

Estudio comparativo de la fragmentación de furfurales sustituidos en posición cinco por espectrometría de masa

N. LAUZARDO, R. MOCELO, C. PADRÓN, J. BÜTTNER Y E. FANGHÄNEL

Departamento de Química Orgánica y Departamento de Espectrometría de Masa

*Centro Nacional de Investigaciones Científicas y Escuela de Química.
Universidad de La Habana. Habana. Cuba*

Recibido en: Agosto 1971

ABSTRACT. A comparative analysis was made in the mass spectrometer of series of substituted furfurals in position 5 (X: H, CH₃, Cl, Br, I, NO₂, COOCH₃, COOH).

Depending upon the substituent, two principal fragmentation paths were observed. One starts with the desintegration of the aldehyde group (X: H, CH₃, Cl, Br, I), the other with the fragmentation of the substituent (X: NO₂, COOCH₃, COOH).

The spectra are discussed in relation to these two principal paths.

RESUMEN. Se analiza en un estudio comparativo las fragmentaciones espectrométricas de masa de una serie de furfurales sustituidos en posición 5 (X: H, CH₃, Cl, Br, I, NO₂, COOCH₃, COOH).

En dependencia del sustituyente se pueden diferenciar dos caminos principales de fragmentación; uno comienza con la desintegración del grupo aldehídico (X: H, CH₃, Cl, Br, I) y el otro con la fragmentación del sustituyente X (X: NO₂, COOCH₃, COOH).

Se discuten los espectros en relación a estos dos caminos principales.

INTRODUCCION

Dentro de nuestras investigaciones sobre las relaciones entre las propiedades físico-químicas y la estructura de los compuestos del furfural,^(1,2,3) analizamos también la fragmentación espectrométrica de masa de una serie de furfurales sustituidos en la posición cinco.

Es conocido, que el furano y sus derivados fácilmente pierden por impacto electrónico, CO ó COH, formando el catión ciclopropenílico.^(4,5) Este camino de desintegración es típico también para el furfural (a) como se puede derivar de su espectro de masa (fig. 1). Además los aldehídos pierden fácilmente un hidrógeno y el ión resultante se estabiliza por mesomería siendo ésta la causa de su alta intensidad relativa.

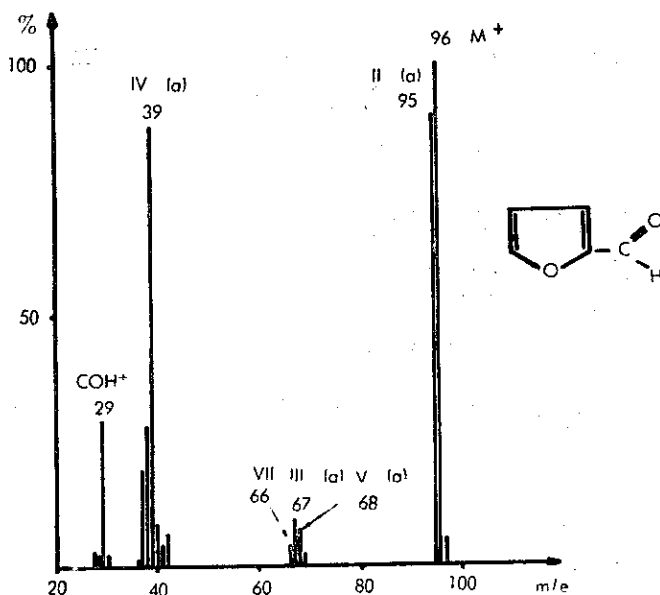


FIG. 1. Espectro furfural.

Para saber si los sustituyentes en el anillo pueden influir en esta fragmentación (ver esquema 1), investigamos, bajo condiciones constantes del análisis, la fragmentación del furfural (a), 5 metil-furfural (b), 5 cloro-furfural (c), 5 bromo-furfural (d), 5 iodo-furfural (e), 5 nitro-furfural (f), 5 carboximetil-furfural (g), 5 carboxifurfural (h). Los espectros de (a), (b), (d) ya son conocidos.^(6,7) Para evaluar nuestras condiciones del análisis investigamos estas sustancias de nuevo y encontramos una concordancia casi completa entre nuestros valores de la intensidad relativa de los iones de fragmentación y los valores reportados.

