

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO EN ESPECTROMETRIA DE MASAS DE  
LA DESCARBOXILACION POR IMPACTO  
ELECTRONICO DE ACIDOS DEUTERADOS  
HETEROAROMATICOS

T E S I S  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS  
( Q U I M I C A S )  
QUE PRESENTA EL QUIMICO  
CARLOS DAMIAN ZEA

MEXICO, D. F., 1974



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

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 la memoria de mi padre .

J. Carmen Damián R.

A mi madre con cariño .

Flor Zea .

A mis hermanos .

Filiberto, Abel, M. del Carmen,  
Rosita, Guillermo, Antonio, Ale  
jandro, Ricardo y J. Carlos .

A mis familiares  
y amigos .

A Angel Armando .

Con cariño a Silvia .

## I.- INTRODUCCION .

La espectrometría de masas en la actualidad es uno de los métodos modernos utilizados en Química Orgánica .

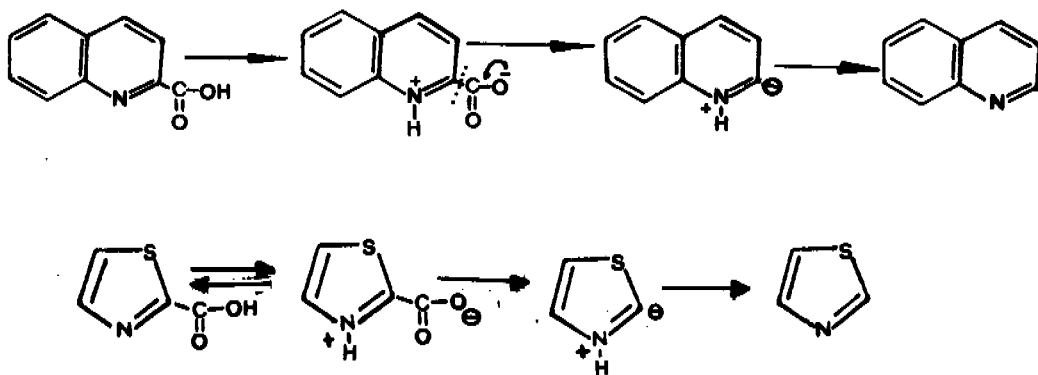
Por espectrometría de masas, además de determinar los pesos moleculares de los compuestos orgánicos, es posible elucidar la estructura de los compuestos analizados y establecer su estereoquímica, siguiendo reglas de fragmentación ya establecidas .

La técnica<sup>1</sup> del marcado isotópico sirve para elucidar los mecanismos de fragmentación en el espectrómetro de masas, este marcado siempre se efectúa sobre posiciones clave de la molécula, ó bien en grupos funcionales ya conocidos .

## II.- PARTE TEORICA .

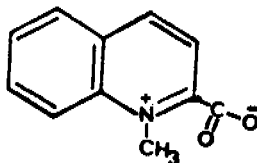
Cualquier ácido carboxílico puede sufrir descarboxilación si es tratado en condiciones drásticas<sup>2,3,4</sup>. Esta descarboxilación ocurrirá más fácilmente si en el resto de la molécula existen sustituyentes electroatrayentes en posiciones adecuadas  $-CCL_3$ ,  $-C\equiv N$ ,  $-C=O$ . El mecanismo de descarboxilación es una heterólisis en la cual el resto de la molécula descarboxilada, se queda con un par de electrones aceptando luego un protón<sup>5</sup>.

Los ácidos quináldico y 2-carboxitiazol sufren descarboxilación siguiendo una cinética de primer orden<sup>6</sup>. Estos ácidos están en equilibrio con sus respectivos zwitterions (esquema 1), y los estudios cinéticos<sup>6,7</sup> no indican cuál de las formas del ácido se descarboxila.

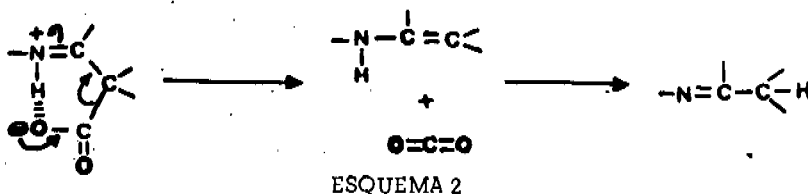


ESQUEMA 1

Sin embargo la facil descarboxilación del ácido N-metil quináldico, que se encuentra en la forma dipolar debido a que no puede tautomerizarse para dar el ácido, indica que es el zwitterion el que se - descarboxila, lo que hace suponer que también los otros ácidos mencio - nados sean los zwitterions<sup>6</sup> los que sufren este proceso.

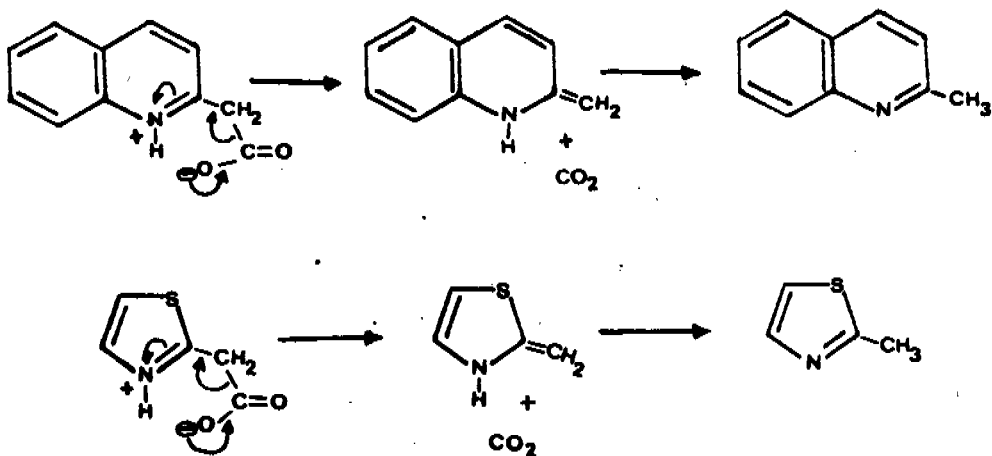


La descarboxilación, tiene lugar más facilmente si el - grupo carboxilo forma un anillo de seis miembros con el heteroátomo - del compuesto aromático (esquema 2), y en este caso el zwitterion, - produce directamente la neutralización de la carga.



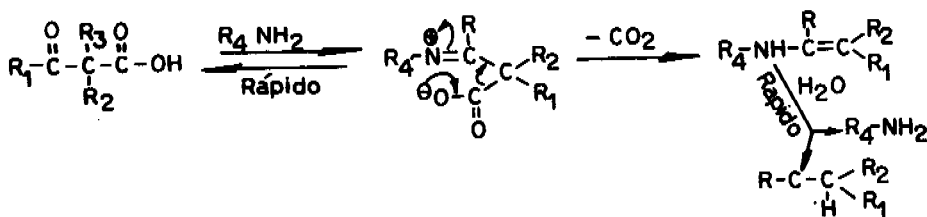


Los ácidos 2-quinolilil y 2-tiazolil acéticos son ácidos de este tipo (esquema 3).



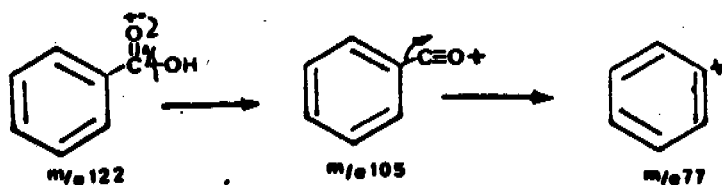
Esquema 3

Las aminas primarias catalizan la descarboxilación de ceto ácidos<sup>8</sup>, ya que el grupo ceto se convierte en una imina ( $\text{C=N-}$ ) y el imino ácido que resulta, se descarboxila más fácilmente que el ceto ácido original debido a que el nitrógeno de la función imino es más básico que el oxígeno de la función ceto.



Esquema 4

En años recientes se han efectuado estudios sobre el patrón de fragmentación en espectrometría de masas del ácido benzoico<sup>9,10</sup>, y sus derivados sustituidos o,m,p. En estos estudios no se observa descarboxilación por impacto electrónico, si no una pérdida de 17 unidades a partir del ión molecular por eliminación del grupo oxhidrilo para dar el fragmento de m/e (M-17) con la subsecuente pérdida de 28 unidades (CO), se forma un fragmento de m/e (M-45). Esta fragmentación es característica para ácidos aromáticos. (esquema 5).



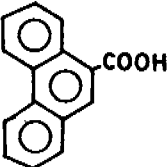
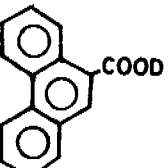
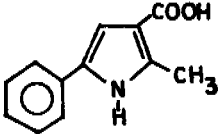
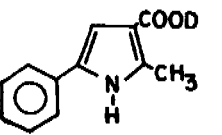
Esquema 5

En los derivados del ácido benzoico con un sustituyente en las posiciones o,m, ó p, no cambia la fragmentación variando únicamente la abundancia relativa de los fragmentos m/e (M-17), y m/e (M-45).

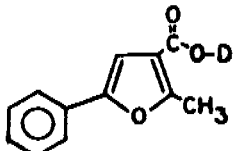
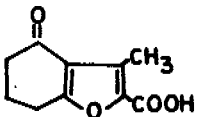
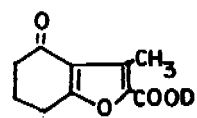
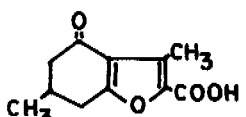
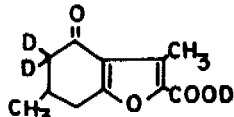
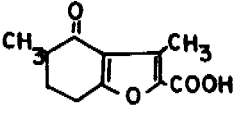
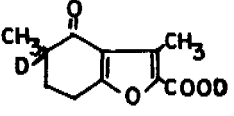
Reed y Reid<sup>11</sup>, al hacer estudios en espectrometría de masas de ácidos derivados del furano, han sugerido que puede ocurrir una descarboxilación térmica en las condiciones de trabajo del espectrómetro, y que la pérdida de CO<sub>2</sub> se efectúa por dos causas: térmico y por impacto electrónico.

Con el objeto de establecer si la descarboxilación se efectúa por tratamiento térmico ó por impacto electrónico, así como - la descripción de sus mecanismos y patrón de fragmentación, se analizaron derivados carboxílicos del furano y del pirrol.

Para este estudio fueron preparados los siguientes --  
compuestos:

Compuesto	Nombre	Fórmula
I	9-carboxi- -fenantreno.	
I'	9-carboxi-d- -fenantreno.	
II	3-carboxi-5-fenil- -2-metil pirrol.	
II'	3-carboxi-d-5-fe- nil-2-metil pirrol	

Compuesto	Nombre	Fórmula
III	3-carboxi-5-(3,4-dimetoxi fenil)-1,2-dimetil-pirrol	
III'	3-carboxi-d-5-(3,4-dimetoxi fenil)-1,2-dimetil-pirrol.	
IV	3-carboxi-5-fenil-N-(β-acetoxi etil)-2-metil-pirrol.	
IV'	3-carboxi-d-5-fenil-N-(β-acetoxi etil)-2-metil-pirrol.	
V	3-carboxi-5-fenil-2-metil-furano	

Compuesto	Nombre	Fórmula
V <sup>1</sup>	3-carboxi-d-5-fenil-2-metil-furano	
VI	2-carboxi-3-metil-4-oxo-4,5,6,7-tetrahidrobenzofurano.	
VI <sup>1</sup>	2-carboxi-d-3-metil-4-oxo-4,5,6,7-tetrahidrobenzofurano.	
VII	2-carboxi-3,6-dimetil-4-oxo-4,5,6,7-tetrahidrobenzofurano.	
VII <sup>1</sup>	2-carboxi-d-3,6-dimetil-4-oxo-4,5,6,7-tetrahidrobenzofurano-5,5-d <sub>2</sub> .	
VIII	2-carboxi-3,5-dimetil-4-oxo-4,5,6,7-tetrahidrobenzofurano.	
VIII <sup>1</sup>	2-carboxi-d-3,5-dimetil-4-oxo-4,5,6,7-tetrahidrobenzofurano-5-d <sub>1</sub> .	

### III.- DISCUSION Y RESULTADOS.

El compuesto 3-carboxi-5-fenil-2-metil-furano ( V ), al ser analizado por espectrometría de masas no sufre una fragmentación como la del ácido benzoico. Su principal mecanismo de fragmentación es la descarboxilación (  $M-CO_2$  ), dando como pico base el fragmento de m/e ( M-44 ). Con el objeto de ver si esta descarboxilación se está efectuando por impacto electrónico ó por calentamiento ( en el espectrómetro se utilizó una temperatura de 60-70°C, y presión de  $1 \times 10^{-4}$  mm de Hg, en el sistema de introducción de la muestra a la cámara de ionización temperatura de 215°C ) se hicieron pruebas variando la temperatura en la cámara de ionización de 215-160°C obteniéndose el mismo patrón de fragmentación fig, ( 9 ), esquema ( 14 ), por lo tanto se puede conciderar que no hay descomposición térmica de la muestra en el espectrómetro y la fragmentación de descarboxilación para dar el pico base se está verificando por impacto electrónico.

