

## ESTUDIO POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE ÁCIDOS FURÁNICOS

A. ROSADO, M. SUÁREZ, M. GIL E Y. RODRÍGUEZ

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

*Recibido: 14 de julio de 1975.*

**ABSTRACT.** The spectra of ten furan carboxylic acids are reported and discussed, observing in each case small peaks ( $M-28$ )<sup>+</sup> due to CO elimination from the molecular ion. The formation of these ions is due to a migration mechanism of hydroxyl radical, with simultaneous cleavage of the C—C bond  $\alpha$  to the carbonyl group. This process is demonstrated by the appearance of metastable peaks and of doubly charged ions, as well as by the exchange of the acidic H by D. Similar mechanisms are observed for some furanic ketones. Mechanisms of fragmentation are given on the basis of comparison of the mass spectra of the studied compounds.

**RESUMEN.** Se reportan y discuten los espectros de masas de diez ácidos furánicos, observándose en cada caso pequeños picos ( $M-28$ )<sup>+</sup> debidos a eliminaciones de CO a partir del ion molecular. La formación de estos iones se debe a un mecanismo de migración, en este caso del radical hidroxilo, con ruptura simultánea del enlace C—C adyacente al grupo carbonilo. Se demuestra este proceso con la aparición de picos metaestables y de masa media correspondientes, así como con el intercambio del protón ácido por deuterio. Mecanismos similares se observan también para el caso de algunas cetonas furánicas. Se proponen mecanismos de fragmentación sobre la base del estudio comparativo de los espectros de masas de los compuestos de los estudiados.

## INTRODUCCIÓN

Es conocido que los compuestos carbonílicos fragmentan predominantemente según la ruptura alfa originando iones acilo de alta intensidad. Sin embargo, algunos autores reportan la eliminación de CO a partir del ion molecular para el caso de algunos compuestos carbonílicos, especialmente cetonas, explicando dicho fenómeno con migraciones de restos alquílicos o arilos y ruptura simultánea del enlace C—C adyacente al grupo carbonilo. Por ejemplo, la migración del resto fenilo hace posible la formación de fragmentos ( $M-28$ )<sup>+</sup> en benzofenonas,<sup>1</sup> mientras que la migración de metilo provoca la eliminación de CO en el caso de las acetilacetonas.<sup>2-4</sup>

Por otra parte, Reed<sup>5</sup> reporta que los fragmentos ( $M-28$ )<sup>+</sup> en los espectros de masas de algunos ácidos furánicos se deben a descomposiciones térmicas que se producen antes de la ionización.

El propósito de este trabajo es realizar un estudio sistemático de las posibles migraciones del radical OH en una serie de ácidos furánicos que provocará la eliminación de CO causante de la aparición de picos (M-28)<sup>±</sup> en los espectros de masa de éstos y basados en comparaciones con otros derivados furánicos que presentan grupos carbonilo (cetonas y ésteres), tratar de establecer un criterio sobre la naturaleza de dicho fenómeno y su relación con la estructura de los compuestos estudiados.

Por otra parte resulta de gran interés determinar qué influencia tiene el doble enlace alifático en los espectros de masas de los ácidos furilacrílicos al realizar la comparación con los ácidos furóicos análogamente sustituidos.

### MATERIALES Y MÉTODOS

Los espectros de masa fueron obtenidos en un espectrómetro de masa Hitachi modelo RMU-6D de fuente iónica por impacto electrónico y enfoque simple. Las condiciones en que se registraron los espectros fueron 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 la intensidad de los picos observados se tomó el promedio entre varios espectros.