MATERIALES Y METODOS

Se utilizó un espectrómetro de masa japonés, marca HITACHI, modelo RMU-6D. Todo el equipo de entrada de vidrio, con calefacción, fuente de impacto electrónico, enfoque simple, radio de iones 20 cm con 90° electroimán.

Las condiciones en las que se llevaron a cabo los espectros son las siguientes:

Temperatura del equipo de entrada 125°C

Temperatura de la fuente iónica 215°C

Voltaje de ionización 70eV

Para eliminar cambios en la intensidad, siempre se tomó el promedio entre varios espectros.

Las sustancias utilizadas se dan a continuación:

- furfural*: (a), BDH, recién destilado.
- 5-metilfurfural*: (b), preparado a partir de sacarosa, ácido clorhídrico y cloruro estannoso según el método de Rimkes y Johnson.⁽⁸⁾ p.e. 42-43°C a 6×10^{-1} mm de Hg (lit. 83-85°C a 15 mm de Hg). Rendimiento 10%.
- 5-clorofurfural*: (c), preparado a partir de 5-bromofurfural dimetilformamida y cloruro de litio, según el método de Mocelo y Fanghanel.⁽⁹⁾ p.f. 30-31°C (lit. p.f. 32-33°C). Rendimiento 74%.
- 5-bromofurfural*: (d), preparado a partir de diacetato de furfural y N-bromosuccinamida, según el método de Reyes y col.⁽³⁾ p.f. 80-81°C (lit. p.f. 82°C). Rendimiento 50%.
- 5-yodofurfural*: (e), preparado a partir de 5-bromofurfural, KI, y ácido acético según el método de Nazarova.⁽¹⁰⁾ p.f. 125-126°C (lit. p.f. 127-128°C). Rendimiento 75%.
- 5-nitrofurfural*: (f), preparado a partir de diacetatofurfural, ácido nítrico fumante y anhídrido acético, según el método de Gilman y Wright.⁽¹¹⁾ p.f. 33-34°C (lit. 35-36°C). Rendimiento 35%.
- 5-carbetoximetilfurfural*: (g), preparado a partir de 5-clorometilfuroato de metilo y urotropina p.f. 91°C (lit. 91-92°C), rendimiento 38%.
- 5-carboxifurfural*: (h), preparado a partir de 5-carbometoxifurfural por hidrólisis básica controlada, p.f. 203-205°C (lit. p.f. 204°C).

RESULTADOS

Los espectros de masa de las sustancias (a)-(h) están presentados en las figuras 1-8.

En la tabla I ordenamos las intensidades relativas de los picos característicos de todas las sustancias.

Ver de la fig. 1 a la 8. Ver tabla I.

TABLA I
INTENSIDADES RELATIVAS DE LOS PICOS CARACTERISTICOS

SUSTANCIA		a	b	c	d	e	f	g	h
PICO									
M ⁺	I	100	100	100	100	100	100	78	100
(M-1) ⁺	II	90	89	95	85	31	2	12	70
(M-COH) ⁺	III	10	10	5	2.5	1	—	1	3
(M-CO) ⁺	V	7	2	6	3.5	1.5	—	—	2
(M-X) ⁺		90	2	3	1.5	1	—	17	25
(M-1-X) ⁺	VI		—	—	1.5	3	2	1	—
(M-X-COH) ⁺	VII	5	3	10	4	3	12	4	5
	IV		50	50	15	18	—	—	—
	IVa	88	15	65	40	23	76	17	35
X ⁺			5	2	5	14	2	3	6
COH ⁺		30	10	25	13	5	45	5	10

