

ESTUDIO POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE COMPUESTOS  $\beta$ -DICARBONÍLICOS

A. ROSADO, E. LÓPEZ Y N. LAUZARDO

*Lab. de Espectrometría de Masas, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de la Habana y Dpto. de Química Orgánica, Esc. de Química, Universidad de la Habana, Cuba.*

*Recibido: 7 de julio de 1975*

**ABSTRACT.** The mass spectra of some  $\beta$ -dicarbonyl compounds are discussed. It was observed that the Mc Lafferty rearrangement constitutes the main mechanism in  $\beta$ -diketones and  $\beta$ -ketoesters, while malonates break down according to  $\alpha$ - and  $\beta$ -cleavages with formation of ionic fragments of cyclic structures by means of a latter elimination of ethylene. The migration of methyl radicals with elimination of CO is observed in furfurylidene acetones and migration of ethoxy radicals in ketoesters and malonates. The ionic fragments  $(M-1)^+$  found in aromatic compounds, are not observed in furanic analogs. The spectra are reported and mechanisms of fragmentation are given.

**RESUMEN.** Se discuten los espectros de masas de algunos compuestos  $\beta$ -dicarbonylicos observándose que la transposición de Mc Lafferty constituye el mecanismo predominante en  $\beta$ -dicetonas y  $\beta$ -cetoesteres, mientras que los malonatos fragmentan según rupturas en posición  $\alpha$  y  $\beta$  al grupo carbonilo, con formación de fragmentos iónicos de estructuras cíclicas mediante una eliminación posterior de etileno. Se observa la migración de metilo con eliminación de CO en el caso de la furfurylidenoacetona y migración de etoxilo en los cetoesteres y malonatos. Los fragmentos iónicos  $(M-1)^+$  encontrados para los componentes bencénicos, no se observan en los análogos furánicos. Se reportan los espectros obtenidos y se establecen algunos mecanismos de fragmentación.

## INTRODUCCIÓN

Existen varios trabajos referentes a la fragmentación que sufren compuestos dicarbonylicos bajo impacto electrónico. Bowie y cols.,<sup>1</sup> reportan que la transposición de Mc. Lafferty constituye al igual que en las cetonas monofuncionales, el mecanismo predominante para una serie de acetilacetonas alquil sustituidas. Este modo de fragmentación provoca la eliminación de ceteno con formación de un ión enolato mediante rupturas alílicas y homoalílicas posteriores.

Por otra parte, la transposición de H provenientes de la posición  $\gamma$  de la cadena alquílica produce también la eliminación de etileno según un mecanismo con estado de transición de 6 miembros,

Los cetoesteres fragmentan según el mecanismo<sup>2,3</sup>. Reed<sup>3</sup> reporta en su trabajo sobre este tipo de compuestos que no hay evidencia para formar un enolato antes de la ionización pues la eliminación del grupo acetilo constituía un proceso relativamente fácil y las pérdidas de OH ó H<sub>2</sub>O eran poco considerables. Se observa también que la eliminación de cetena, en este caso, juega un papel importante en la secuencia general de fragmentación.

Por otra parte, Bowie y cols.,<sup>4</sup> reportan que los malonatos monoalquílicos fragmentan preferentemente con pérdida de un grupo ester COOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mediante una transposición de tipo Mc Lafferty, formándose fragmentos enólicos según las descomposiciones posteriores. Los mismos autores estudiaron la conducta de una serie de esteres  $\alpha$   $\beta$ -insaturados, observándose en muchos casos desplazamientos de etoxilo con posteriores rupturas del enlace C-C adyacente.<sup>5</sup> Los picos (M-1)<sup>+</sup> que aparecen con relativa abundancia en los espectros de esteres aromáticos se forman por pérdida de un átomo de hidrógeno aromático acompañado de un proceso de ciclización. En el presente trabajo se estudia la fragmentación de compuestos furánicos  $\beta$ -dicarbonílicos con el propósito de observar que influencia tiene el anillo furánico sobre los mecanismos clásicos reportados para este tipo de compuestos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó un espectrómetro de Masas Hitachi Modelo RMU-6D con fuente de impacto electrónico y enfoque simple.