El intercambio del protón ácido por deuterio se realizó evaporando la muestra conjuntamente con una pequeña cantidad de D<sub>2</sub>O, según la técnica referida por Budzikiewicz y cols.<sup>6</sup>

Los compuestos furánicos fueron sintetizados según las técnicas reportadas en la literatura:

Ácido furóico,<sup>7</sup> ácido 5-metil furóico,<sup>8</sup> ácido 5-cloro furóico,<sup>8</sup> ácido 5-bromo furóico,<sup>9</sup> ácido 5-yodo furóico,<sup>8</sup> ácido furilacrílico,<sup>10</sup> ácido 5-metil furilacrílico,<sup>11</sup> ácido 5-cloro furilacrílico,<sup>12</sup> ácido 5-bromo furilacrílico,<sup>12</sup> ácido 5-yodo furilacrílico,<sup>13</sup> furoato de metilo,<sup>14</sup> metil furil cetona,<sup>15</sup> furil fenil cetona.<sup>16</sup>

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### *Ácidos furóicos*

Los espectros de masa de los ácidos furóicos estudiados se presentan en las figuras 1-5.

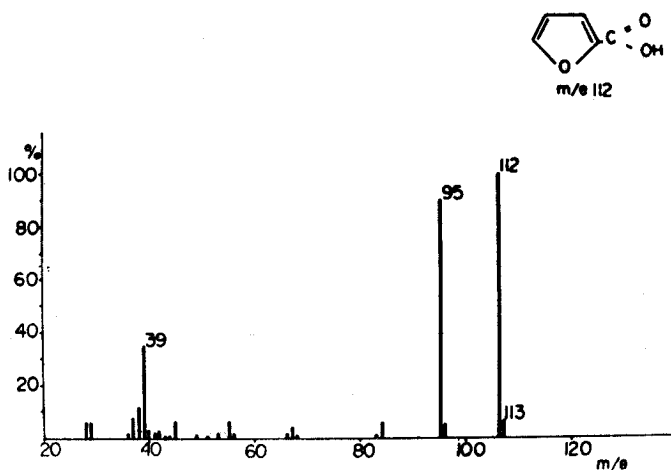


Fig. 1. Espectro de masas del ácido furico.

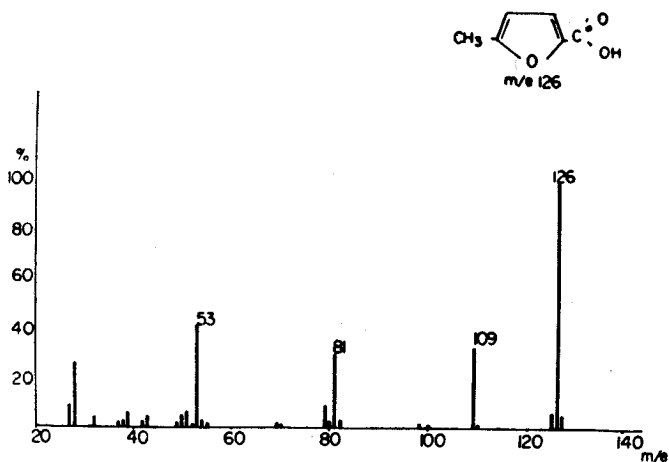


Fig. 2. Espectro de masas del ácido 5-metilfurico.

En todos los casos, el ion molecular constituye el pico base del espectro. La fragmentación predominante en esta serie es la ruptura alfa al grupo carbonilo que origina iones acilo de alta intensidad (Tabla I). En el caso del 5-iodofurico (V) se encontró un valor relativamente pequeño provocado por una mayor competencia de la ruptura del enlace C-I con la ruptura alfa.

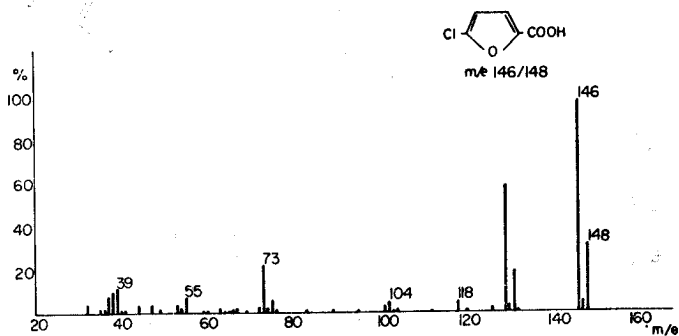


Fig. 3. Espectro de masas del ácido 5-clorofurúico.