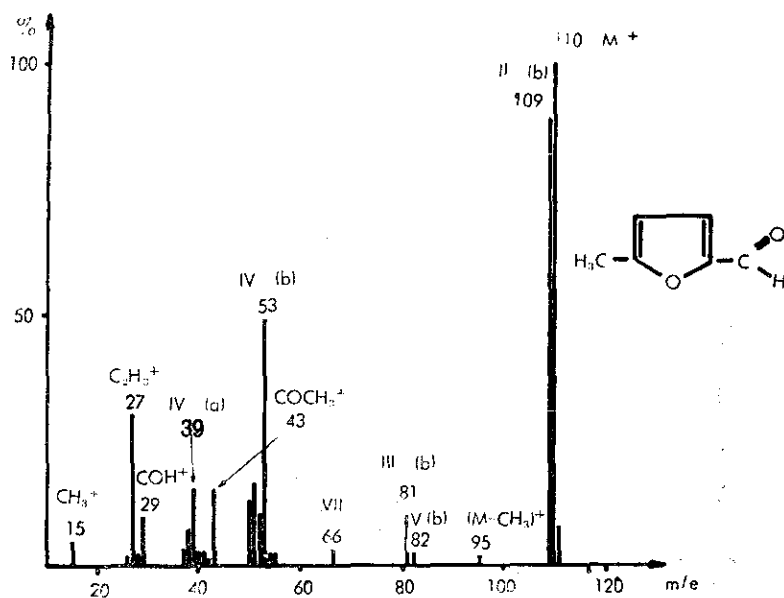


FIG. 2. Espectro del 5 metil furfural.

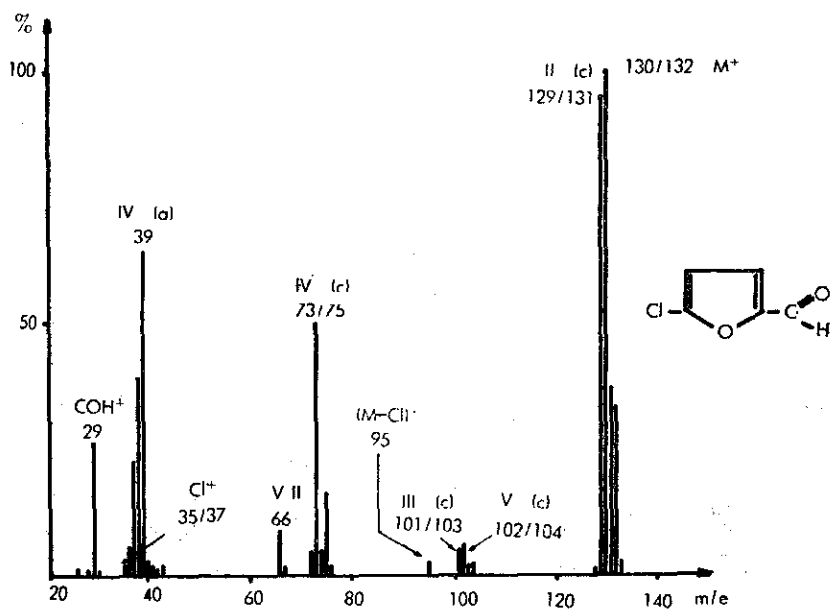


FIG. 3. Espectro del 5 cloro furfural.

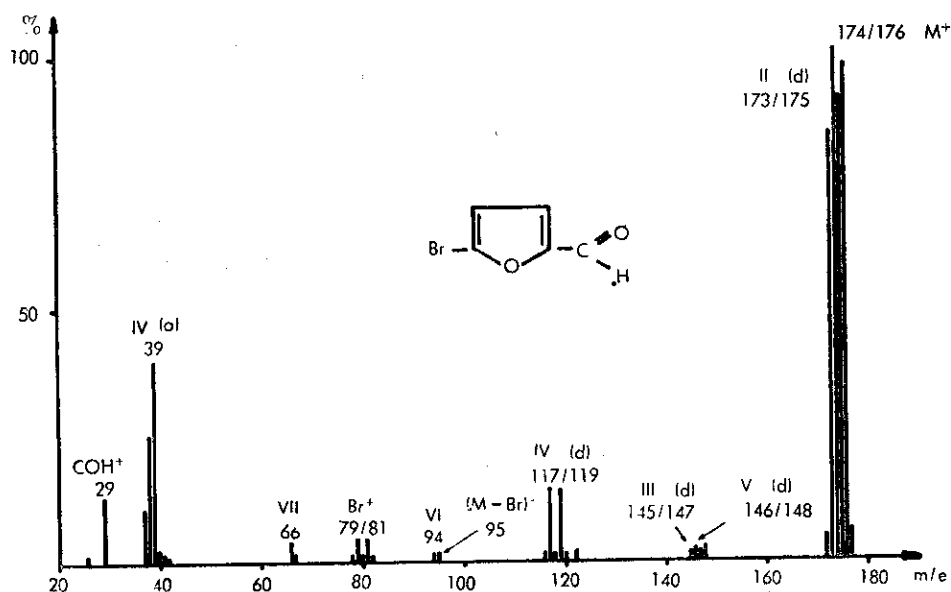


FIG. 4. Espectro del 5 bromo furfural.