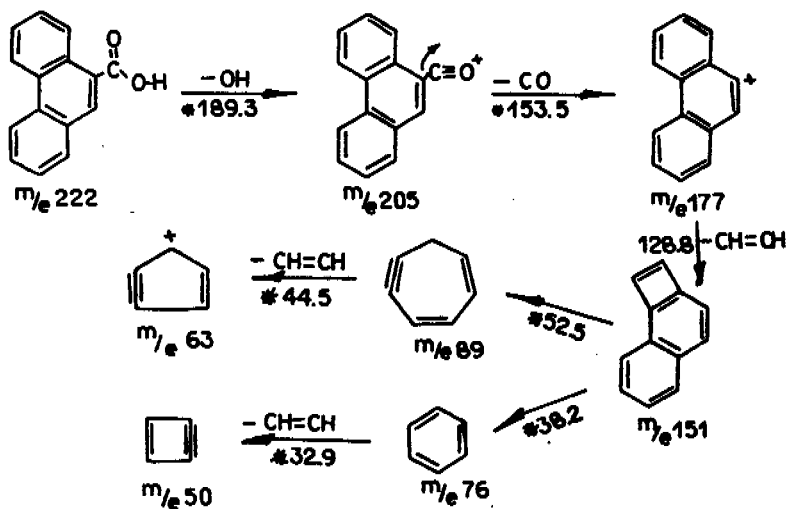
Para confirmar este hecho el ácido 3-carboxi-5-fenil-2-metil-furano se calentó a 200°C a presión ambiente y su análisis por espectrometría de masas presenta el mismo espectro del de la fig. ( 9 ).

Para comprobar si el protón del ácido que sufre descarboxilación es el que regresa al fragmento descarboxilado, ó el protón es tomado de otro fragmento ó de otra molécula de ácido sin descarboxilar, se deutero el compuesto V, obteniéndose el compuesto monodeuterado en el grupo carboxilo; el 3-carboxi-d-5-fenil-2-metil-furano ( V<sup>d</sup> ). El espectro de ma-

sas de este compuesto monodeuterado fig. ( 10 ), esquema ( 15 ), presenta un ión molecular de  $m/e$  203 y se observa al igual que en el ácido sin deuterar, la fragmentación que da lugar al pico base  $m/e$  159 ( M-44 ) es por descarboxilación , se observa en este fragmento un incremento de una unidad de masa con respecto al mismo fragmento de  $m/e$  ( M-44 ) del ácido sin deuterar debido a la incorporación del deuterio a la molécula descarboxilada. Esquema ( 15 ). Para comprobar que la descarboxilación se esta efectuando por impacto electrónico y no por calentamiento, el ácido deuterado se sometió a las mismas pruebas que el ácido sin deuterar obteniéndose los mismos resultados.

A continuación se proponen y discuten los mecanismos y los patrones de fragmentación de los ácidos estudiados.

9-carboxi-fenantreno. ( I ).-El ión molecular de este ácido es (  $m/e$  222 ) es el pico base, su espectro fig. ( 1 ) es característica de un ácido aromático<sup>9,10</sup> con una pérdida de 17 unidades a partir del fragmento de  $m/e$  222 para dar el fragmento de  $m/e$  205 , y la subsecuente pérdida de 28 unidades para dar el fragmento de  $m/e$  177 ( M-45 ) , esquema ( 6 ).



IV ESQUEMA 6

\*\* En los compuestos analizados los mecanismos y patrones de fragmentación están confirmados por la presencia de sus picos metaestables en los espectros. En los esquemas los valores de los picos metaestables están dados en las flechas de paso de un fragmento a otro.



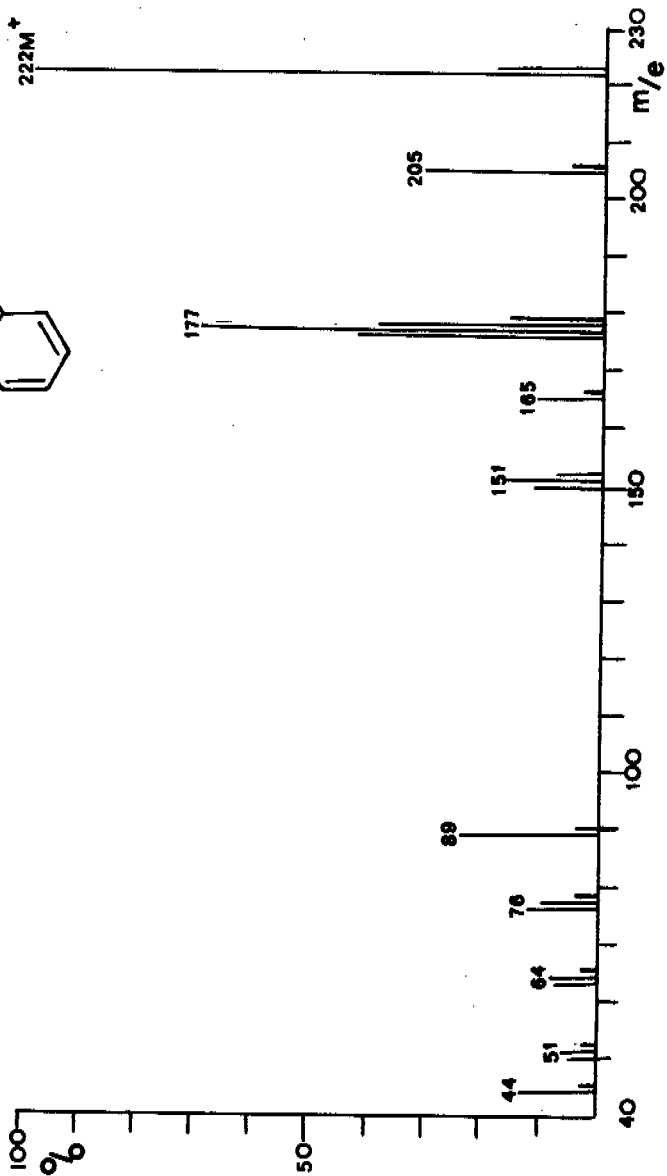
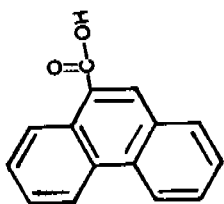
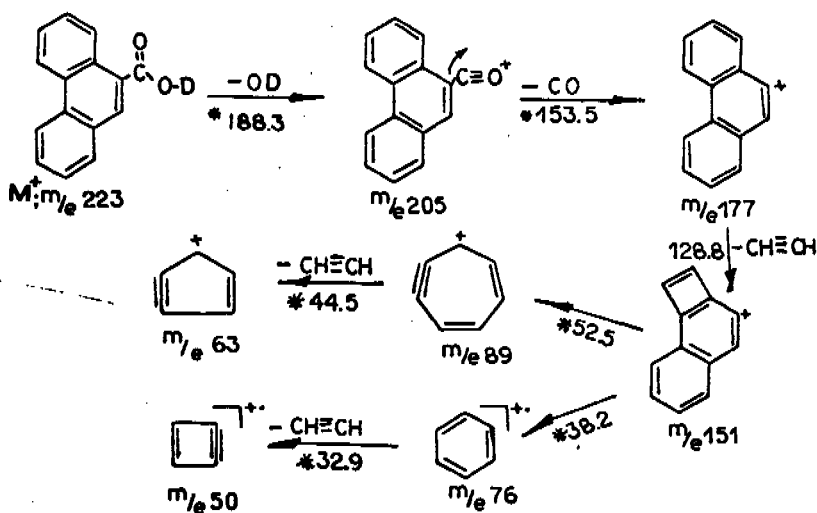


FIGURA-1

9-carboxi-d-fenantreno . ( I' ) . Lo mismo sucede con el ácido deuterado, en el cuál sobresale la pérdida de 18 unidades característico de la pérdida de ( OD ) y la subsecuente pérdida de 28 unidades para dar un fragmento de  $m/e$  177 (  $M - ( COOD)$  ) fig. ( 2 ), esquema ( 7 ).



ESQUEMA 7

3-carboxi-5-fenil-2-metil-pirrol . ( II ) . - El ión molecular que presenta el espectro de masas fig. ( 3 ) de este compuesto es - de  $m/e$  201 con una abundancia relativa muy pequeña al igual que el fragmento de  $m/e$  200 (  $M-1$  ), característico de pirroles con sustituyentes alquílicos en la posición 2.<sup>12, 13</sup> En este espectro se observa una pérdida de 44 unidades (  $M - CO_2$  ) a partir del fragmento de  $m/e$  201 -

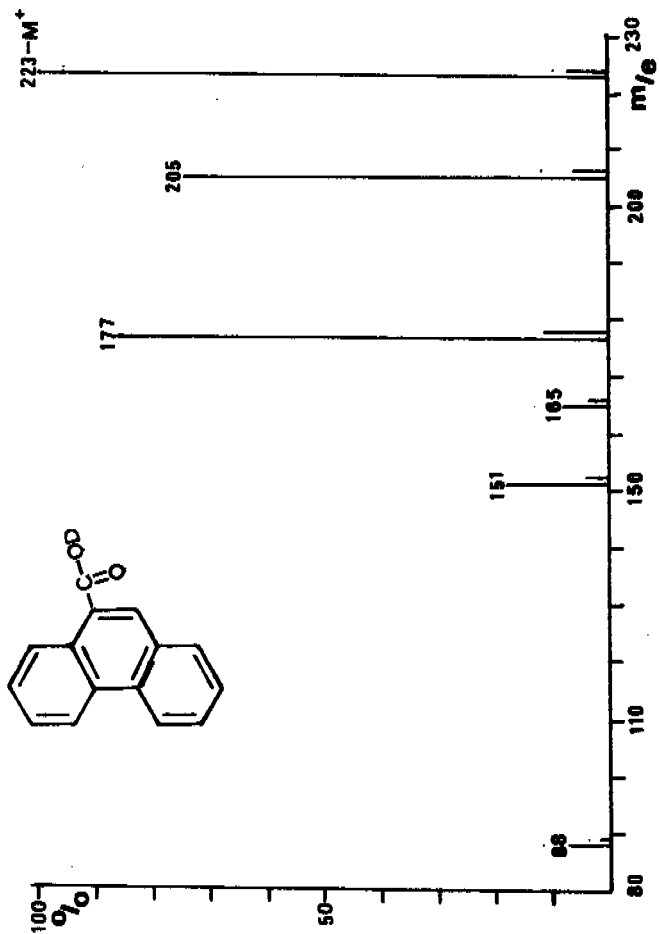
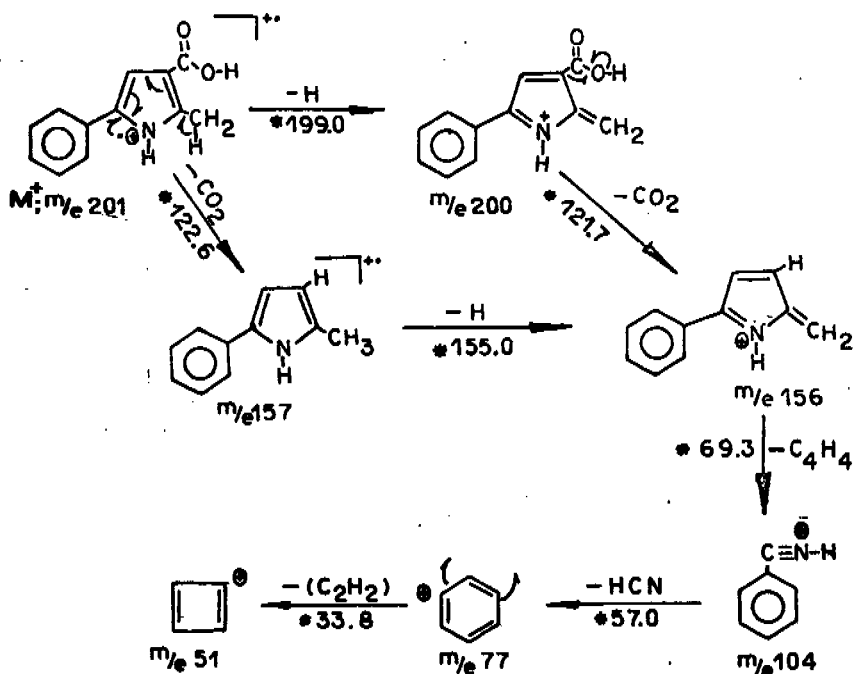