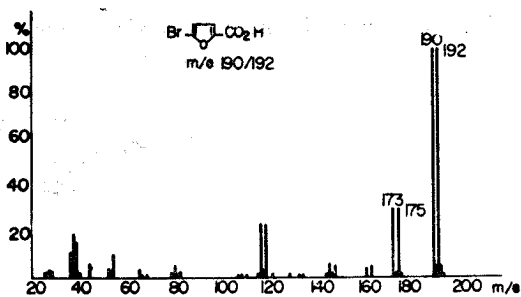


Fig. 4. Espectro de masas del ácido 5-bromofurúico.

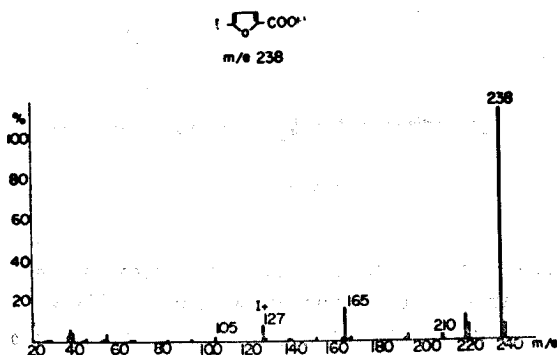


Fig. 5. Espectro de masas del ácido 5-iodofurúico.

Esto se ve claramente con la aparición de iones iodonio  $m/e$  127 en el espectro (Fig. 5) debidos a una mayor debilidad del enlace carbono-sustituyente en relación con los demás compuestos. Otro hecho interesante es la gran intensidad del ión  $(M-17)^+ - 28$  en (II) en relación con los otros casos estudiados. Generalmente se observa para estos iones una intensidad pequeña, en el caso de (II) una expansión de ciclo pudiera provocar iones análogos al tropilio de la serie bencénica y explicar la gran intensidad observada.

TABLA I

*Intensidades relativas de los fragmentos principales en los ácidos furóicos.*

Compuesto	M <sup>+</sup>	(M-17) <sup>+</sup>	(M-17) <sup>+</sup> - 28	(M-17) <sup>+</sup> - 28 - 28
I) H	100	90	4	35
II) CH <sub>3</sub>	100	33	30	42
III) Cl	100	60	2	23
IV) Br	100	30	2	23
V) I	100	13	1	15

Por otra parte se observan pequeños picos  $(M-28)^+$  y  $(M-44)^+$  originados por la expulsión de CO y CO<sub>2</sub> a partir del ión molecular. Las reacciones de descarbonilación que provocan la eliminación de CO fueron demostradas con la aparición de los picos metaestables correspondientes. Además se encontraron los picos de masa media  $(M-28)^{2+}$ , así como el pico  $m/e$  55 correspondiente al ión hidrociclopropenílico. (Tabla II).

TABLA II

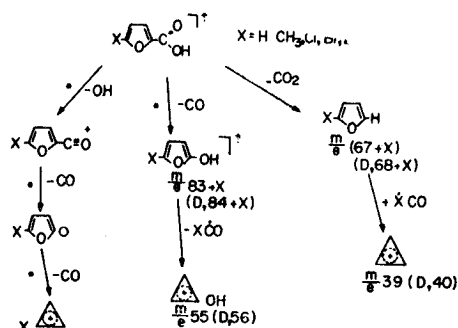
*Intensidades relativas de los iones producto de la descarbonilación decarboxilación en los ácidos furóicos.*

Compuesto	(M-CO) <sup>+</sup>	(M-CO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>
I) H	6	1
II) CH <sub>3</sub>	2	2
III) Cl	6	4
IV) Br	5	6
V) I	2	3

Los desplazamientos de masa observados después de intercambiar al protón ácido por deuterio demuestra la migración del radical hidóxilo y la eliminación posterior

de CO según se observa en el esquema 1. Se presentan conjuntamente en el esquema el camino de fragmentación principal (ruptura alfa) y los iones que se forman producto de la descarboxilación. El hecho de no haber encontrado los picos metaestables para esta última transición nos hace concordar con Reed de que la descarboxilación se lleve a cabo antes de la ionización.