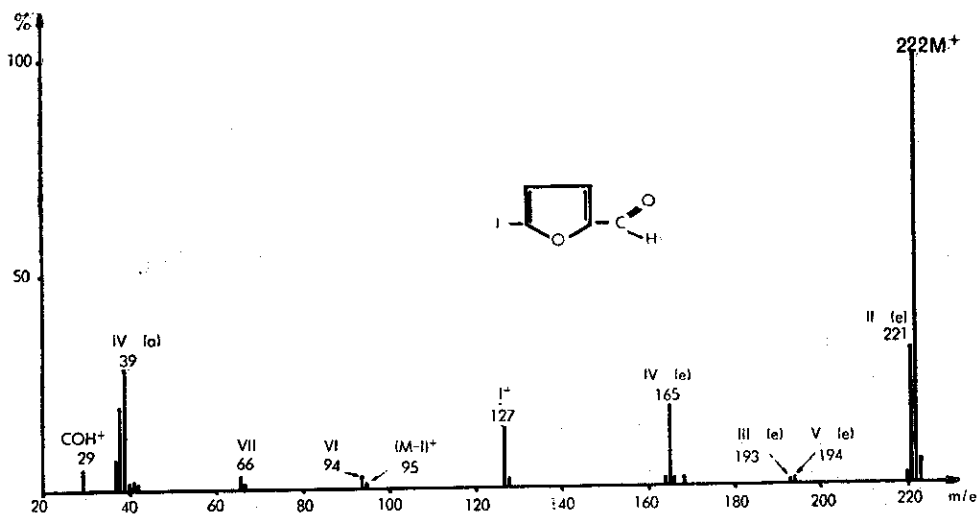


FIG. 5. Espectro del 5 iodo furfural.

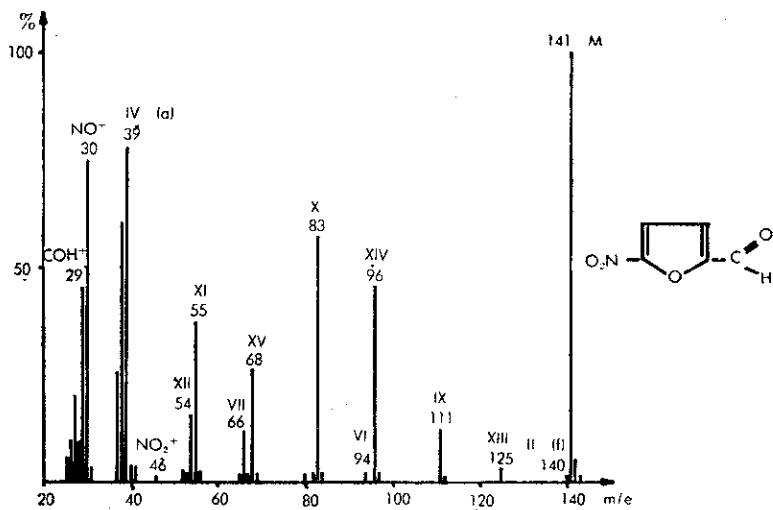


FIG. 6. Espectro del 5 nitro furfural.

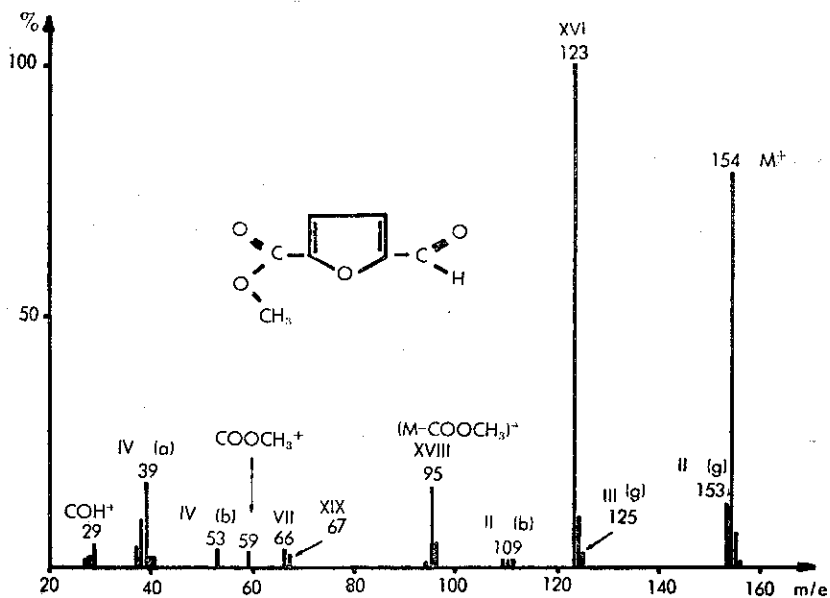


FIG. 7. Espectro del 5 carbetoxydimetil furfural.