FIGURA-2

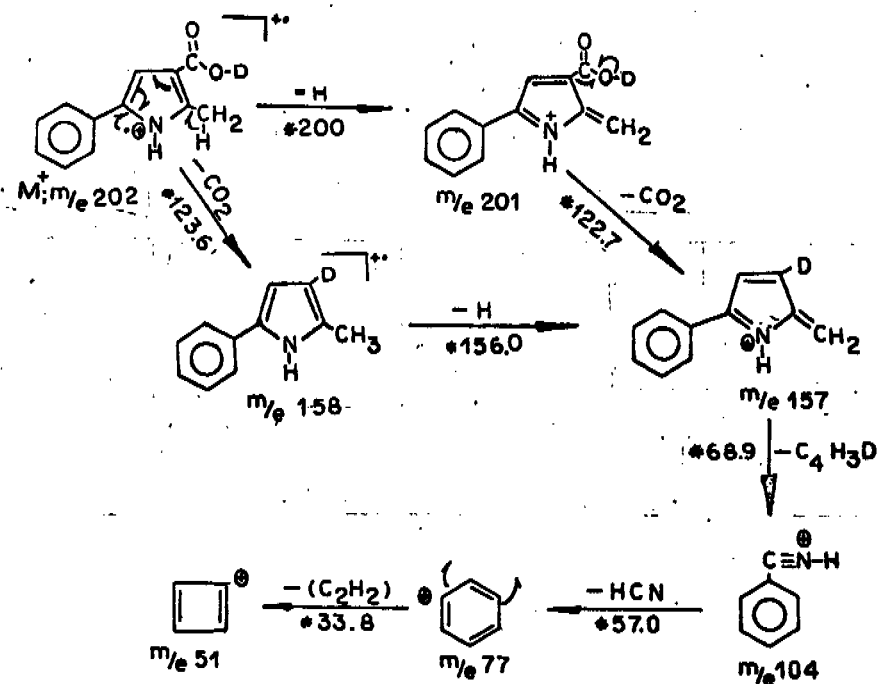
para dar el fragmento correspondiente de  $m/e$  157, este hecho se comprueba con la presencia del pico metaestable a 122,6, también se observa la pérdida de 44 unidades a partir del fragmento de  $m/e$  200 -- ( $M-1$ ),  $m/e$  156 comprobado con su pico metaestable 121,7. El fragmento de  $m/e$  157 pierde un hidrógeno del metilo de la posición 2 para dar el fragmento de  $m/e$  156, como se muestra en el esquema (8).



3-carboxi-d-5-fenil-2-metil-pirrol. (II'). - Este compuesto - presenta en el espectro de masas un ión molecular  $m/e$  202 fig. (4) - debido a la incorporación del deuterio a la molécula. Al igual que en - el compuesto no deuterado (II) se observa la pérdida de una unidad -

para dar el fragmento de  $m/e$  201 ( M-1 ). A partir de éstos fragmentos se obtienen los correspondientes picos de  $m/e$  158 y 157, debidos a la pérdida de 44 unidades ( M-CO<sub>2</sub> ). Lo anterior indica que se lleva a cabo una descarboxilación con transposición intramolecular del deuterio.

El ión  $m/e$  157 pierde el deuterio incorporado en el fragmento neutro C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>D tal como se muestra en el esquema ( 9 ).



ESQUEMA 9

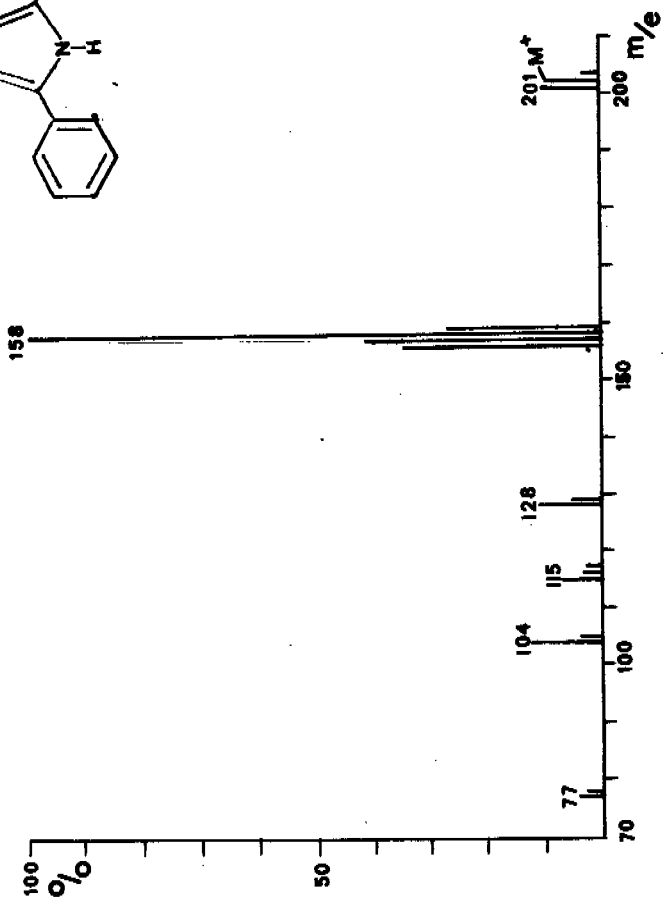
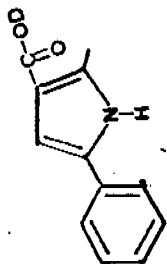


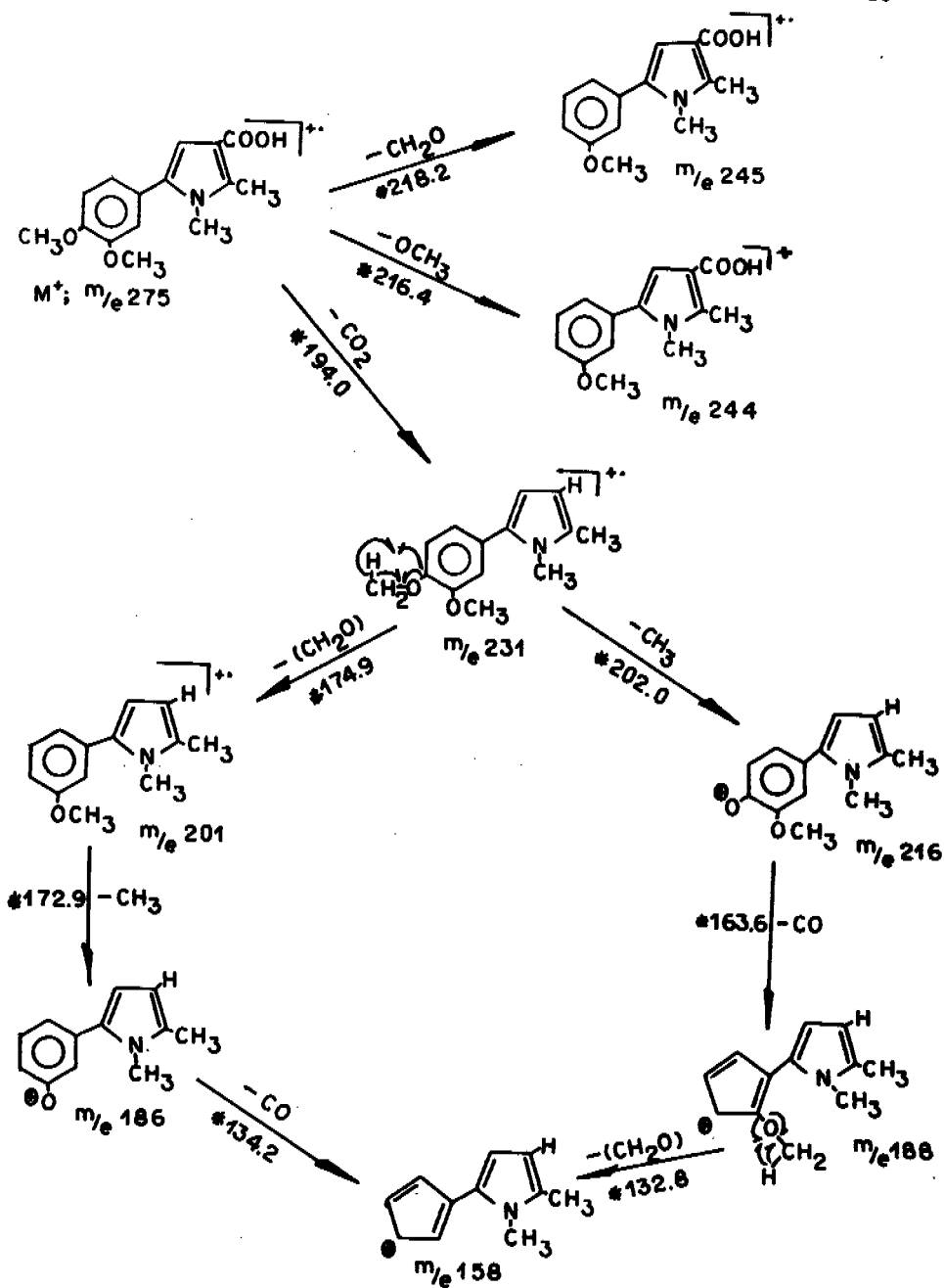
FIGURA-4

3-carboxi-5-(3,4-dimetoxifenil)-1,2-dimetil-pirrol. (III).

El compuesto presenta un ión molecular de m/e 275 fig. ( 5 ). El pico base en este espectro es el fragmento de m/e 231 ( M-CO<sub>2</sub> ), debido nuevamente a la descarboxilación de este ácido por impacto electrónico; y en forma secundaria después de la descarboxilación, se verifica la fragmentación característica de un anillo bencénico sustituido con grupos metoxilo. Esquema ( 10 ).

3-carboxi-d-5-(3,4-dimetoxifenil)-1,2-dimetil-pirrol.--

( III' ). El ión molecular ( m/e 276 ) es apenas perceptible fig. ( 6 ), el pico base es el fragmento de m/e 232, que corresponde al fragmento que resulta de la pérdida de CO<sub>2</sub> e incorporación del deuterio. Por lo demás se sigue el mismo patrón de fragmentación de la molécula sin deuterar. Con la diferencia de una unidad de peso debido al deuterio incorporado. Esquema ( 11 ).