Los picos metaestables observados en los espectros de los ácidos furóicos se presentan en la Tabla III.



Esq. 1 Fragmentaciones observadas en los ácidos furóicos.

TABLA III

*Picos metaestables observados en los espectros de los ácidos furóicos.*

H (I)		CH (II)			Cl (III)			
m* obs	Transición	m* obs	Transición	m* obs	Transición	m* obs	Transición	
80.6	112	95 + 17	94.4	126	109 + 17	114.0	146	129 + 17
47.3	95	67 + 68	60.2	109	81 + 28	79.0	129	101 + 28
63.0	112	84 + 28	34.7	81	53 + 28	52.9	101	73 + 28
			76.2	126	98 + 28	95.4	146	118 + 28
		Br (IV)		I (V)				
m* obs	Transición	m* obs	Transición	m* obs	Transición	m* obs	Transición	
157.6	190	173 + 17	205.3	238	221 + 17			
123.4	173	145 + 28	168.5	221	193 + 28			
	94.2	145	117 + 28	141	193	165 + 28		
138.4	190	162 + 28	185.3	238	210 + 28			

*Ácidos furilacrílicos*

Los espectros de masas de los ácidos furilacrílicos estudiados se presentan en las Figs. 6-9 (el espectro de masas del ácido furilacrílico (VI) se encuentra reportado en un trabajo precedente)<sup>17</sup>. Como se puede observar claramente la ruptura alfa juega en este caso un papel secundario. La presencia del doble enlace conjugado debilita fuertemente el enlace carbono-sustituyente, sobre todo en el caso de los halógenos donde los iones  $(M-X)^+$  constituyen los picos bases de los espectros (Tabla IV). Este hecho constituye una diferencia notable en relación con los ácidos furóicos donde no se observan picos importantes originados por la expulsión del sustituyente a parte del ion molecular. En el esquema 2 se proponen las dos secuencias principales de fragmentación de las dos rupturas señaladas.

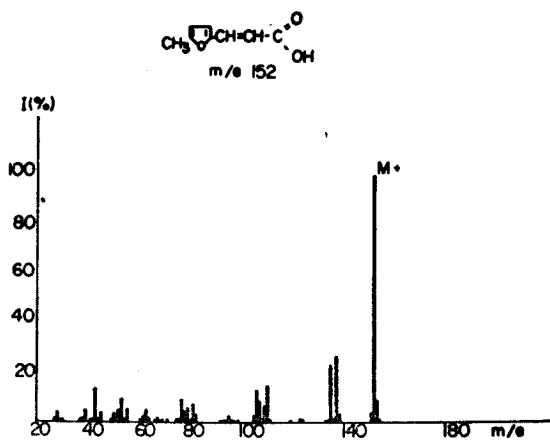
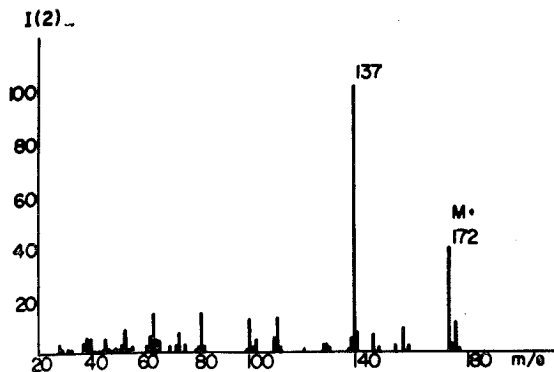
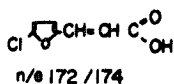


Fig. 6. Espectro de masas del ácido 5-metilfurilacrílico.

En el espectro de masas del ácido 5 metil furilacrílico se observa un pico en  $m/e\ 110$  de bastante intensidad (Fig. 6) por la eliminación de cetena a partir del ion molecular. Este fenómeno no había sido encontrado nunca para otros derivados furánico sustituidos en posición cinco por lo que todo parece indicar que es provocado también por el efecto electrónico causado por el incremento de la conjugación. Se presenta un mecanismo de la eliminación de cetena en el esquema 3.