Las condiciones en que se llevaron a cabo los espectros son las siguientes: Temperatura del equipo de entrada: 125°C; temperatura de la fuente iónica: 200°C y voltaje de ionización: 70 ev.

Para eliminar cambios de intensidades siempre se tomó el promedio entre varios espectros.

Los compuestos estudiados fueron sintetizados utilizando las técnicas reportadas por Knoevenagel,<sup>6</sup> Haley<sup>7</sup> y Pailaird y cols.<sup>8</sup>

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros de masas de las compuestos estudiados se presentan en las Figs. 1-6. Para una mejor comprensión de los resultados obtenidos discutiremos los espectros según las características específicas de los compuestos dicarbonílicos.

Acetilacetonas

El espectro de masa de la furfuriliden-acetilacetona I (Fig. 1) presenta una serie de características interesantes. Primeramente se observan los dos tipos de fragmentación clásica (ruptura  $\alpha$  y transposición de Mc Lafferty) reportados para acetilacetonas alquil sustituidas. Los dos procesos se desarrollan de una forma competitiva pues los dos fragmentos originados sufren posteriormente los mismos tipos de ruptura pero de forma inversa, formando ambos el fragmento  $m/e$  121 que representa el pico base del espectro (Esquema 1).

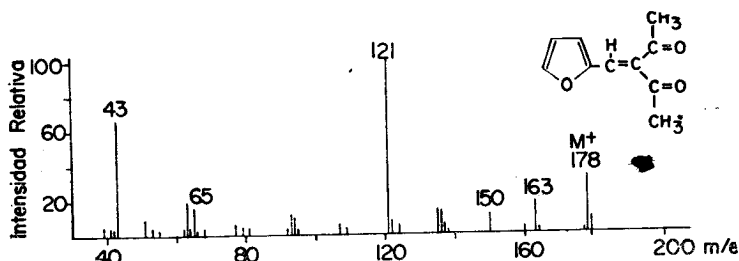
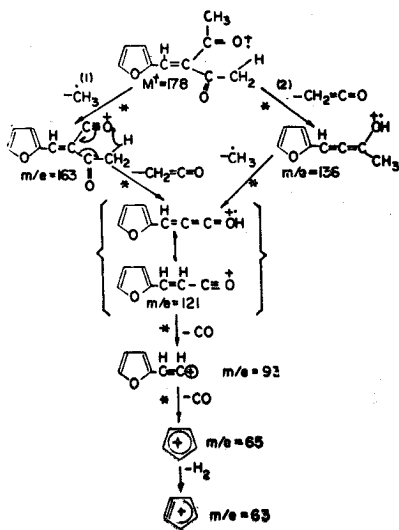


Fig. 1. Espectro de masa de la furfurilidenacetilacetona.



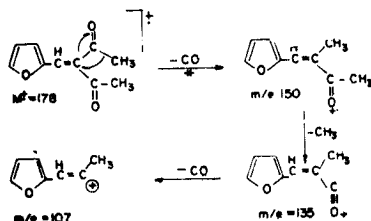
Esq. 1. Mecanismo de fragmentación para la furfuriliden acetilacetona.

Se observaron los picos metaestables correspondientes a todas las transiciones planteadas (Tabla I). Otro hecho importante lo constituye la pérdida de CO a partir del ion molecular que origina el pico m/e 150 de 10% de intensidad la cual resulta apreciablemente alta en comparación con lo observado para una serie de acetilacetonas alquilsustituídas, donde se encontraron picos hasta de 5% de intensidad relativa. Esta descarbonilación requiere un reordenamiento de esqueleto proponiéndose una migración de metilo hacia el carbono central y ruptura del enlace C-C adyacente al grupo carbonilo (Esquema 2). Se observó el pico metaestable correspondiente a esta transición. El ión resultante m/e 150 sufre posteriormente una ruptura  $\bar{\alpha}$  y eliminación de CH<sub>3</sub> y CO para originar los fragmentos m/e 135 y 107 respectivamente.