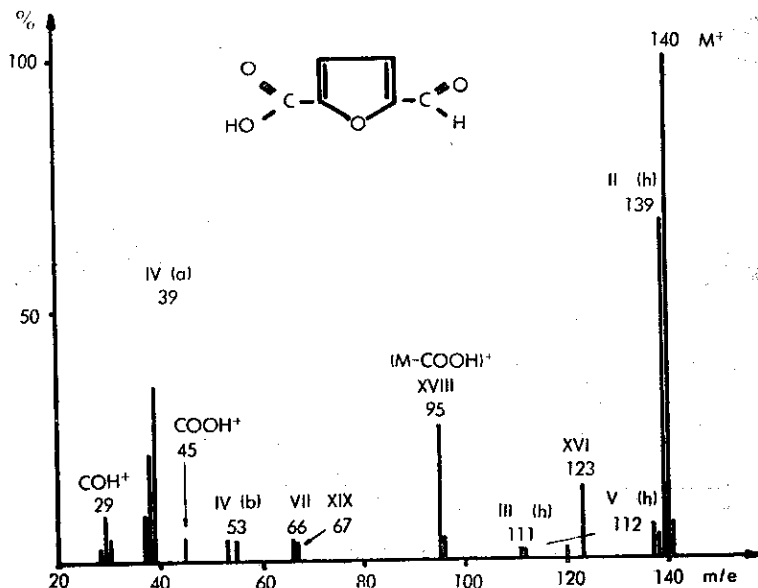


FIG. 8. Espectro del 5 carboxi furfural.

DISCUSION

Considerando los valores de la tabla I, se encuentra que todas las sustancias analizadas dan un fuerte pico molecular, el cual corresponde en casi todos los espectros al pico base. Estos resultados están en plena concordancia con la estructura aromática de estos compuestos.

La única excepción la presenta (g), en el cual la fragmentación correspondiente al grupo metoxi del éster está muy favorecida.

Esta desintegración es típica para los ésteres aromáticos (4, pág. 197). Comparando las intensidades relativas de los iones de fragmentación del furfural con las de los furfurales sustituidos, se encuentran dos grupos de sustancias que se diferencian en su forma de fragmentar.

Al primer grupo, que fragmenta muy parecido al furfural y que está caracterizado por un intenso fragmento II y por la aparición del ión ciclopropenílico sustituido IV, pertenece (a), (b), (c), (d) y (e).

El otro grupo en el cual incluimos (f), (g) y (h) está caracterizado por un ión II menos intenso y por la desaparición del fragmento ciclopropenílico sustituido IV.

En todos los espectros aparece el catión ciclopropenílico no sustituido que siempre está acompañado por los fragmentos de m/e y m/e 38. A continuación analizamos estos grupos más detalladamente.

Fragmentación del 5-metilfurfural (b)

La fragmentación de (b) sucede según el esquema 1. La alta intensidad de IV (b) se puede explicar por el efecto estabilizante del grupo metilo (efecto inductivo + I) en el catión ciclopropenílico no sustituido aunque no se puede observar una intensa ruptura del grupo metilo, partiendo de I (b) (ión m/e 95, con poca intensidad). Suponemos que I (b) expulsa CO formando V, el cual, a su vez elimina COH dando IV (b), o se elimina CH_3CO dando IV (a). Al mismo tiempo observamos la presencia de picos en m/e 15, m/e 29 y m/e 43, debidos a los cationes CH_3 , COH y CH_3CO respectivamente.