ESQUEMA 10



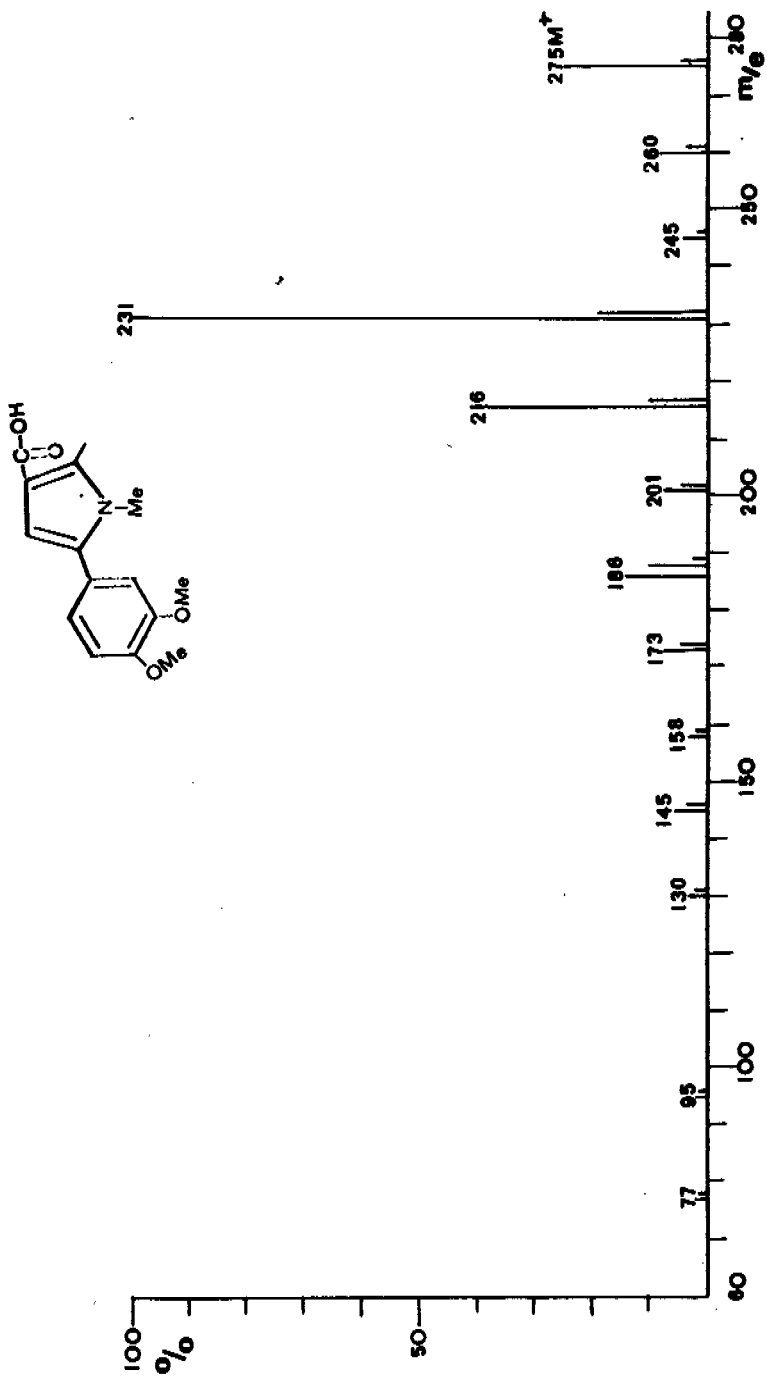
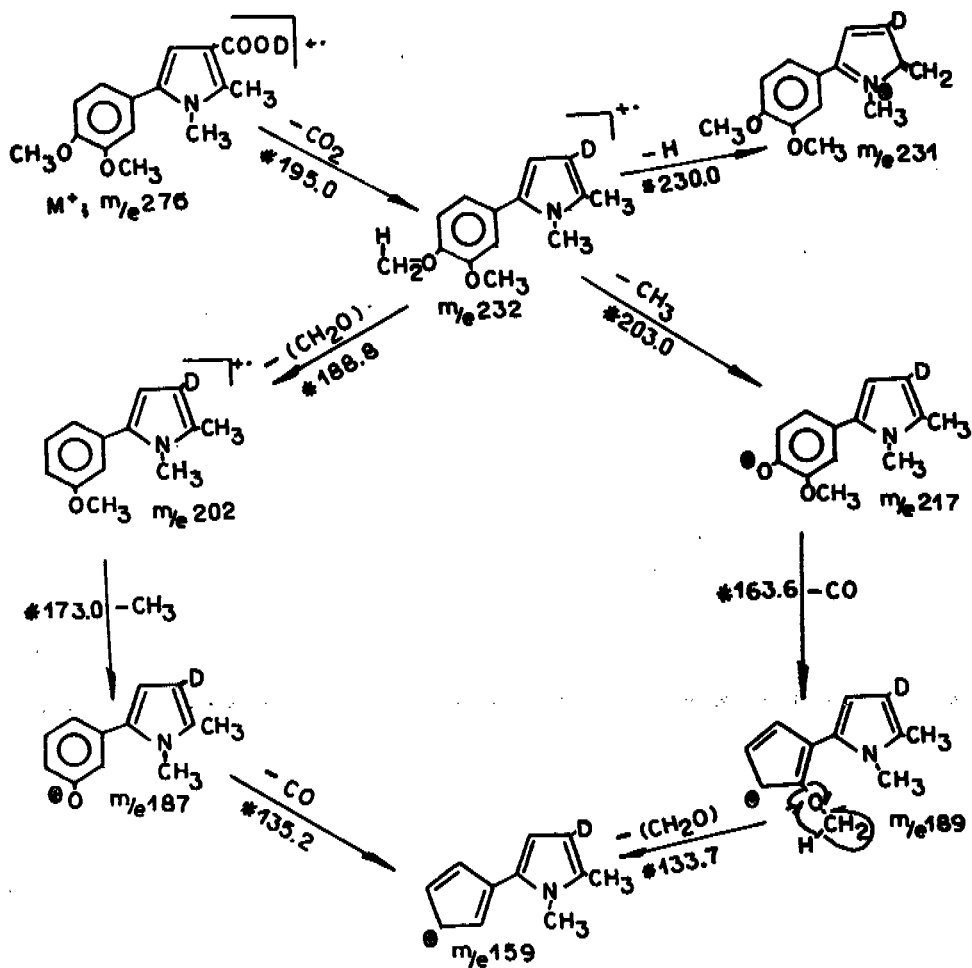


FIGURA-5



ESQUEMA 11

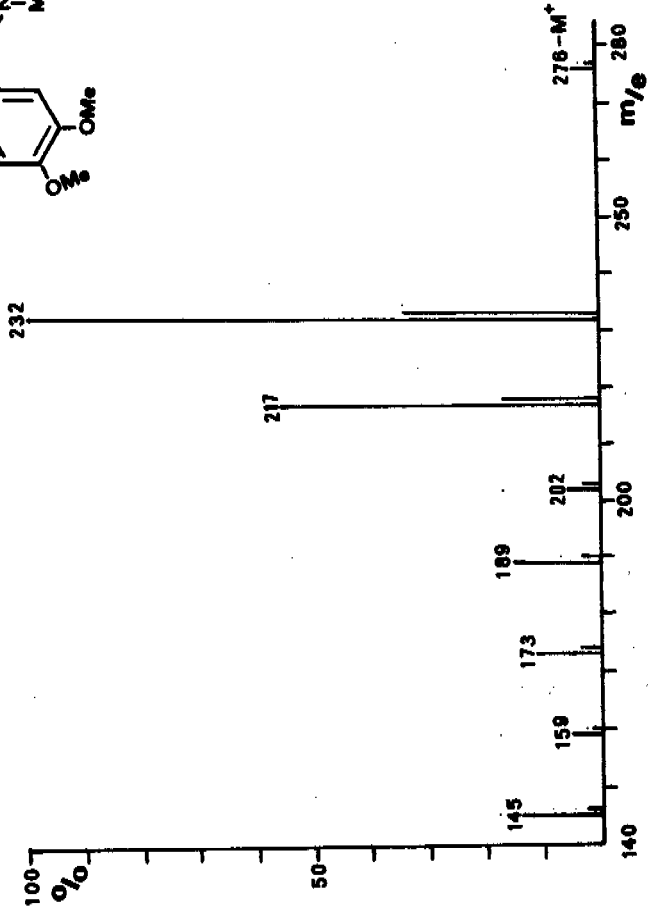
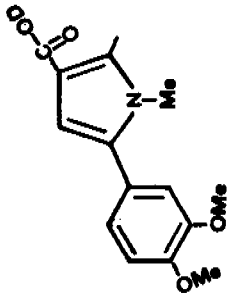


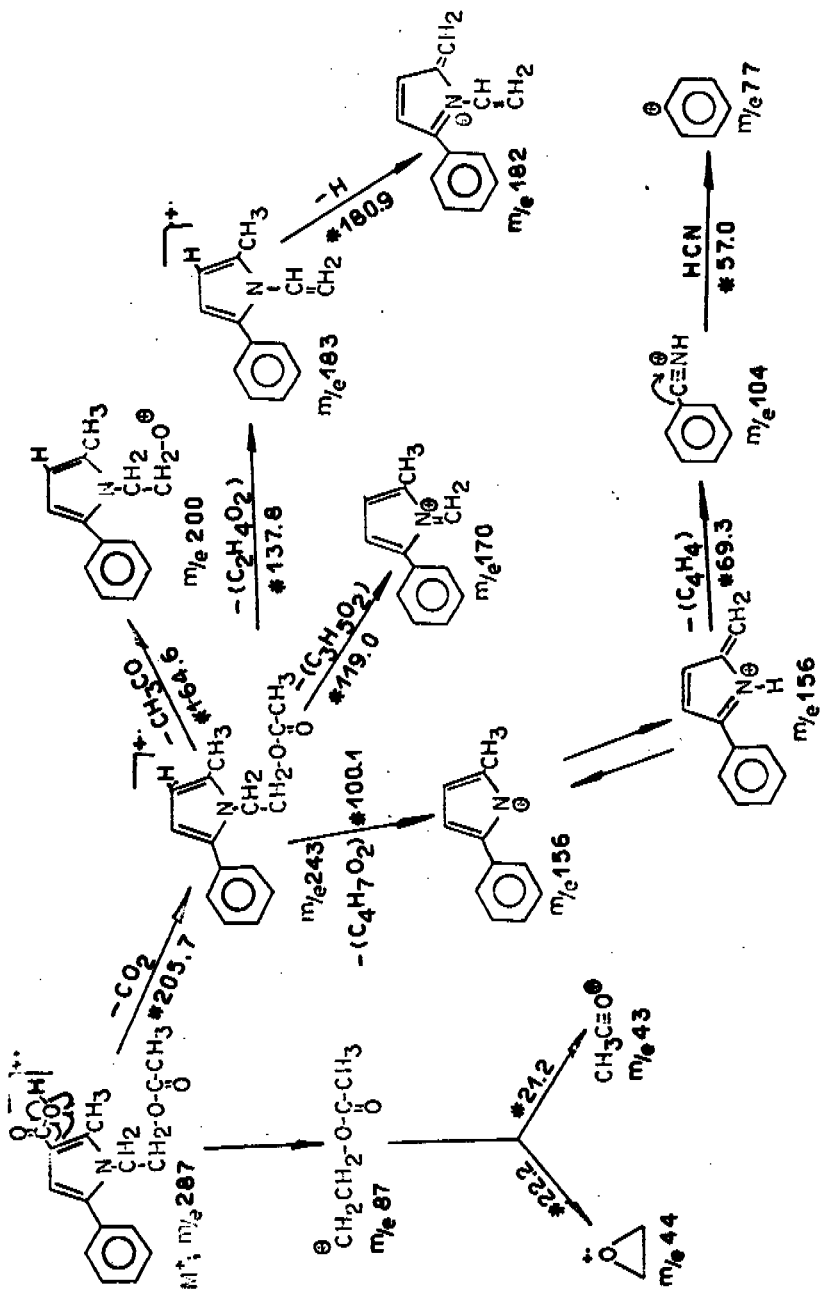
FIGURA - 6

3-carboxi-5-fenil-N-( "β " -acetoxietil )-2-metil-pirrol. ( IV ).

En el espectro de este compuesto fig. ( 7 ) se observa el ión molecular de m/e 287, el fragmento de m/e 243 resultante de la descarboxilación no es el pico base aunque es abundante . Siéndo en este caso , el pico base el catión de m/e 87 , que resulta de la eliminación del grupo acetoxietilo insertado sobre el nitrógeno. Además de estos fragmentos importantes se obtienen los fragmentos de m/e 200 ( por pérdida del grupo CH<sub>3</sub>-C-O ), m/e 170, m/e 182, y m/e 156 que se originan a partir del fragmento de m/e 243, como se comprueba por la presencia de sus respectivos metaestables . El fragmento de m/e 104 se obtiene a partir del fragmento de m/e 156 por pérdida de ácido cianhídrico del fragmento de m/e 104 se obtiene el de m/e 77. Los fragmentos de m/e 43 y 44 se obtienen a partir del fragmento de m/e 87. esquema ( 12 )

3-carboxi-d-5-fenil-N-( "β " -acetoxietil )-2-metil-pirrol.

( IV' ). -Este espectro presenta un ión molecular de m/e 288, que confirma la incorporación de deuterio y el mismo patrón de fragmentación que el ácido sin deuterar ( IV ), con la diferencia de una unidad de masa . En los respectivos fragmentos fig. ( 8 ), esquema ( 3 )