TABLA I

*Picos metaestables observados en los espectros de masas de las acetilacetonas estudiados.*

Compuesto I		Compuesto II	
m* observados	Transición	m* observados	Transición
143.9	178 <sup>+</sup> 160 <sup>+</sup> + 18	186.0	188 <sup>+</sup> 187 <sup>+</sup> + 1
126.5	178 <sup>+</sup> 150 <sup>+</sup> + 28	159.3	188 <sup>+</sup> 173 <sup>+</sup> + 15
103.9	178 <sup>+</sup> 136 <sup>+</sup> + 42	99.2	173 <sup>+</sup> 131 <sup>+</sup> + 42
107.6	136 <sup>+</sup> 121 <sup>+</sup> + 15	81.1	131 <sup>+</sup> 103 <sup>+</sup> + 28
89.8	163 <sup>+</sup> 121 <sup>+</sup> + 42	57.6	103 <sup>+</sup> 77 <sup>+</sup> + 26
71.5	121 <sup>+</sup> 93 <sup>+</sup> + 28		
45.4	93 <sup>+</sup> 65 <sup>+</sup> + 28		



Esq. 2. Mecanismo propuesto para la eliminación de CO en la furfuralidnacetilacetona.

Por otra parte, la poca intensidad del ion (M-18)<sup>+</sup> (2% del pico base) demuestra la poca probabilidad de formación de un ión enólico antes de la ionización mediante una tautomería ceto-enólica. Debe observarse también la alta intensidad

del ión acetilo lo cual demuestra que su eliminación constituye un proceso relativamente fácil. No obstante esto, se observó un pico metaestable correspondiente a la transición que da lugar a los iones  $(M-18)^+$ .

El espectro de masas de la bencilidenacetilacelona II es muy similar al del análogo furánico. Las fragmentaciones principales pueden observarse en el esquema 1 con la única diferencia que la ruptura  $\alpha$  constituye solamente el proceso primario expulsándose con posterioridad cetena según la transposición de Mc Lafferty. Se encontraron los picos metaestables correspondientes a las transiciones principales (Tabla I). Por el contrario, no se observa en este caso el pico correspondiente a la eliminación de CO a partir del ion molecular (Fig. 2).

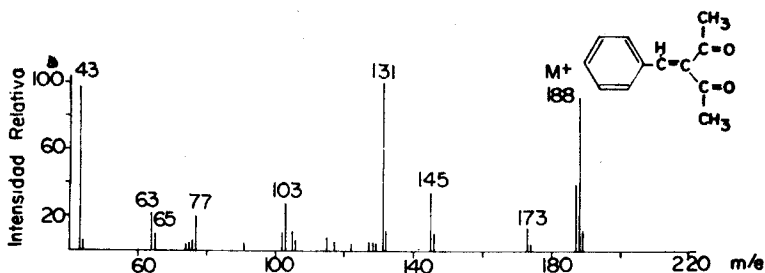
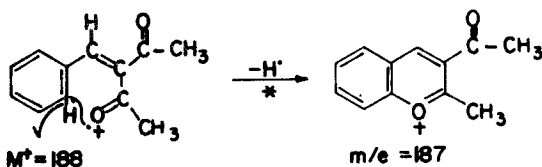


Fig. 2. Espectro de masas de lo bencilidenacetilacelona.

Otro aspecto de interés lo constituye sin duda la formación de iones  $(M-1)^+$  para el compuesto bencénico que según Williams y cols., se originan por pérdida de un átomo de hidrógeno aromático y posterior ciclización (Esquema 3).



Esq. 3. Mecanismo de ciclización causante de la formación de los iones  $(M-1)^+$ .

Se observó el pico metaestable correspondiente a la transición. Los iones ozonio originados por la ciclización presentaron una intensidad de 40% mientras que esta fue, para el compuesto furánico, casi despreciable (menor que 2%). La no

aparición de este ion en el compuesto furánico puede ser explicada por el hecho de que el anillo furánico solo presenta un átomo de hidrógeno eliminable que pudiera provocar la ciclización (el bencénico tiene dos) y por otra parte la disminución de reactividad provocada por el átomo de oxígeno heterocíclico. Por último, la facilidad de este proceso en el derivado bencénico pudiera ser la causa de la no aparición del pico producto de la eliminación de CO en el espectro.