7. Espectro de masas del ácido 5-clorofurilacrílico.

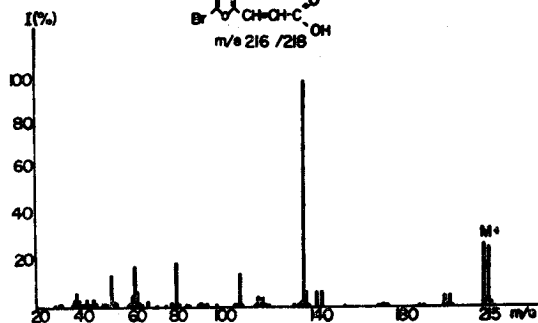
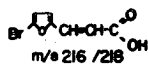


Fig. 8. Espectro de masas del ácido 5-bromofurilacrílico.

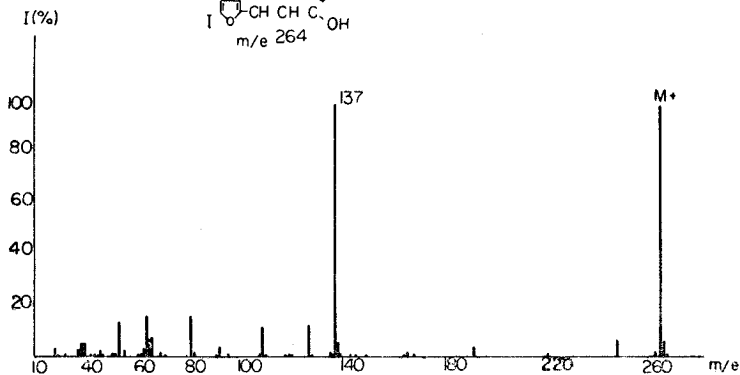
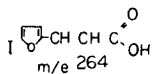
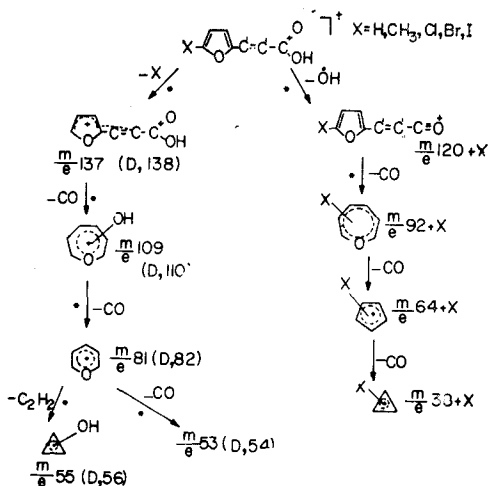


Fig. 9. Espectro de masas del ácido 5-iodofurilacrílico.

TABLA IV

*Intensidades relativas de los fragmentos principales en los espectros de masa de los ácidos furilacrílicos.*

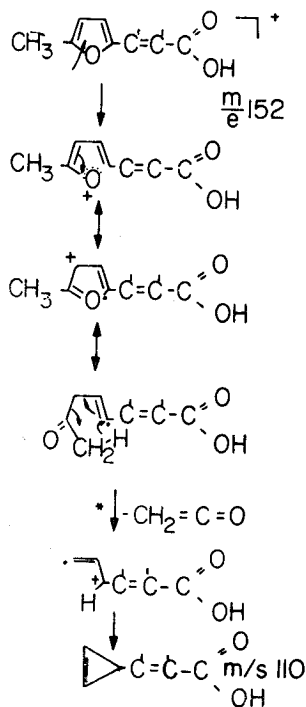
X	M	120+X	92+X	64+X	38+X	$\frac{m}{C}$ 137	$\frac{m}{C}$ 109	$\frac{m}{C}$ 81	$\frac{m}{C}$ 53	(M-CO)	(M-CO <sub>2</sub> )
VI) H	100	30	6	33	32	4	6	11	6	19	15
VII) CH <sub>3</sub>	100	24	9	6	6	26	7	7	6	1	2
VIII) Cl	40	9	2	13	8	100	14	15	10	3	21
IX) Br	28	5	1	7	5	100	15	20	15	1	1
X) I	98	7	2	4	3	100	12	17	15	21	1



Esq. 2. Fragmentaciones observadas en los ácidos furilacrílicos.