ESQUEMA 12

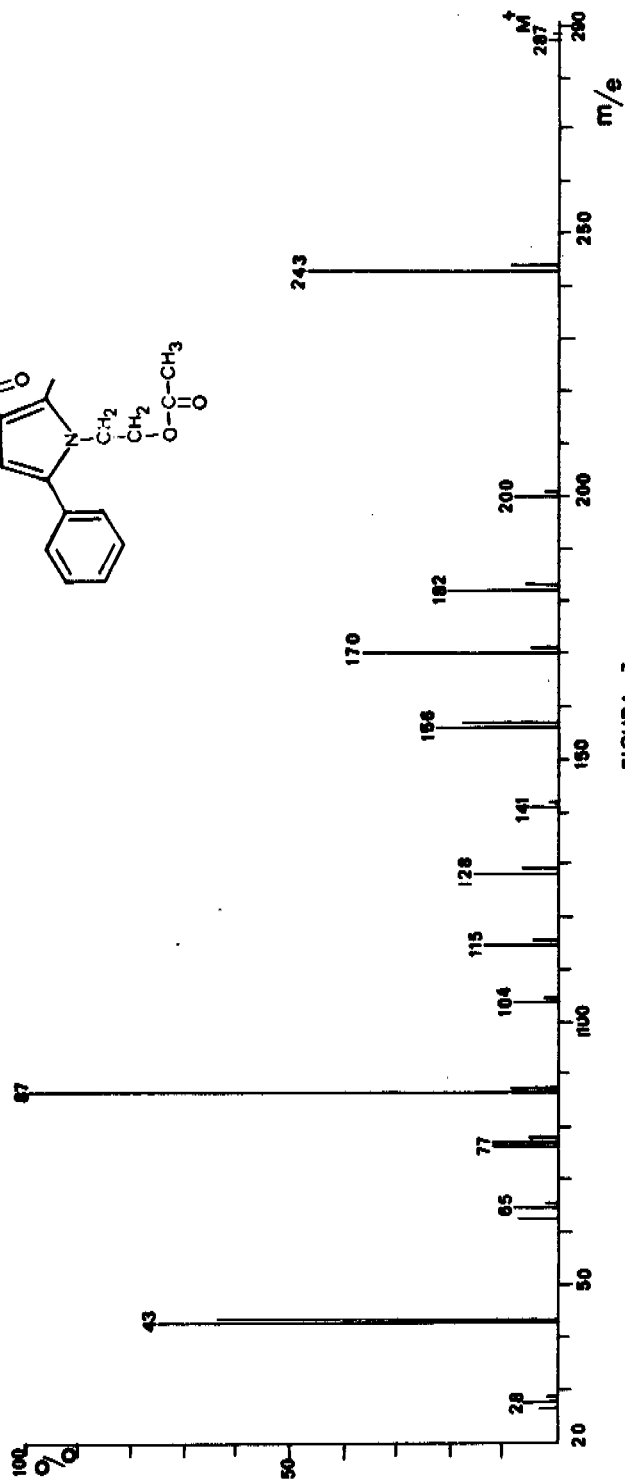
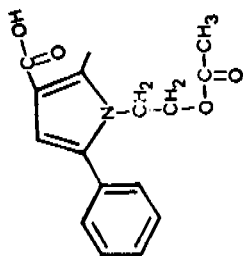
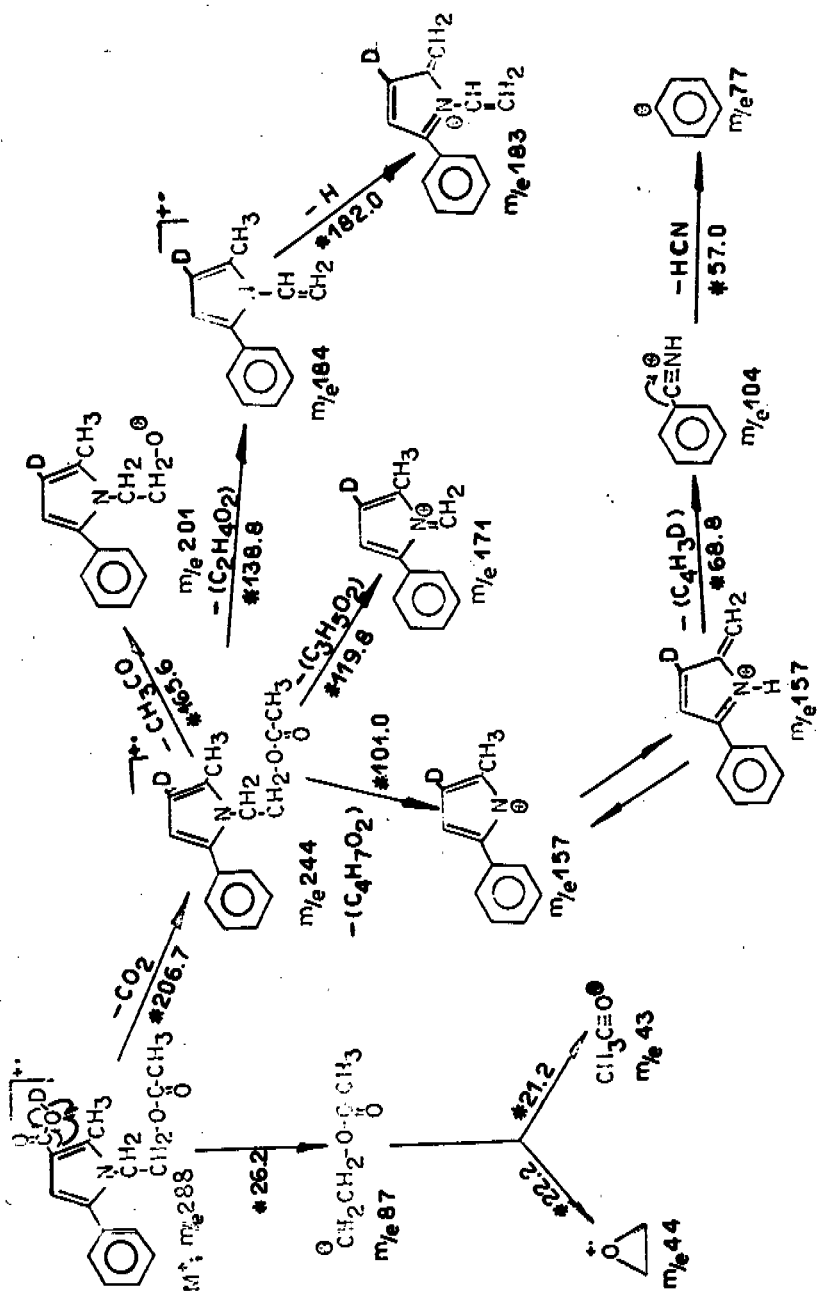


FIGURA-7



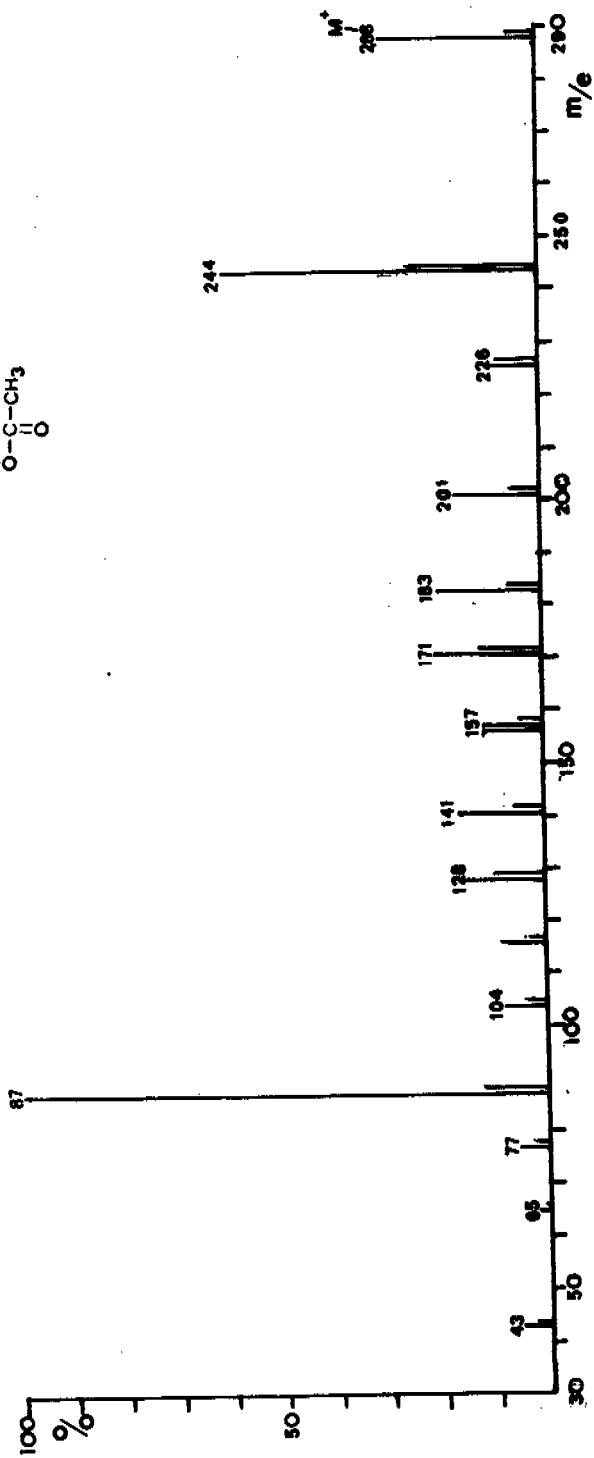
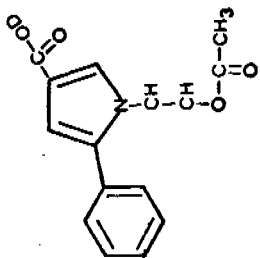
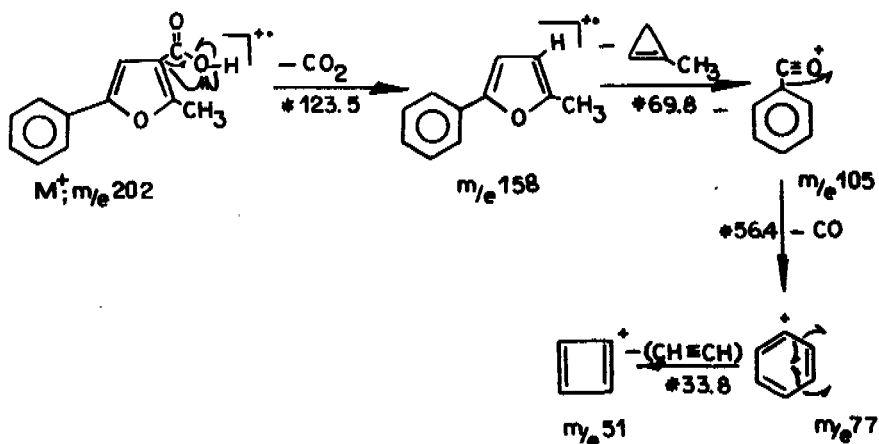


FIGURA-8



3-carboxi-5-fenil-2-metil-furano. (V). - El ión molecular de este compuesto es  $m/e$  202 y en este caso es el pico base; lo que indica una mayor estabilidad en la molécula ionizada. En comparación con los derivados del pirrol. El fragmento  $m/e$  158 comprobado por su pico metaestable a 123.5 corresponde a la descarboxilación. La presencia del fenilo en la posición "α" al heteroátomo es el responsable del fragmento de  $m/e$  105<sup>14</sup>, del cual se originaron  $m/e$  77 y  $m/e$  51. fig. (9). esquema (14)



ESQUEMA 14

3-carboxi-d-5-fenil-2-metil-furano. (V'). - En el espectro de este producto se observa la misma fragmentación que en el ácido protonado, apareciendo algunos fragmentos con una unidad más de peso debido a la incorporación de deuterio en ellos. El ión molecular tiene una  $m/e$ -

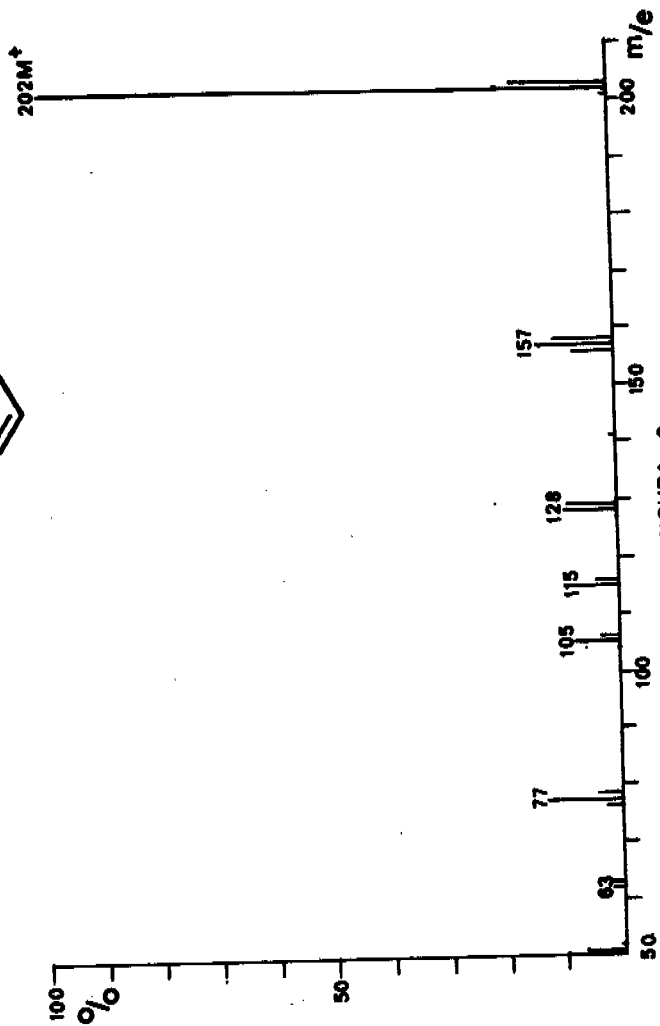
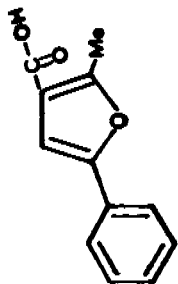
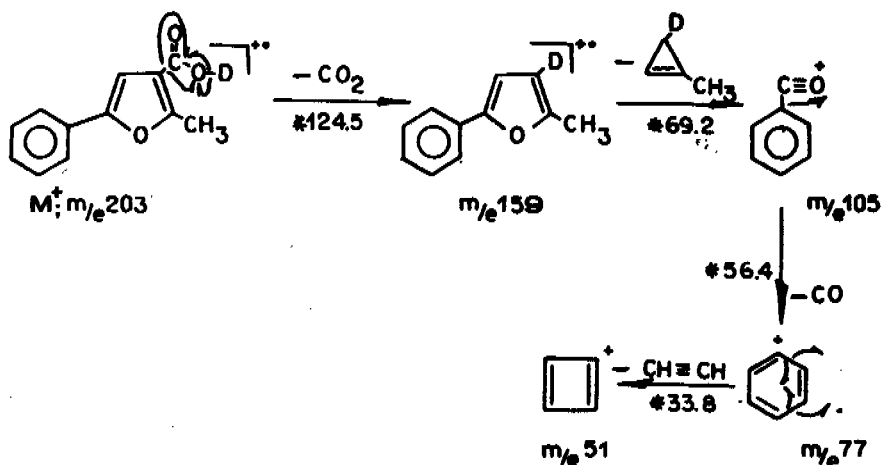


FIGURA-9

203 el cual confirma la monodeuteración. La presencia del fragmento de  $m/e$  159, que contiene deuterio indica que se está efectuando una descarboxilación.