### Cetoesteres

El espectro de masas del furfuralidén ester acetoacético III (Fig. 3) presenta también una serie de características particulares, especialmente la gran cantidad de picos metaestables observados que hace muy difícil esquematizar todas las vías posibles de fragmentación. Se observan las dos posibles rupturas alfa, originándose los fragmentos  $m/e$  163 y 193. El ion  $m/e$  163 se descompone posteriormente por pérdida de ceteno según una transposición de Mc Lafferty originando un ion intenso  $m/e$  121 que fragmenta análogamente al ion representado en el esquema 1. Las fragmentaciones principales observadas se muestran en el esquema 4.

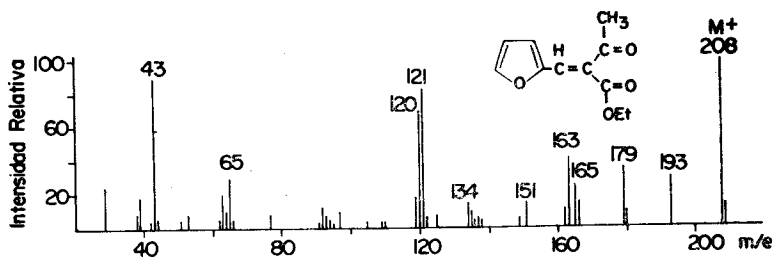
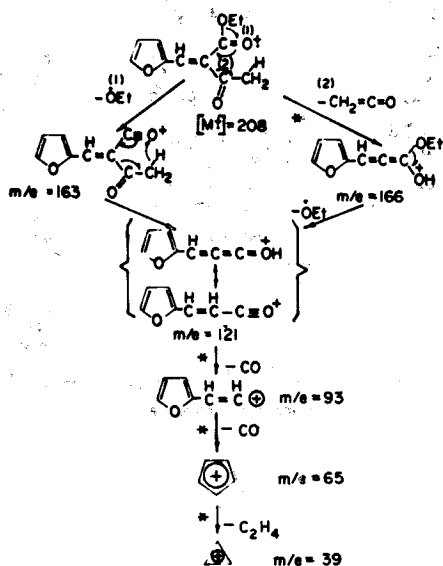


Fig. 3. Espectro de masas del furfuralidónester acetoacético.

Además, las pérdidas de metilo según ruptura alfa y de etilo según ruptura alquímica del grupo ester dan lugar también a una serie de picos interesantes, observándose para muchas de estas transiciones los picos metaestables correspondientes. (Tabla II). De este manera, el ion  $m/e$  193 elimina etileno según un reordenamiento de protón beta formándose un ion  $m/e$  165 de estructura de anhídrido protonado.

El ion  $m/e$  125 requiere para su formación la migración de un radical etoxilo en el ion  $m/e$  193 formado por ruptura alfa, eliminándose posteriormente  $C_3O_2$  (Esquema 5). La eliminación final de  $C_2H_4$  por reordenamiento del protón beta

origina el ion  $m/e$  97. El ion  $m/e$  193 experimenta también la fragmentación características de anhídridos, eliminando  $\text{CO}_2$  para formar el ion  $m/e$  149.

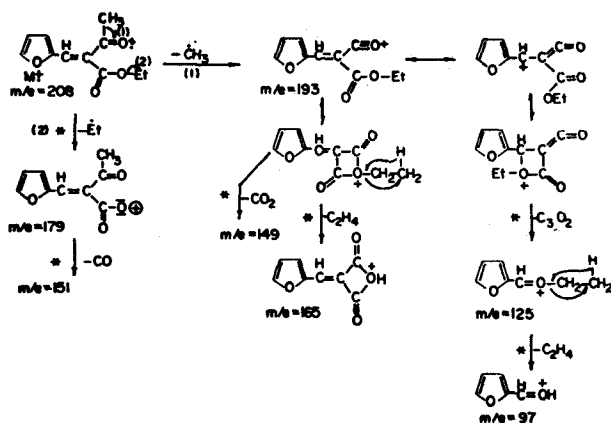


Esq. 4. Fragmentaciones principales observadas en el furfural acetoacético.