Por otra parte, se observan picos muy pequeños para las reacciones de descarboxilación y descarbonilación con la excepción del ácido furilacrílico (Tabla III). Sin embargo, un estudio profundo de los espectros demuestra que estos procesos existen verdaderamente a pesar de no encontrarse los picos metaestables correspondientes. Primeramente consideramos que los sustituyentes en la posición cinco juegan un papel importante con respecto a la poca intensidad de los picos encontrados. La formación del fragmento  $(M-X)^+$  en VI no posee importancia (Tabla II) por lo que no existe este proceso primario como en el caso de los furilacrílicos

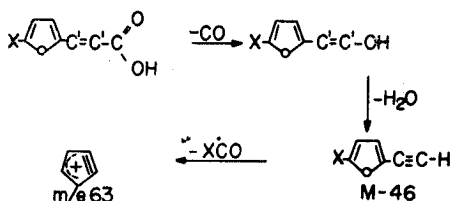
sustituidos lo que trae como consecuencia una mayor cantidad de iones moleculares capaces de eliminar CO y CO<sub>2</sub>. El hecho de haberse observado los picos producto de la eliminación de CO después de haberse eliminado el sustituyente en los ácidos furilacrílicos sustituidos (esquema 2), es una prueba convincente de lo anteriormente expuesto. Además, se observan los picos metaestables (Tabla V) correspondientes a las transiciones de eliminación de CO para todos los casos por lo que resulta evidente que las migraciones del radical hidróxilo se lleven a cabo también en el caso de los ácidos furilacrílicos.



Esq. 3. Mecanismo de fragmentación para la eliminación de cetena.

Existen otros dos fenómenos que demuestran las migraciones de hidróxilo en este caso. Primeramente se observaron los picos de masa media de todos los iones (M-CO)<sup>+</sup> como se demostró con la deuteración del protón ácido y el natural desplazamiento en una unidad de masa de los iones observados. Por otra parte, se observan picos (M-46) y m/e 63 (Figs. 6-9) que se pueden interpretar si eliminamos agua del ion formado por descarbonilación. Posteriormente la fragmentación

clásico de XCO en derivados furánicos origina los fragmentos  $m/e$  63 de estructura análogo al bencino (esquema 4).



Esq. 4. Secuencia de fragmentación posterior a la descarboxilación.

TABLA V

*Picos metaestables en los espectros de los ácidos furilacrílicos.*

H (VI)		CH <sub>3</sub> (VII)			Cl (VIII)			
$m^*$ obs	Transición	$m^*$ obs	Transición	$m^*$ obs	Transición	$m^*$ obs	Transición	
87.7	138	110 + 28	79.6	152	110 + 52	10.9	172	137 + 35
61.1	110	82 + 28	84.8	135	107 + 28	86.8	137	109 + 28
71.5	121	93 + 28	58.3	107	79 + 28	60.2	109	81 + 28
45.3	93	65 + 28	34.8	81	53 + 28	34.8	81	53 + 28
			86.8	137	109 + 28			
			60.3	109	81 + 28			
		Br (IX)		I (X)				
		$m^*$ obs	Transición	$m^*$ obs	Transición			
		86.8	137	109 + 28	71.1	264	137 + 127	
		60.2	109	38 + 28	86.8	137	104 + 28	
		34.8	81	53 + 28	60.2	109	81 + 28	
		86.0	216	137 + 79	34.8	81	53 + 28	

### Otros derivados furánicos

Los espectros de masas de la furilmetilcetona (XI), difurilcetona (XII) y furilfenilcetona (XIII) se presentan en las Figs. 10-12 (el espectro de masas de furoato de metilo (XIV) se encuentra reportado por Grigg y cols.<sup>18</sup> y Cornu.<sup>19</sup> El propósito de la obtención de estos espectros es realizar un estudio comparativo de las migraciones de otros restos para originar los iones (M-CO).