El resto del espectro es igual al del compuesto sin deutarar.-  
fig. ( 10 ), esquema ( 15 ).



ESQUEMA 15

2-carboxi-3-metil-4-oxo-4,5,6,7-tetrahidrobenzofurano. ( VI ).-Fig.-  
( 11 ), esquema ( 16 ). A partir del ión molecular de  $m/e$  194 se obtiene el pico base de este espectro  $m/e$  166 por pérdida de un fragmento neutro de 28 unidades ( $CH_2=CH_2$ ). El fragmento de  $m/e$  138 se obtiene -- por pérdida de 28 unidades a partir del fragmento de  $m/e$  166, y por pérdida de 44 unidades ( $CO_2$ ), de cada uno de los fragmentos ya descritos se obtienen los picos de  $m/e$  150,  $m/e$  122 y de  $m/e$  94 respectivamente. El fragmento de  $m/e$  93 se obtiene por pérdida de un hidrógeno del fragmento de  $m/e$  94.

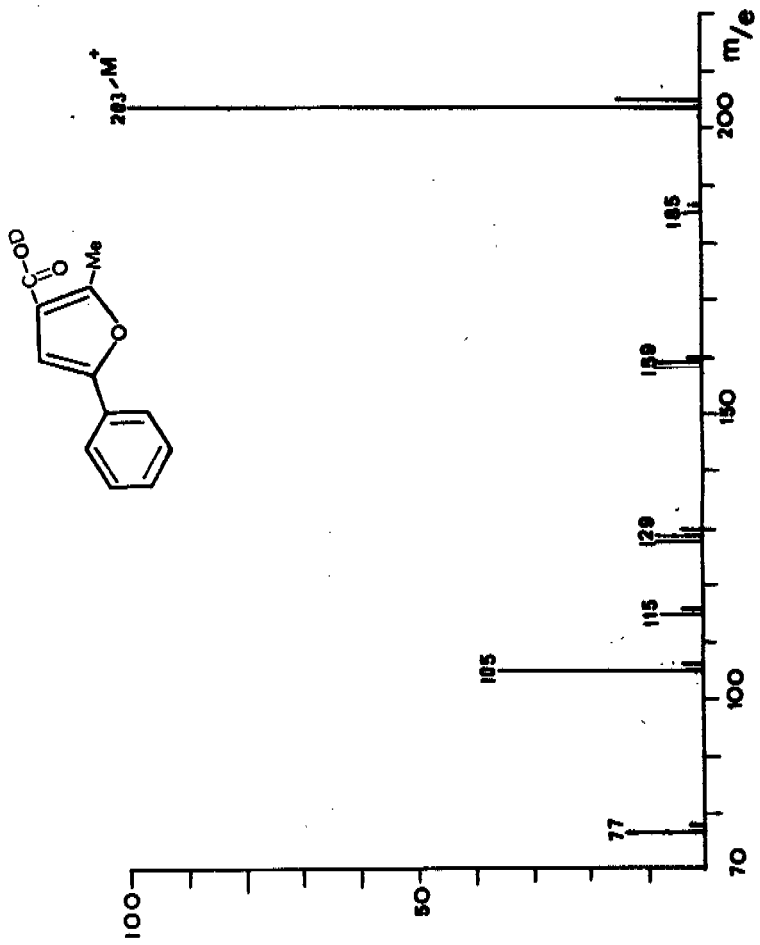


FIGURA - 10

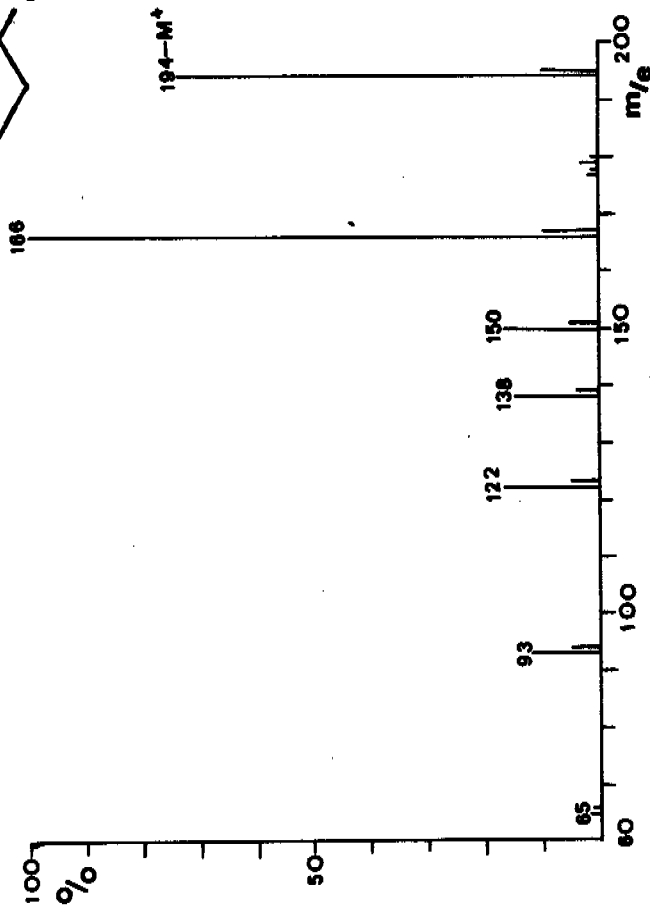
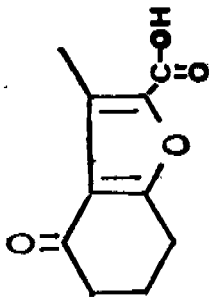
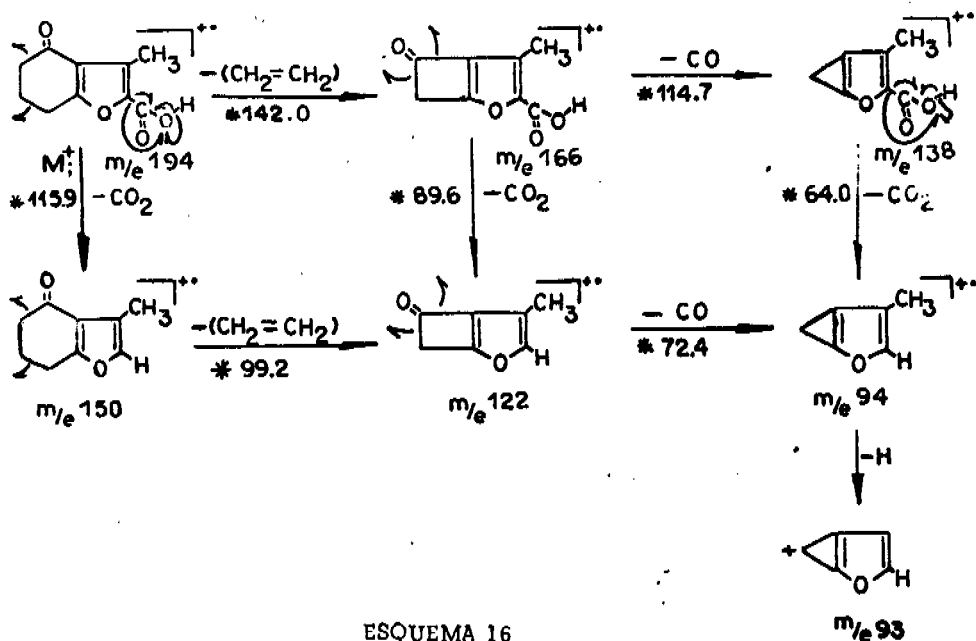


FIGURA - 11



ESQUEMA 16

2-carboxi-d-3-metil-4-oxo-4,5,6,7-tetrahidrobenzofurano. (VI')

Fig. ( 12 ).- Al analizar el espectro de masas de este compuesto se observa el ión molecular de m/e 195.

Por descarboxilación de los iones m/e 195, m/e 167 y 139 se obtienen los fragmentos m/e 151, m/e 123 y 95, que indican que el deuterio regreso a la misma posición que tenía el grupo carboxilo.

Los demás fragmentos significativos de m/e 167 y m/e 139 corresponden al mismo patrón de fragmentación del ácido sin deuterar, aumentando en una unidad su masa. La formación del fragmento de m/e 65 se debe a la pérdida de ( DCO ) del fragmento de m/e 95; la pérdida de acetileno como-- fragmento neutro de m/e 65 conduce al fragmento de m/e 39, esquema ( 17 ).

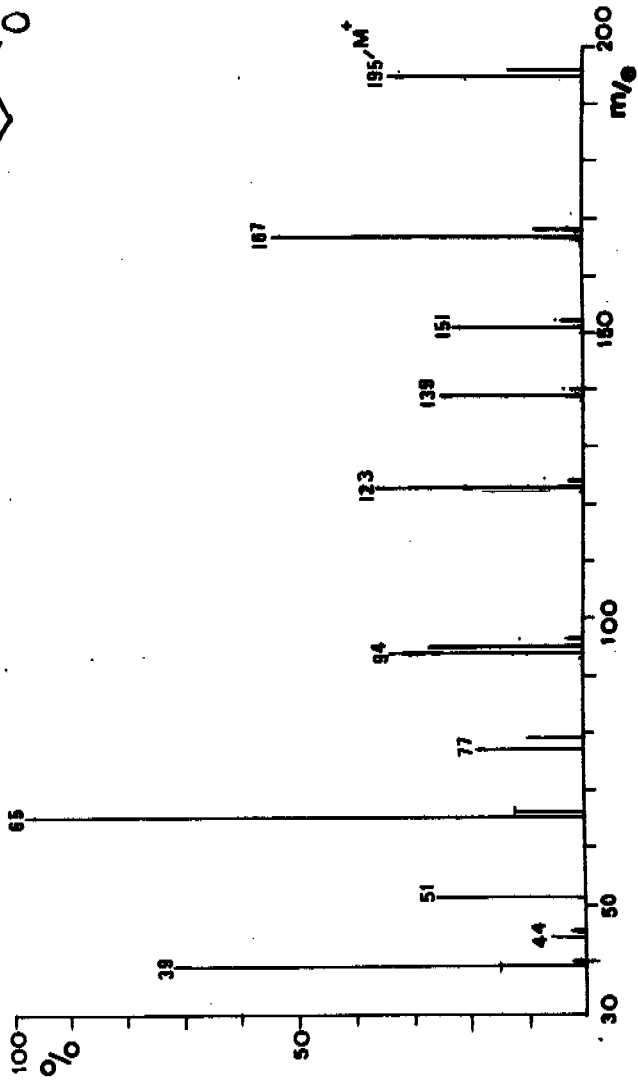
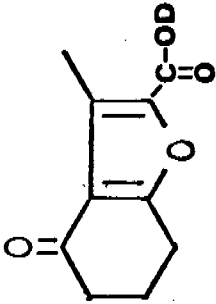
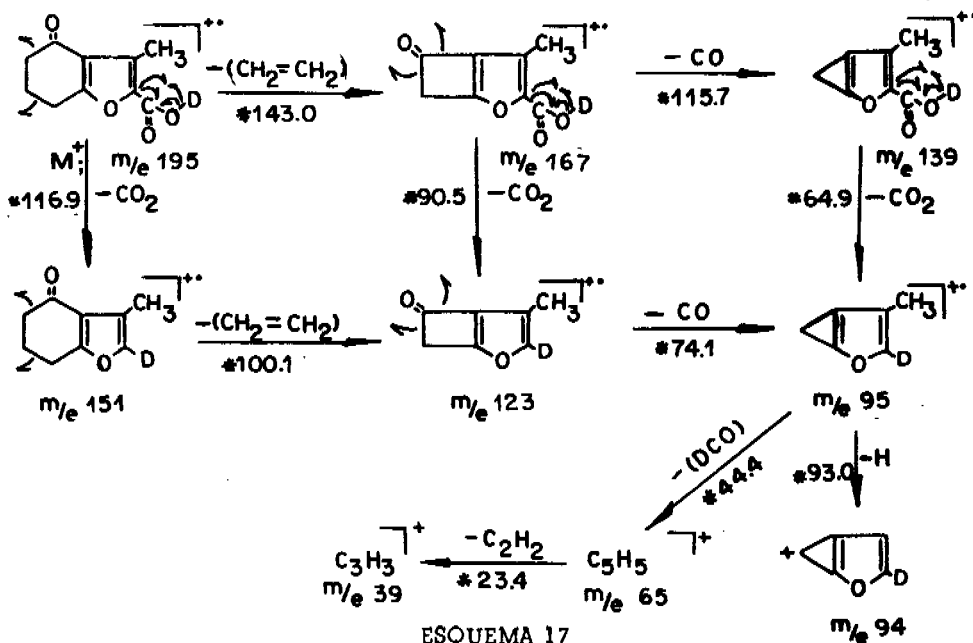


FIGURA-12



2-carboxi-3, 6-dimetil-4-oxo-4, 5, 6, 7-tetrahidrobenzofurano.