TABLA II

*Picos metaestables observados en los espectros de masas de los ésteres acetoacéticos estudiados.*

Compuesto III			Compuesto IV		
$m^*$ observados	Transición		$m^*$ observados	Transición	
154.1	208 <sup>+</sup>	179 <sup>+</sup> + 29	216.0	218 <sup>+</sup>	217 <sup>+</sup> + 1
132.6	208 <sup>+</sup>	166 <sup>+</sup> + 42	164.0	218 <sup>+</sup>	189 <sup>+</sup> + 29
141.1	193 <sup>+</sup>	165 <sup>+</sup> + 28	150.9	203 <sup>+</sup>	175 <sup>+</sup> + 28
115.1	193 <sup>+</sup>	149 <sup>+</sup> + 44	99.2	173 <sup>+</sup>	131 <sup>+</sup> + 42
127.3	179 <sup>+</sup>	151 <sup>+</sup> + 28	89.8	203 <sup>+</sup>	135 <sup>+</sup> + 68
80.9	193 <sup>+</sup>	125 <sup>+</sup> + 68	84.9	135 <sup>+</sup>	107 <sup>+</sup> + 28
89.9	163 <sup>+</sup>	121 <sup>+</sup> + 42	81.0	131 <sup>+</sup>	103 <sup>+</sup> + 28
75.3	125 <sup>+</sup>	97 <sup>+</sup> + 28	57.6	103 <sup>+</sup>	77 <sup>+</sup> + 26
71.5	121 <sup>+</sup>	93 <sup>+</sup> + 28			
45.4	93 <sup>+</sup>	65 <sup>+</sup> + 28			
23.4	65 <sup>+</sup>	39 <sup>+</sup> + 26			



Esq. 5. Mecanismo de migración de etoxilo y posterior pérdida de C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> en los cotoesteres estudiados.

Por su parte, la ruptura alquímica enlace C-O del grupo ester, origina el ion m/e 179 que fragmenta posteriormente eliminando CO para formar el ion m/e 151.

Como en el caso anterior no se observaron picos (M-1)<sup>+</sup>, pero se encontró un pico m/e 180 de alrededor de 6% de intensidad después de restarse la contribución isotópica del pico m/e 179. No podemos afirmar en este caso que este pico sea producto de la eliminación de CO a partir del ion molecular por encontrarse presente el grupo etilo que pudiera dar lugar igualmente a iones (M-28)<sup>+</sup> por reordenamiento de protón beta y eliminación de etileno, originándose una interferencia solamente abordable en espectros de alta resolución.

El espectro de masa del benciliden-ester acetoacético IV (Fig. 4) fue reportado ya por Reed<sup>3</sup> y resultó de gran utilidad para realizar el estudio comparativo de los compuestos III y IV. Primeramente se observó una concordancia absoluta entre el espectro obtenido por nosotros y el obtenido por Reed.<sup>3</sup> Las fragmentaciones observadas son idénticas a las presentadas en los esquemas 4 y 5 con la única excepción de que el espectro de masas del compuesto bencilénico presenta los mismos iones (M-1)<sup>+</sup> provenientes de la pérdida de hidrógeno aromático según se muestra en el Esquema 3.

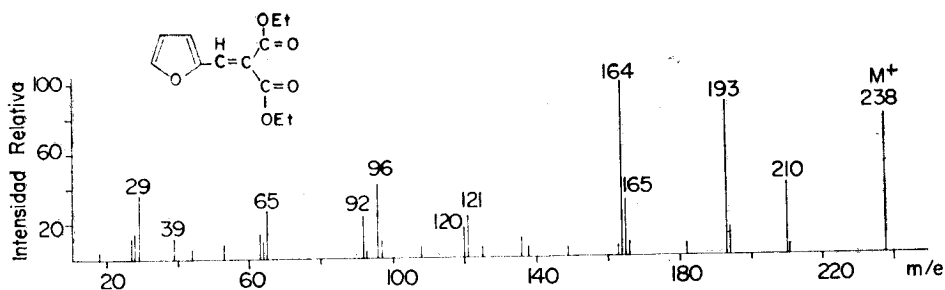


Fig. 4. Espectro de masas del bencilidenester acetoacético.