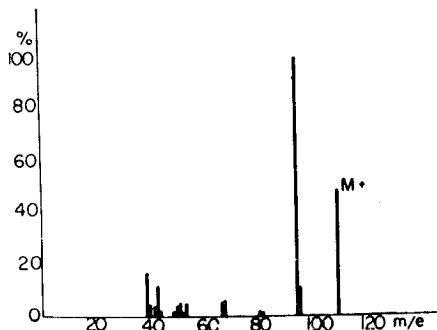
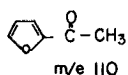


Fig. 10. Espectro de masas de la metilfurfurilcetona.

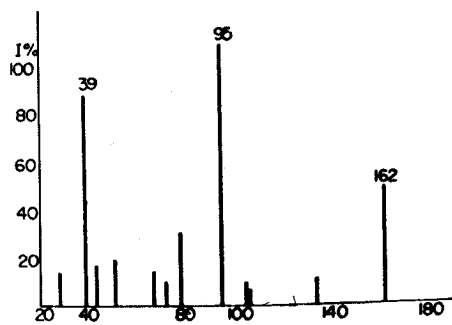
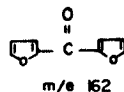


Fig. 11. Espectro de masas de la difurfurilcetona.

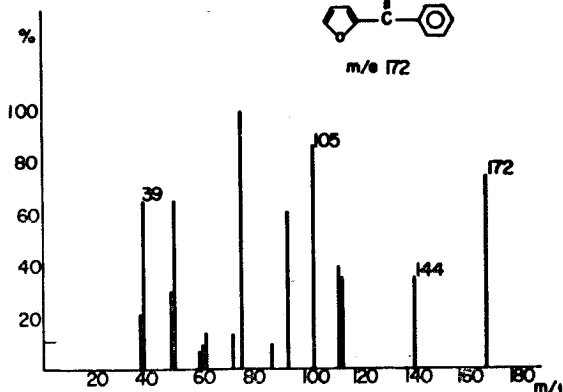
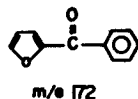
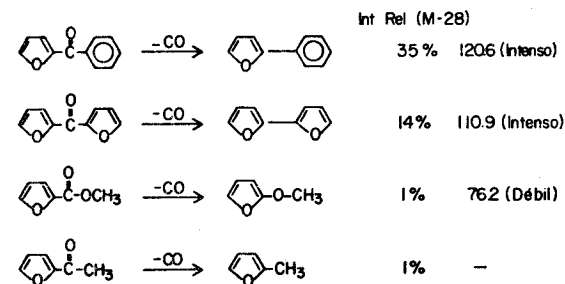


Fig. 12. Espectro de masas de la furilfurfurilcetona.

En los espectros de masas XII y XIII (Figs. 11 y 12) se encuentran picos intensos  $(M-28)^+$  que demuestran que la estabilidad del radical migrante debe tenerse en cuenta para explicar este fenómeno. Se observan los picos metaestables ( $m^*$  110.9 y 120.6) correspondientes a las dos eliminaciones de CO, observándose además que el

pico (M-28) observado en XIII es mucho mayor que el observado en XII a pesar de ser el radical fenilo más voluminoso que el radical furoilo. En el caso del furoato de metilo XIV se observa un pico metaestable de pequeña intensidad  $m^* 76.2$  a pesar de que el pico (M-28)<sup>+</sup> tiene una intensidad despreciable después de realizada la corrección isotópica. Sin embargo, el proceso se demuestra con la aparición del pico  $m/e 68$  en el espectro que sólo pudiera originarse por la pérdida de formaldehído a partir del metil furil éter formado por la reacción de descarboxilación. La poca intensidad del ión  $m/e 98$  prueba en este caso que la estabilidad del radical migrante juega un papel más importante que su volumen.