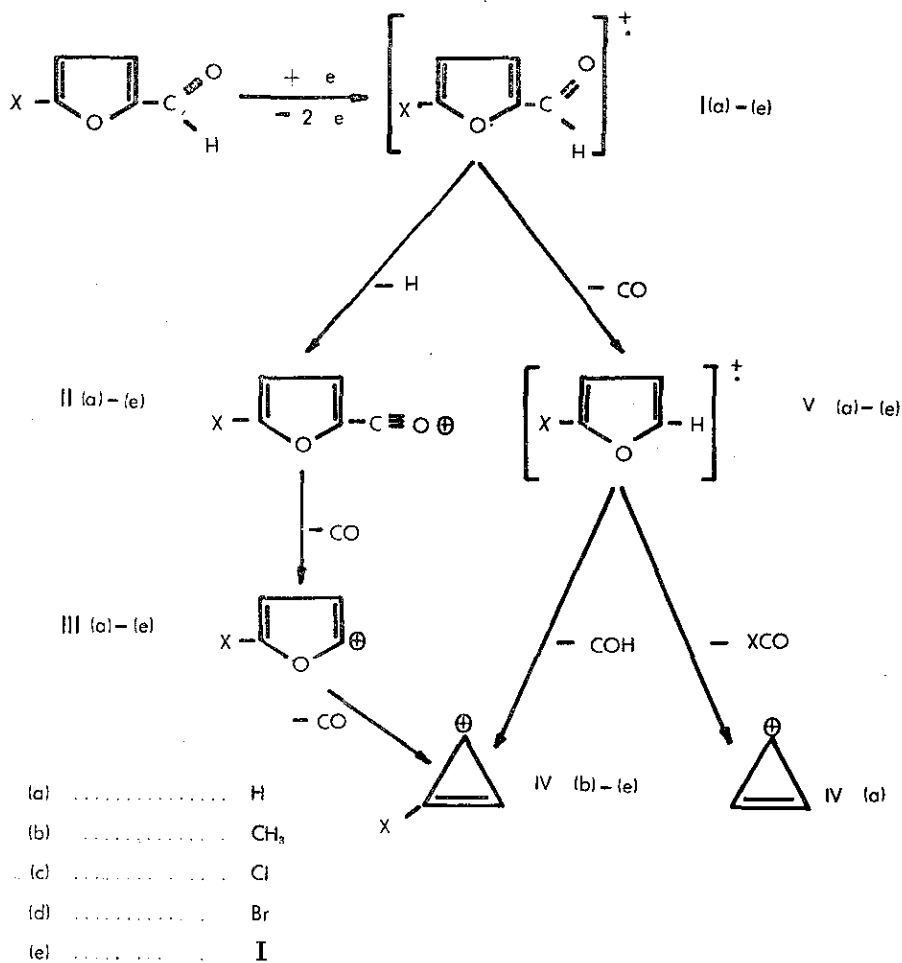
Fragmentación de los 5-halofurfural (c), (d) y (e)

La desintegración sufrida por los 5-halofurfural ocurre en general según el esquema 1.

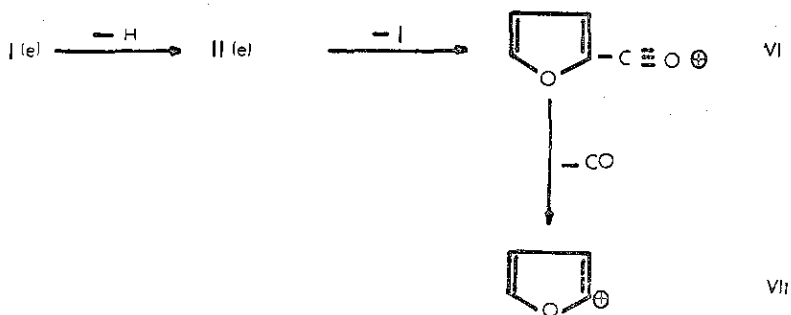
Como particularidad observamos una disminución de la intensidad del ión II de los compuestos (c), (d) y (e) (tabla I).

Eso se puede explicar atendiendo a la creciente facilidad de la ruptura del enlace C-halógeno en la misma dirección aunque no se observó un incremento en la intensidad de los iones $(\text{M-X})^+$, $(\text{M-1-X})^+$ o $(\text{M-X-COH})^+$ en la misma dirección (tabla I).

De eso concluimos que por lo menos para (c) y (d) la ruptura del halógeno no tiene mucha importancia. En el espectro de (e) se encuentra el fragmento $(\text{M-1-X})^+$ de m/e 94 un poco más intenso que en los espectros de las otras dos sustancias, por esa razón pensamos que se debe prestar atención a la ruptura del yodo como camino lateral.