(VII). -Fig. (13). Este compuesto presenta un ión molecular de m/e 208, esquema (18); el siguiente fragmento de m/e 166 representa la del fragmento (CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>3</sub>) característico de este tipo de compuestos, <sup>15</sup> posteriormente se observa el ión de m/e 122 por pérdida de CO<sub>2</sub> (166-44).

La pérdida de 28 unidades a partir del fragmento de m/e 166 -- produce el fragmento de m/e 138; de este fragmento así como también del de m/e 122 se obtiene el fragmento de m/e 94. Este fragmento por pérdida de un hidrógeno produce el ión de m/e 93. La presencia de los picos me-



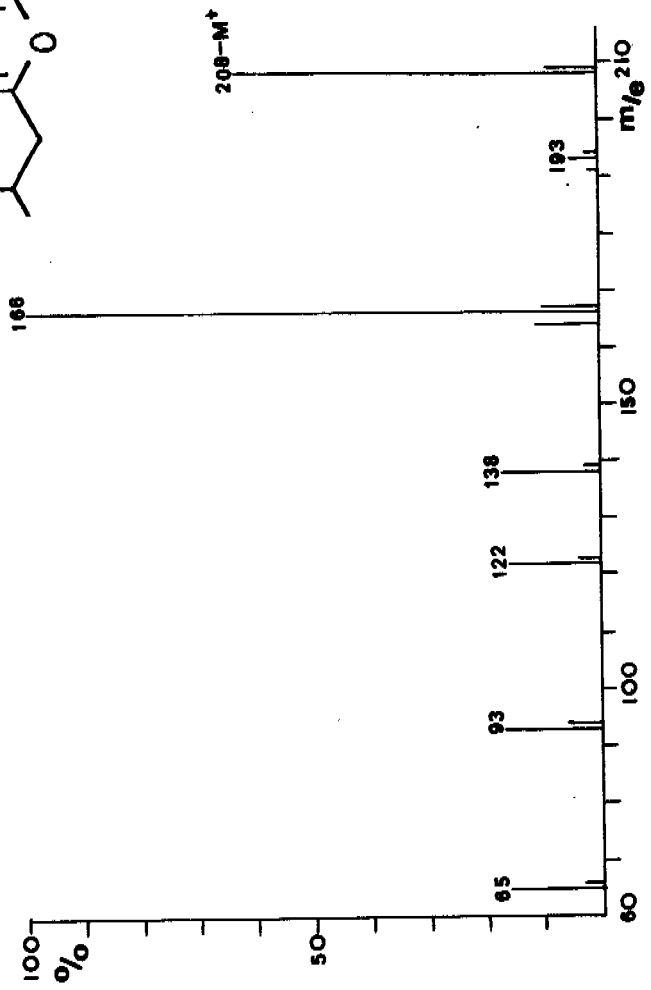
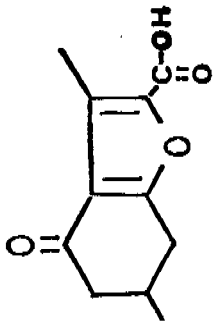
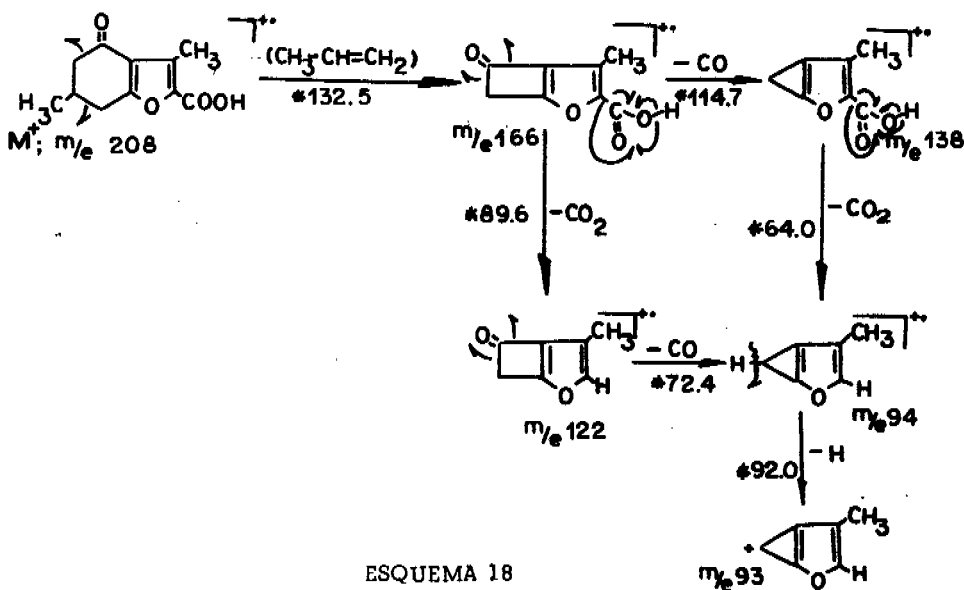


FIGURA - 13

taestables a 89.6 y 64.0 comprueba que las descarboxilaciones para dar los fragmentos de m/e 122 y 94 respectivamente, se verifican por impacto electrónico y no por descomposición térmica en el espectrómetro de masas.



2-carboxi-d-3,6-dimetil-4-oxo-4,5,6,7-tetrahydrobenzofurano.

5,5-d<sub>2</sub>. (VII'). Fig. (14).- Este compuesto da un ión molecular de m/e-211 el cuál confirma que la molécula contiene 3 deuterios, 2 de ellos "α" al carbonilo y el otro en substitución del protón del ácido. Este compuesto

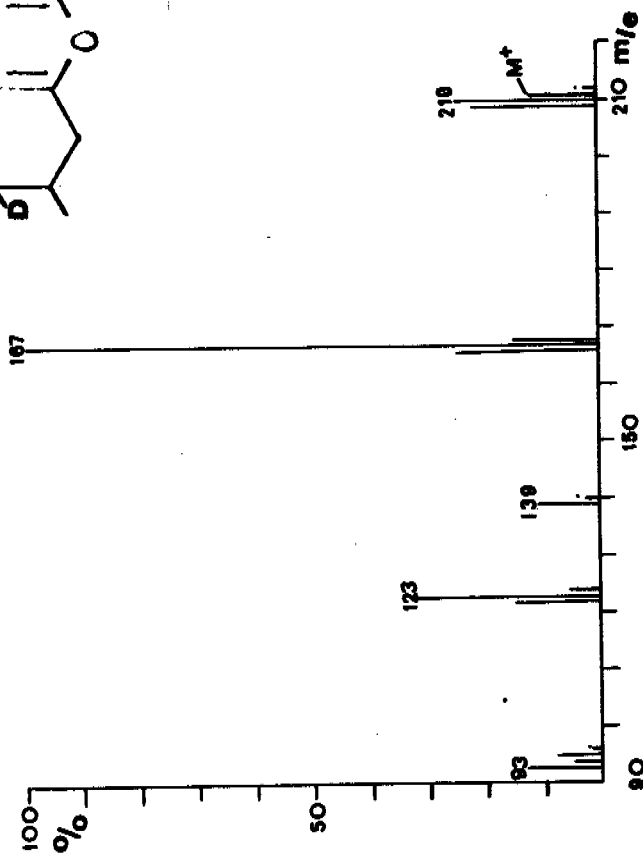
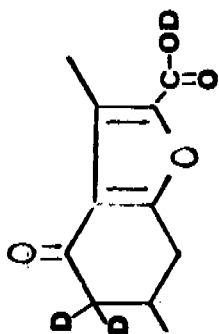
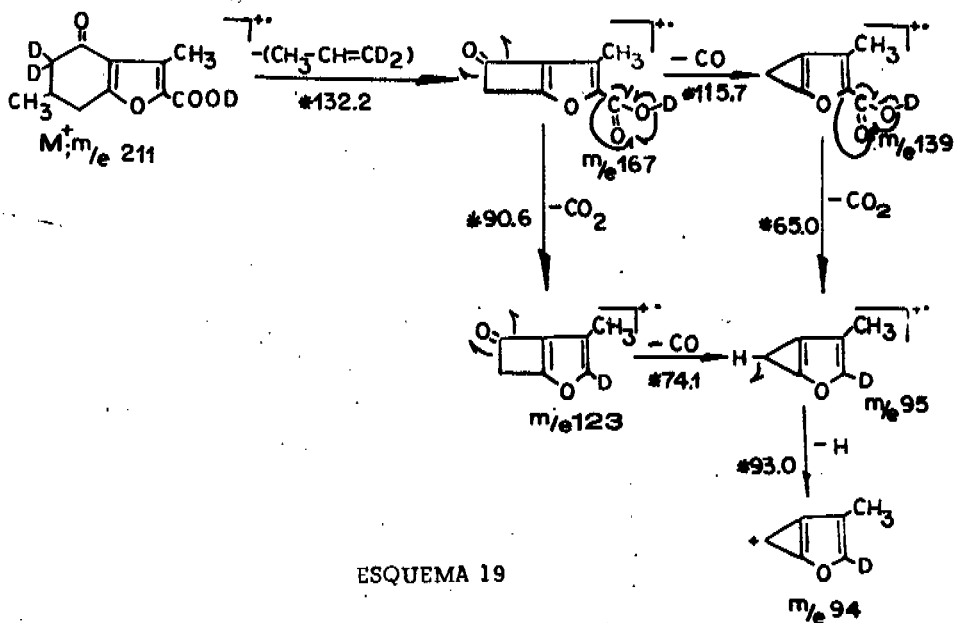


FIGURA - 14

también sirve para ilustrar la fragmentación del compuesto ( VIII ), ya que ambos sufren el mismo patrón de fragmentación. La obtención del fragmento de m/e 167 resulta de la pérdida del fragmento neutro ( CH<sub>3</sub>-CH=CD<sub>2</sub> ). La descarboxilación ocurre como en el caso del ácido sin deuterar, dando el fragmento de m/e 123. Del fragmento de m/e 167 por pérdida de monóxido de carbono ( CO ) se obtiene el fragmento de m/e 139 y de este 6 del de m/e 123 se puede llegar al fragmento de m/e 95 por pérdida de CO<sub>2</sub> y CO- respectivamente. El fragmento de m/e 94 se obtiene por pérdida de un hidrógeno del fragmento de m/e 95. Esquema ( 19 ).



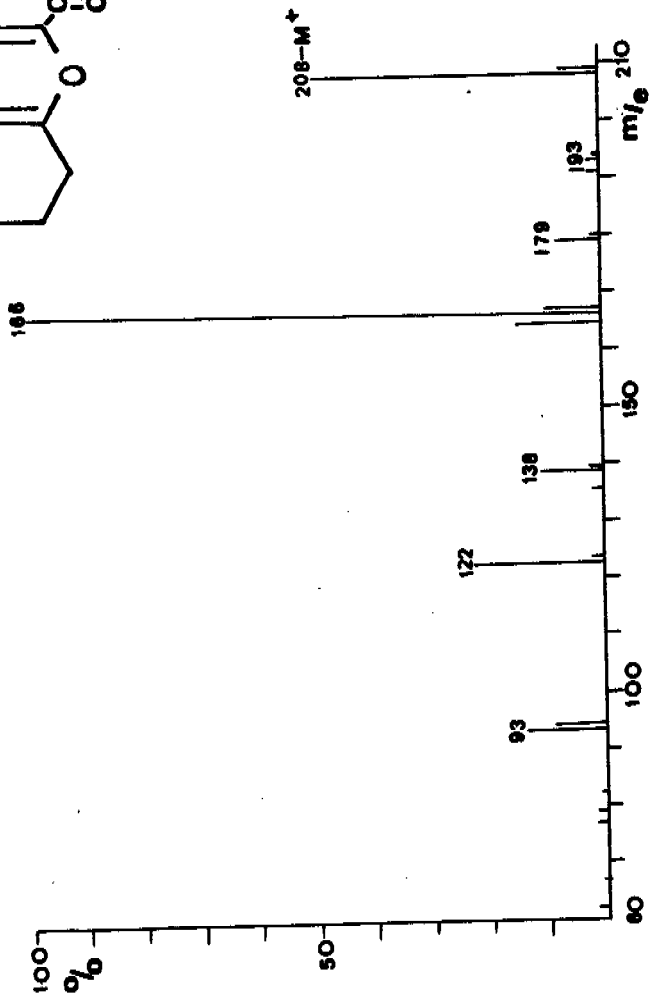
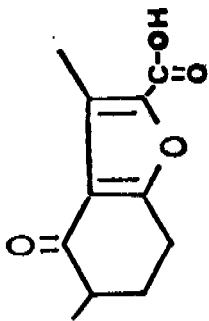


FIGURA-15

2-carboxi-3,5-dimetil-4-oxo-4,5,6,7-tetrahidrobenzofurano.-

( VIII ). Fig. ( 15 ).- Este compuesto presenta un ión molecular de m/e 208 verificando la misma fragmentación ya descrita para su isómero el compuesto ( VII ). Esquema ( 18 ).