### Malonatos

El espectro de masas del furfurididenmalonato de etilo V (Fig. 5) presenta primeramente un pico  $m/e$  210 originado por la eliminación de etileno según reordenamiento de protón beta, el cual expulsa otra molécula de etileno del mismo modo para formar el ion  $m/e$  182 correspondiente al ácido dicarboxílico que por deshidratación origina el ion  $m/e$  164 de estructura de anhídrido y que representa el pico base del espectro (Esquema 6). Se observan los picos metaestables de estas transiciones incluyendo el  $m^*$ : 128.1 que demuestra (Tabla III) las pérdidas simultáneas del  $C_2H_4$  y  $H_2O$  ( $210 \rightarrow 164$ ). El otro proceso de importancia lo constituye la ruptura alfa originando el ion  $m/e$  193. A partir de este ion se forma, producto de una migración de etoxilo, como en el caso de los esterios acetoacéticos el ion  $m/e$  125 por eliminación de  $C_2O_2$  y el  $m/e$  97 por pérdida posterior de CO (Esquema 7).

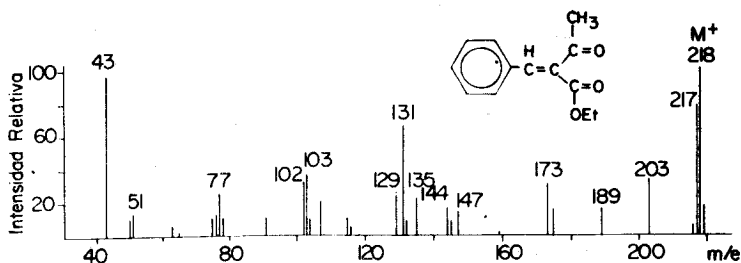
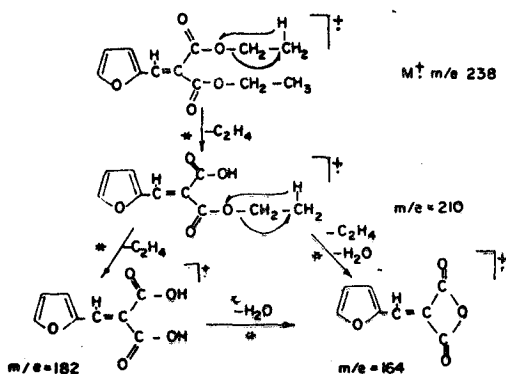


Fig. 5. Espectro de masas del furfurilidenester malónico.



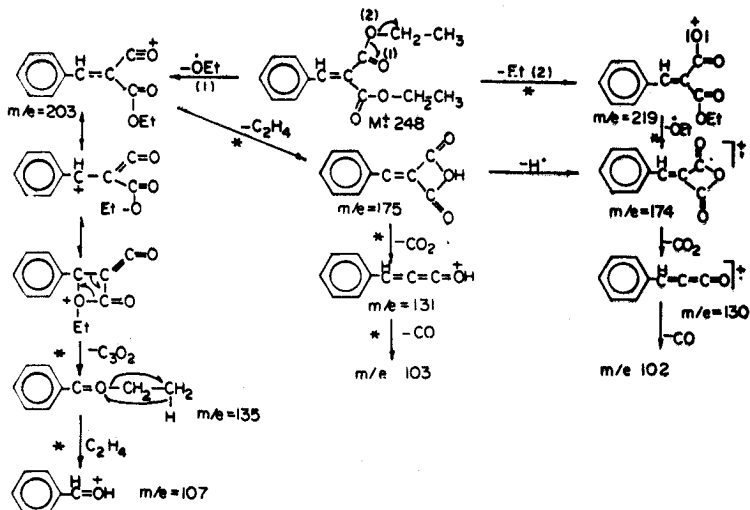
Esq. 6. Mecanismo de fragmentación causante de la formación de iones intermedios con estructura de ácido y anhídrido.