Esquema 1. Camino principal de la fragmentación de los furfurales (a) - (e)



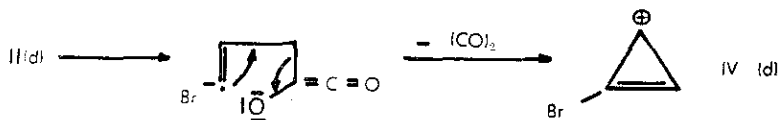
Esquema 2. Fragmentación colateral del 5-iodofurfural (c)

Este camino de desintegración (esquema 2) del 5-yodofurfural está sustentado también por el pico de alta intensidad que corresponde al yodo y por la aparición VI.

En el espectro del 5-clorofurfural (c) detectamos un pico metaestable a $m^* = 79$ (129—101) el cual asignamos a la transición II (c) — III (c) del camino principal de la fragmentación.

De la misma manera se encuentran en el espectro del 5-bromofurfural (d) los picos metaestables a $m^* = 121.5$ (173—145) y $m^* = 123.5$ (175—147) correspondientes a la transición II (d) — III (d) de la fragmentación del 5-bromofurfural.

Un pico metaestable muy ancho en el espectro de (d), masa alrededor de 80, nos hace tener en cuenta la fragmentación directa de II (d) — IV (d) (173/175 — 117/119) la cual se puede explicar según el esquema 3.



Esquema 3. Fragmentación colateral del 5-bromofurfural (d)

Por otra parte (c) da un pico metaestable a $m^* = 52.8$ (101 — 73) el cual asignamos a la transición III (c) — IV (c) de la fragmentación principal.

Todos los 5-halofurfurales presentan el catión ciclopropenílico no sustituido que es siempre más intenso que el catión ciclopropenílico sustituido. La intensidad relativa más alta del ión ciclopropenílico sustituido se observa en el espectro de (c).

Probablemente el cloro puede estabilizar IV por su efecto mesimérico (+M) y además su ruptura es menos probable que la del bromo y el yodo.

En los espectros de (a), (b), (c), (d), (e) se observan también los iones I, II, III, IV y V con doble carga, pero de muy baja intensidad.

Fragmentación del 5-nitrofurfural (f)

En las sustancias (f), (g) y (h) del grupo 2 no se inicia la fragmentación en el grupo aldehído como en las sustancias anteriores sino con la fragmentación del sustituyente X debido a la menor intensidad del ión II y a la no aparición del ión IV (f); IV (g) y IV (h).

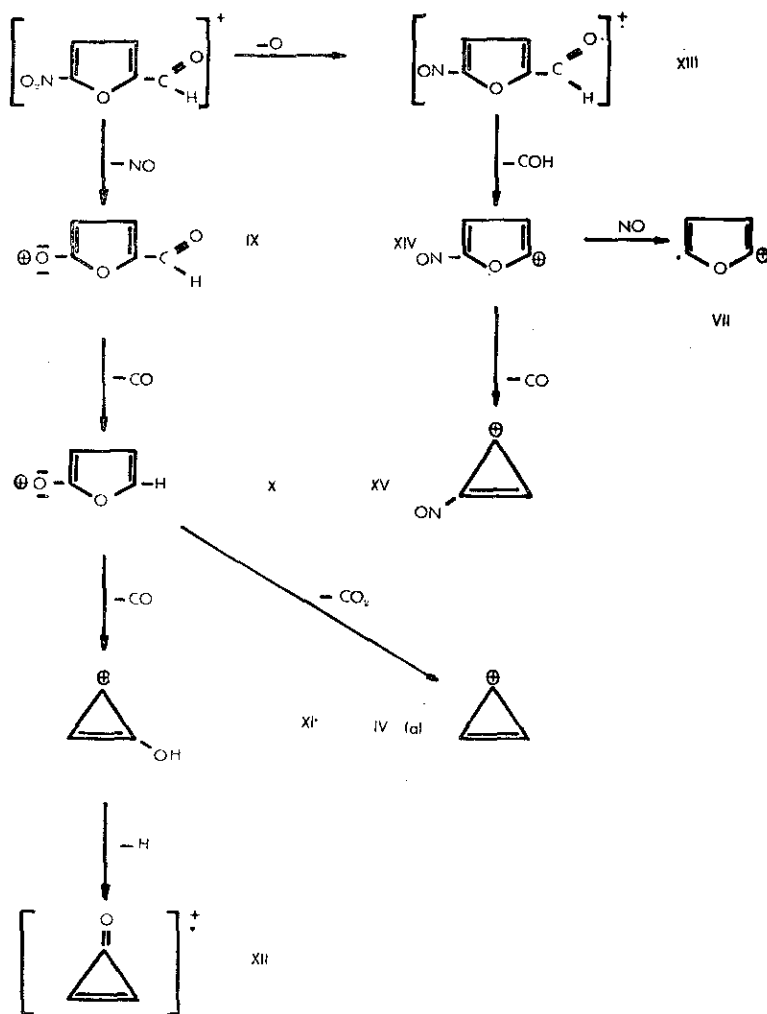
Proponemos para la fragmentación de (f) el esquema 4, el cual está soportado por la aparición de los picos metaestables correspondientes.