Por último el espectro de masa de XI presenta un pico pequeño en  $m/e 82$  que pudiera ser originado por la eliminación de CO. En este caso es imposible afirmar este con certeza, pues el pico metaestable esperado para la ruptura alfa predominante para este tipo de compuesto aparece también en la masa 98. No se observa el pico metaestable que origina los iones (M-28). Un resumen de estos datos aparecen en el esquema 5.



Esq. 5. Pérdida de CO en otros compuestos furánicos.

## CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos podemos concluir lo siguiente:

1. Que en los ácidos estudiados se observan las migraciones del radical hidroxilo corroboradas con los picos metaestables y de masa media correspondientes a los iones (M-28)<sup>+</sup>, así como los desplazamientos en una unidad de masa que origina el intercambio de hidrógeno por deuterio.
2. Que en los ácidos furánicos domina la ruptura alfa como proceso primario de la fragmentación.

3. Que en los ácidos furilacrílicos, la ruptura alfa constituye un proceso secundario. En este caso el incremento de la conjugación motivado por la presencia de un doble enlace alifático originan un debilitamiento fuerte del enlace carbono-sustituyente que da lugar a iones intensos  $(M-X)^+$  y a su posterior secuencia de fragmentación. Un caso particular que debe ser destacado es el ácido 5-metil furilacrílico donde todo parece indicar que el efecto electrónico provocado por la fuerte conjugación de lugar a la expulsión de cetena lo cual constituye una novedad para los derivados furánicos 5-metil-sustituídos.
4. Que todo parece indicar que la estabilidad del radical migrante juega un papel más importante que su volumen en el proceso que origina la pérdida de CO a partir del ion molecular según observaciones realizadas en los espectros de masas de otros derivados furánicos que presentan el grupo carbonilo.

## REFERENCIAS

1. NATALIS P. AND FRANKLIN J. *J. Phys. Chem.*, 69, 2935, 1965.
2. BOWIE J., WILLIAMS H. AND LAWESSON S. *J. Org. Chem.*, 31, 1384, 1966.
3. SCHAMP N. AND VANDEWALLE M. *Bull. Soc. Chem. Belges*, 75, 539, 1966.
4. ROSADO A., LÓPEZ E. Y LAUZARDO N. *Revista Cenic, Ciencias Físicas*, (en publicación).
5. REED R. AND REID W. *J. Chem. Soc.*, 5933, 1963.
6. BUDZIKIEWICZ H., DJERASSI C. AND WILLIAMS D. H. Holden Day, INC, 1, 17, 1964.
7. NAZAROVA Z. y NOVIKOV V. *Methody Poloch. Khim. Reactinov. Prep.*, 17, 160, 1967.
8. SUAREZ M. *Revista "Sobre derivados de la caña de azúcar"* (en publicación).
9. NAZAROVA Z. *Zhur. Obschei Khim.*, 30, 232, 1960.
10. JOHNSON P. *Organic Syntheses Collective Vol. III*, 423, 1943.
11. RAJAGOPALAN S. AND RAMAN P. *Organic Syntheses Collective Vol. III*, 425, 1943.
12. NAZAROVA Z. y PIMEROVA M. *Zhur. Obschei Khim.*, 27, 2842, 1957.
13. NAZAROVA Z. *J. Gen. Chem. (URSS)*, 25, 509, 1955.
14. MNDZHOIAN A. L. *Syntheses of Heterocyclic Compounds*, Consultants Bureau INV New York, 1, 27, 1959.
15. MNDZHOIAN A. L. *Syntheses of Heterocyclic Compounds*, Consultants Bureau INC, New York, 2, 12, 1959.
16. GILMAN AND HEWLETT. *Iowa State Coll. J. Sci.*, 4, 27, 1929.
17. ROSADO A., SUÁREZ M., MOCELO R, y PADRÓN G. *Revista CENIC, Ciencias Físicas*, 6, 121, 1975.
18. GRIGG R., SARCENT M. V., WILLIAMS D. H. AND KNIGHT J. A. *Mass Spectra of Substituted Furans. Tetrahedron*, 21, 3441, 1965.
19. CORNU A. AND MASSOT R. *Compilation of Mass Spectral Data* Heyden & Son Limited.