TABLA III

*Picos metaestables observados en los espectros de masas de los ésteres malónicos estudiados.*

Compuesto V		Compuesto VI	
$m^*$ observados	Transición	$m^*$ observados	Transición
185.4	238 <sup>+</sup> 210 <sup>+</sup> + 28	193.5	248 <sup>+</sup> 219 <sup>+</sup> + 29
157.8	210 <sup>+</sup> 182 <sup>+</sup> + 28	167.6	202 <sup>+</sup> 184 <sup>+</sup> + 18
147.8	182 <sup>+</sup> 164 <sup>+</sup> + 18	164.5	248 <sup>+</sup> 202 <sup>+</sup> + 46
141.1	193 <sup>+</sup> 165 <sup>+</sup> + 28	150.8	203 <sup>+</sup> 175 <sup>+</sup> + 28
128.1	210 <sup>+</sup> 164 <sup>+</sup> + 46	136.3	219 <sup>+</sup> 174 <sup>+</sup> + 45
115.1	193 <sup>+</sup> 149 <sup>+</sup> + 44	122.5	174 <sup>+</sup> 146 <sup>+</sup> + 28
112.8	164 <sup>+</sup> 136 <sup>+</sup> + 28	97.1	175 <sup>+</sup> 131 <sup>+</sup> + 44
88.8	165 <sup>+</sup> 121 <sup>+</sup> + 44	89.9	203 <sup>+</sup> 135 <sup>+</sup> + 68
80.9	193 <sup>+</sup> 125 <sup>+</sup> + 68	84.9	135 <sup>+</sup> 107 <sup>+</sup> + 28
75.2	125 <sup>+</sup> 97 <sup>+</sup> + 28	80.9	131 <sup>+</sup> 103 <sup>+</sup> + 28
71.5	121 <sup>+</sup> 93 <sup>+</sup> + 28	57.6	103 <sup>+</sup> 77 <sup>+</sup> + 26
45.4	93 <sup>+</sup> 65 <sup>+</sup> + 28		

Por otra parte, el ion  $m/e$  193 elimina  $C_2H_4$  (reordenamiento del protón beta) para formar el ion  $m/e$  165 de estructura de anhídrido protonado, el cual expulsa posteriormente  $CO_2$  originando el ion  $m/e$  121 que fragmenta posteriormente como señalamos en los esquemas 1 y 4.



Esq. 7. Mecanismo de migración de etoxilo y posterior pérdida de  $C_2O_2$  en las malonatos estudiados.

El ion  $m/e$  164 puede fragmentarse como es característico de anhídridos, eliminando  $CO$  y  $CO_2$  para originar los iones  $m/e$  136 y 120 respectivamente. Se observó un pico  $m/e$  96 de considerable intensidad para el que no encontramos interpretación lógica. Por último, no se encontraron los picos  $(M-1)^+$  producto de la pérdida de hidrógeno aromático.

El espectro de masas del bencilideno-malonato de etilo VI (Fig. 6) fue reportado por Williams<sup>5</sup> y se obtuvo para realizar la comparación con el compuesto furánico. Se observa también en este caso una concordancia absoluta entre el espectro obtenido por nosotros y el obtenido por Williams.<sup>5</sup>

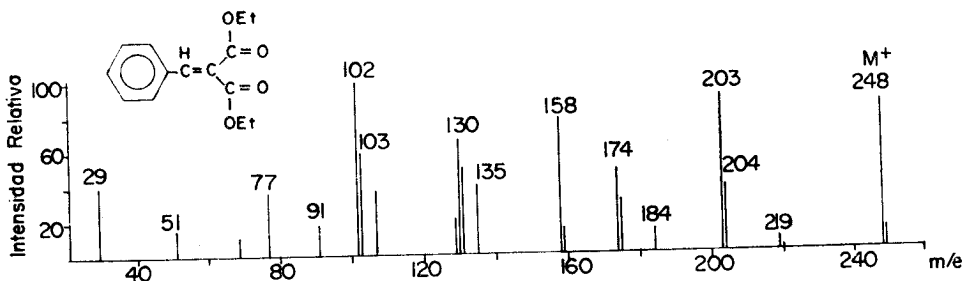


Fig. 6. Espectro de masas del bencilidenoéster malónico.

El espectro de masas VI presenta diferencias en relación con el V. Primeramente no se observa el pico  $(M-28)^+$  originado por el reordenamiento de protón beta como se observaba para V según el Esquema 6. Por el contrario la ruptura alfa domina en este caso formándose el ion  $m/e$  203 por pérdida de un radical etilo. A partir de este ion 203 se pueden plantear las dos vías de fragmentación principales que son características de este compuesto. Como se observa en el Esquema 7, la migración de etoxilo se lleva también a cabo en este caso originando los iones  $m/e$  125 y 107. Por otra parte, este ion  $m/e$  203 fragmenta eliminando  $C_2H_4$ , por reordenamiento de protón beta para originar el ion ozonio  $m/e$  175 que puede perder hidrógeno para formar el ion  $m/e$  174.

