 3 formas:

a) El pico base (P.B.) en el oxindol, N-propil oxindol e hidrocarbostiril es el ión molecular (M^+).

b) El P.B. de los N-alcuil oxindoles y N-alcuil hidrocarbostiriles ,se origina en la mayoría de los casos por un rompimiento β con respecto al nitrógeno sobre la cadena alquílica y subsecuente pérdida de 28 unidades de masa, con la excepción de que en el N-metil hidrocarbostiril, el P.B. se origina por la pérdida de ceteno una vez que ya ha ocurrido el rompimiento β respecto al nitrógeno.

c) El P.B. de los 1,3 dialquil oxindoles, se debe a la pérdida de un hidrógeno ,para dar el ión de m/e (M^+-1).

4.- Se observa un efecto estabilizador de la carga iónica por el anillo de seis miembros en los *N*-alquil hidrocarbostiriles, comparado con respecto al anillo de cinco miembros de los *N*-alquil oxindoles, lo cual se demuestra porque el M^+ de los *N*-alquil oxindoles sufre la pérdida de toda la cadena unida al nitrógeno, o bien puede eliminar CO inicialmente, lo cual a excepción del hidrocarbostiril no efectúan los correspondientes *N*-alquil hidrocarbostiriles.

NOTA:

Los espectros de masas de estos compuestos, se obtuvieron con cantidades del orden de 1 mg. o menos, lo cual demuestra la importancia de esta técnica instrumental para elucidar estructuras de compuestos con cantidades muy pequeñas de muestra.

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

- 1.- H. Budzikiewics, C. Djerassi y D.H. Williams, *Interpretation of mass spectra of organic compounds.*, Holden Day, San Francisco, 1964, capítulo introductorio.
- 2.- J. J. Thomson. *Rays of positive electricity.* (1916).
- 3.- Dempster. *Physics Rev.* II, 316 (1918).
- 4.- J.W. Aston. *Phil. Mag.* 38, 709 (1919).
- 5.- A.O. Nier. *Rev. Sci. Instruments* II, 212 (1940).
- 6.- F. H. Mc. Lafferty, *Interpretation of mass spectra.* Ist Ed., Benjamin. New York (1966).
- 7.- H. Budzikiewics, C. Djerassi y D.H. Williams., *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden Day, San Francisco, 1967, capítulo introductorio.
- 8.- P.H. Rylander, S. Meyerson, E.L. Eliel y J.B. Mc. Collen, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2723 (1963).
- 9.- J.H. Beynon, G.R. Lester y A. E. Williams, *J. Phys. Chem.* 65, 1661 (1959).
- 10.- T. Achen y H.E. Lumpkin, *Anal. Chem.* 32, 1619 (1960).
- 11.- H. Budzikiewics, C. Djerassi, y D.H. Williams, *Structural Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Vol. I. Holden Day Inc., San Francisco, 1964.
- 12.- H. Budzikiewics, C. Djerassi, y D.H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden Day Inc., San Francisco, 1967, p. 610.
- 13.- J.C. Powers, *J. Org. Chem.*, 33, 2042 (1968).
- 14.- L. Hodges, J.T. Shannon, W.D. Timison, y A. Taylor, *Can. J. Chem.*, 40, 2156 (1962).
- 15.- A. Nio, J. Nakagawa, A. Tsunoda, T. Mizusawa y S. Andoshiki.

- Chem. Papern. Dull., 17 (9) 1651-1652 (1969).
- 16.-Mayer y Balle, Ann., 403, 138-139 (1914).
- 17.- F.J. Di Carlo, J. Am. Chem. Soc., 66, 1420 (1944).
- 18.-E. Jenkert, y E.C. Blosssey, J. Org. Chem., 27, 4656-9 (1962).
- 19.-E.L. Blout, y D.C. Silvermann, J. Am. Chem. Soc., 66, 1442 (1944).