2-carboxi-d-3,5-dimetil-4-oxo-4,5,6,7-tetrahidrobenzofurano.

-d<sub>1</sub>. ( VIII' ). Fig. ( 16 ). El espectro presenta un ión molecular de m/e 210 que corresponde al compuesto con incremento de masa de dos unidades; debido a la incorporación de deuterio en la posición "α" al carbonilo de la posición 5, y en el grupo COOH, la fragmentación que se verifica como prueba que se han llevado a cabo estas deuteraciones y así el rompimiento "α" al carbonilo y "β" al doble enlace da el fragmento de m/e 167 por pérdida de 43 unidades de masa, al eliminarse el fragmento neutro ( CH<sub>3</sub> CD=CH<sub>2</sub> ). A partir de este fragmento se obtiene el correspondiente de m/e 123 que corresponde al fragmento descarboxilado ( -CO<sub>2</sub> ). Todos los demás fragmentos son los mismos ya descritos para su isómero el compuesto ( VII I ). Esquema ( 19 ).

Resultados.- La comprobación de que la descarboxilación en los compuestos estudiados se lleva a cabo por impacto electrónico se apoya en los picos metaestables correspondientes. En la literatura está descrito<sup>15</sup> que los benzofuranos pierden el fragmento CHO del carbono 2.

Al analizar el patrón de fragmentación de los compuestos VI, VII y VIII se observa la pérdida del fragmento CHO de los iones correspondientes.

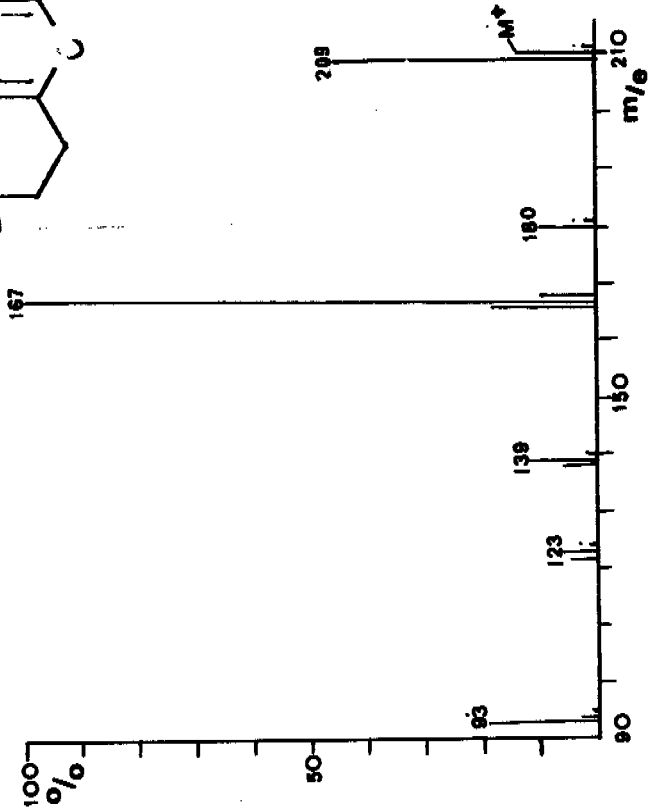
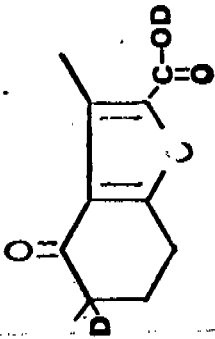


FIGURA-16

En el caso de los compuestos deuterados se observa la pérdida de CDO lo cual indica que el protón ó el deuterio regresa a la posición que ocupaba el grupo carboxilo.

Por lo tanto se puede proponer que en los compuestos analizados en los que ocurre la descarboxilación por impacto electrónico, ocurra lo mismo.



IV. - PARTE EXPERIMENTAL.

Los espectros de masas fueron hechos en un espectrómetro de masas de doble foco HITACHI-PERKIN-ELMER-RMU-7H, con voltaje de ionización de 75 eV, emitido por un filamento de Tungsteno y a una temperatura en la cámara de ionización de 215°C.

Los ácidos carboxílicos utilizados en esta investigación se prepararon según técnicas ya descritas; y los ácidos carboxílicos deuterados se obtuvieron siguiendo una técnica de deuteración de hidrógeno enolizables; llevándose a cabo un método general para la obtención de estos ácidos.

Método general de preparación de los ácidos deuterados. - En una ampollita se disolvieron entre 15-40 mg. de ácido carboxílico, en  $\frac{1}{2}$  ml. de MeOD y  $\frac{1}{2}$  ml. de D<sub>2</sub>O, se selló y esta se colocó en un baño de vapor por 6-36 hrs. según el caso. Después del tiempo requerido para deuteración se eliminaron los disolventes a presión reducida hasta tener los productos perfectamente secos, el residuo así obtenido fué analizado en el espectrómetro de masas.

9-carboxi-d-fenantreno. - Se obtuvo por método general y se observa en el espectro una deuteración de un 46%, al cabo de 36 hrs. de calentamiento.

3-carboxi-d-5-fenil-2-metil pirrol. - Este compuesto se deuteró en un 19%, al cabo de 20 hrs. de calentamiento.

3-carboxi-d-5-(3,4-dimetoxi-fenil)-1,2-dimetil-pirrol. - Se obtuvo un 16% del compuesto deuterado, durante 6 hrs. que estuvo al baño de vapor.

3-carboxi-d-5-fenil-N-( " β " -acetoxietil )-2-metil-pirrol. Se deuteró en un 37.3% durante 20 hrs. de calentamiento.

3-carboxi-d-5-fenil-2-metil-furano. Se deuteró en un 52%, durante 18 hrs. de calentamiento, y después de un par de días se observó un 100%, al sellarse la ampollita con la muestra ligeramente húmeda con MeOD.

2-carboxi-d-3-metil-4-oxo-4,5,6,7-tetrahidrobenzofurano, -  
2-carboxi-d-3-metil-( 3,5-dimetil y 3,6-dimetil )-4-oxo-4,5,6,7-tetrahidro  
benzofurano. Los ácidos sin deuterar se obtuvieron por saponificación de sus ésteres <sup>21</sup>etílicos. Y con cualquiera de ellos se puede ilustrar esta obtención.

Obtención de -2-carboxi-3,6-dimetil-4-oxo-4,5,6,7-tetrahidro benzofurano. A una solución de 1.080 g. de éster-2-carboxietil-3,6-dimetil-4-oxo-4,5,6,7-tetrahidrobenzofurano, en 150 ml. de metanol se le agregó 3 g. NaOH o KOH, disueltos en 6 ml. de agua y se calentó a reflujo durante 4 hrs., se dejó enfriar a temperatura ambiente y se evaporó el disolvente. Al residuo sólido obtenido de la evaporación del disolvente se le agregó 20 ml. de ácido clorhídrico al 10%, los cristales obtenidos se filtraron y se lavaron con agua dando aproximadamente 1 g. del ácido, 2-carboxi-3,6-dimetil-4-oxo-4,5,6,7-tetrahidrobenzofurano cuya estructura se comprobó por medio de sus espectros de masas, I.R., R.M.N.

La mezcla de ésteres <sup>22</sup>etílicos de los ácidos -2-carboxi-3,5 y 3,7-dimetil-4-oxo-4,5,6,7-tetrahidrobenzofuranos obtenidos según Stetter y Lauterback, se separaron por cromatografía en columna de alúmina eluyendo con benceno. Se obtuvo ( 9.8% ) del isómero menos polar ( VII ) y 14% del isómero más polar ( VIII ), una vez separados estos ésteres se saponificarán como ya se explicó anteriormente.

Para la deuteración de estos ácidos se utiliza la misma técnica general anteriormente descrita.

Por espectrometría de masas se encontró un 19% de deuteración para el 2-carboxi-d-3-metil-4-oxo-4,5,6,7-tetrahidrobenzofurano, 15% de deuteración para el 2-carboxi-d-3,6-dimetil-4-oxo-4,5,6,7-tetrahidrobenzofurano, 5,5-d<sub>2</sub>, y un 40% de deuteración para el 2-carboxi-d-3,5-dimetil-4-oxo-4,5,6,7-tetrahidrobenzofurano, 5-d<sub>1</sub>.

## V.- CONCLUSIONES .

1.- Se observó un aumento en el porcentaje de deuteración cuando la -  
substancia con un porcentaje bajo de deuteración y MeOD residual se colo-  
có en un recipiente sellado durante varios días a temperatura ambiente.

2.- Por análisis de los espectros de masas se comprueba que la descar-  
boxilación ( pérdida de  $\text{CO}_2$  ) en ácidos carboxílicos de heterocompuestos-  
aromáticos derivados del furano, pirroles y benzofuranos con el grupo car-  
boxilo en el heterociclo se verifica en el espectrómetro de masas por impac-  
to electrónico y muy poco por descomposición térmica ( 1% ).

3.- Se describe el mecanismo y los patrones de fragmentación de cada  
uno de los compuestos analizados.

4.- Se comprueba que la descarboxilación por impacto electrónico ( pér-  
dida de  $\text{CO}_2$  ), de los ácidos carboxílicos de heterocompuestos aromáticos.  
el protón ó deuterio del ácido retorna al heterociclo en forma intramolecular  
a la misma posición que tenía el grupo carboxilo en la molécula.

VI.- BIBLIOGRAFIA .

- 1.- C. Djerassi, J. M. Wilson, H. Budzikiewicz y J. W. Chamberlin., -  
J. Amer. Chem. Soc., 84, 4544 ( 1962 ).
- 2.-N. R. Smith, R. H. Wiley, OS, 57 ( 1952 ). Hantzsch, Ann. 222, 17  
( 1883 ).
- 3.- W. C. Wilson, OS, I, 274, III 267.
- 4.- R. T. Arnold, O. C. Elmer y R. M. Dodson, J. Amer. Chem. Soc. 72  
4359 ( 1950 ).
- 5.- P. Dyson, y D. Ll. Hammick., J. Chem. Soc. 1724 ( 1973 ).
- 6.- B. R. Brown, y D. Ll. Hammick., J. Chem. Soc. 659 ( 1949 ).
- 7.- B. R. Brown, y D. L. Hammick., J. Chem. Soc. 173 ( 1949 ).
- 8.- F. H. Westheimer y W. A. Jones., J. Amer. Chem. Soc. 63, 2383 --  
( 1941 ).
- 9.- F. W. McLafferty y R. S. Gohlke., Anal. Chem. 31, 2076 ( 1959 ).
- 10.- E. M. Emery., Anal. Chem. 32, 1495 ( 1960 )
- 11.- R. I. Reed, y W. K. Reid., J. Chem. Soc., 5933 ( 1963 ).
- 12.- H. Budzikiewicz, C. Djerassi, A. H. Jackson, G. W. Kenner, D. J.-  
Newmann y J. M. Wilson., J. Chem. Soc. 1949 ( 1964 ).
- 13.- E. V. Brown. y R. L. Moser., J. Heterocyclic Chem. 8, 189 ( 1871 ).
- 14.-H. Budzikiewicz., C. Djerassi, y D. H. Williams., Interpretation of  
Mass Spectra of Organic Compounds., Holden Day Inc. San Francisco,  
227, 1964.
- 15.- E. Cortes, y M. Salmón., Org. Mass. Spectrometry., 6, 85 ( 1972 ).
- 16.- Fisher y Romer., Ber. 42, 2947 ( 1909 ).
- 17.- R. M. Cowper y L. H. Davison., Org. synth. Coll. II, 480 ( 1943 ).

- 18.- C. Paal., Ber., 16, 2865 ( 1883 ).
- 19.- W. Borche y A. Felo., Ber. 39, 3877 ( 1906 ).
- 20.- L. Lederer, y C. Paal., Ber. 18, 2591 ( 1885 ).
- 21.- F. Yuste., Tesis, U. N. A. M. ( 1971 ).
- 22.- H. Stetter, y R. Lauterback., Ber., 93, 603 ( 1960 ).