El ion  $m/e$  175 elimina después  $CO_2$  como es característico en los anhídridos para formar el ion  $m/e$  131 que fragmento ya de manera conocida.

Compitiendo con la ruptura alfa, se observa un pico  $(M-29)^+$  originado por ruptura alquímica del enlace C-O del ester. A partir del ion formado por este tipo de ruptura es posible entonces eliminar etoxilo por ruptura alfa del otro grupo ester y ciclar el fragmento formado  $m/e$  174 obteniéndose la estructura de anhídrido que como es conocido expulsa  $CO_2$  y CO originando en este caso los iones  $\frac{m}{e}$  130 y  $\frac{m}{e}$  102.

Los picos metaestables observados para las transiciones principales se presentan en la Tabla III. Por último, no se observaron iones  $(M-1)^+$  como en el caso de los compuestos bencénicos anteriores, lo que constituyó algo inesperado y para lo cual no encontramos una explicación satisfactoria.

## CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos podemos concluir:

Que en las  $\beta$ -dicetonas estudiadas dominan la ruptura alfa y la transposición de Mc Lafferty que origina eliminación de cetena característica para este tipo de compuestos. Se observaron dos diferencias fundamentales entre el tipo de compuesto bencénico y su análogo furánico. Primeramente se obtienen iones  $(M-1)^+$  producto de descarbonilación por migración de metilo en el espectro de masas del compuesto furánico que no se observan en el espectro de su análogo bencénico y por otra parte, los iones  $(M-1)^+$  producto de ciclización observados en el espectro de masas del compuesto bencénico no se observan para el análogo furánico.

Que en las  $\beta$ -cetoesteres domina la ruptura alfa, como proceso primario eliminándose posteriormente cetena según la transposición de Mc Lafferty. Se observa

también para ambos casos una migración del grupo etoxilo presente en el ion formado por la ruptura alfa originando este mecanismo picos predominantes en el espectro. La única diferencia fue la aparición de picos  $(M-1)^+$  en el espectro de masa del compuesto bencénico, no observada en el furánico, en analogía a los compuestos anteriores.

Que en los malonatos de etilo se observan en ambos casos picos prominentes productos de la formación de iones de estructura de anhídridos que fragmentan posteriormente de forma idéntica a estos. Sin embargo se observan algunas diferencias referentes a los procesos primarios de fragmentación dominando la eliminación de etileno según reordenamiento del protón beta en el compuesto furánico y las rupturas alfa y alquílica en el compuesto bencénico. Los picos  $(M-1)^+$  que aparecían con gran intensidad en los compuestos bencénicos anteriores, no se observaron aquí en ninguno de ambos casos.

#### REFERENCIAS

1. BOWIE J. H., WILLIAMS D. H., LAWESSON S. O. AND SCHROLL G. *J. Org. Chem.*, **31**, 1384, 1966.
2. BOWIE J. H., LAWESSON S. O., SCHROLL G. AND WILLIAMS D. H. *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 5742, 1965.
3. FEED R. I. AND TAKIHISTOV V. V. *Tetrahedrom (London)*, **22**, 2807, 1967.
4. BOWIE I. H., WILLIAMS D. H., LAWESSON S. O. AND SCHROLL G. *J. Org. Chem.*, **31**, 1792, 1966.
5. WILLIAMS D. H., COOKS, R. G., BOWIE J. H., MADSON P., SCHROLL G. AND LAWESSON S. O. *Tetrahedrom (London)*, **23**, 305, 1967.
6. KNOEVENAGEL E. *Berichte*, **31**, 2585, 1898, **31**, 730, 1898..
7. HALEY-MAITLAND, *J. Chem. Soc.*, 3135, 1951.
8. PALLAIRD R., CHAISDRON T. AND MARCOT B. *Chim. Ind.*, **89**, 283, 1963.