Observamos dos caminos de fragmentación diferentes:

En el primero, (f) pierde monóxido de nitrógeno, como es usual en los nitrocompuestos (4, pág. 515). A esta eliminación de NO (I (f) — IX) corresponde el ión metaestable a $m^* = 87.5$ (141 — 111), IX pierde CO, suponemos del grupo aldehídico formado X. Se encuentra un ión metaestable a $m^* = 62.1$ (111 — 83). Por expulsión de CO₂, X se convierte en IV (a) por eliminación de CO en un catión hidroxiciclopropenílico XI que pierde un hidrógeno dando ciclopropenona, XII.

El paso X — XI, está sustentado por un ión metaestable a $m^* = 36.5$ (83 — 55). La formación de XII partiendo de IV (f) por eliminación de NO es menos probable ya que no hay indicaciones sobre la existencia de IV (f).

El segundo camino de la fragmentación del 5-nitrofurfural (f) empieza con la expulsión del oxígeno del grupo nitro en I (f), una reacción conocida en la fragmentación de compuestos nitro (4, pág. 515). Se encuentra un ión metaestable a $m^* = 110.8$ (141 — 125) que proviene de la transición I (f) — XIII. Por pérdida



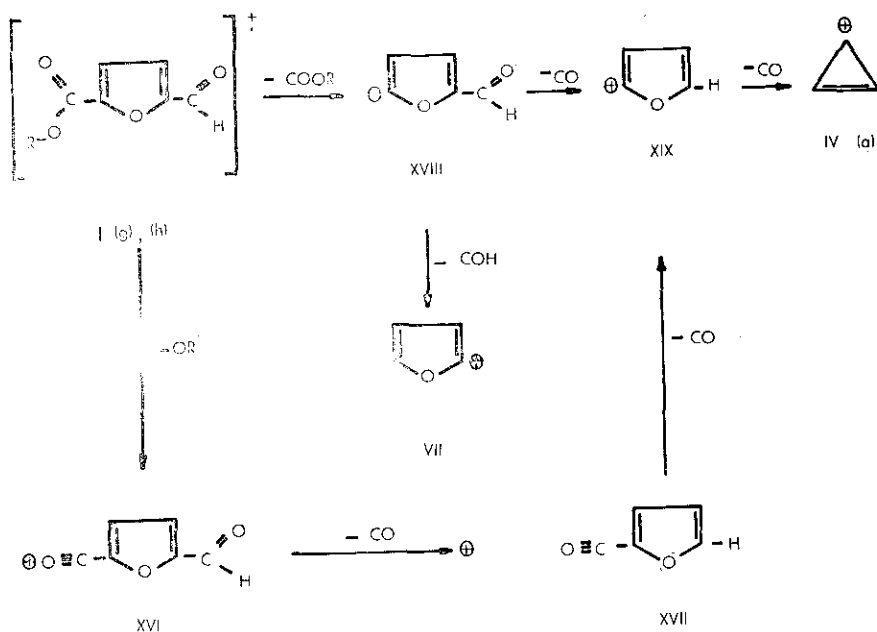
Esquema 4. Fragmentación del 5-nitrofurfural (f).

de COH se origina **XIV** el paso está acompañado con la aparición del pico metaestable a $m^* = 73.7$ ($125 - 96$). Por pérdida de NO se forma **VII** encontrándose el pico metaestable a $m^* = 45.3$ ($96 - 66$) y por eliminación de CO se produce el catión nitroseciclopénico **XV**, ión metaestable a $m^* = 48.2$ ($96 - 68$).

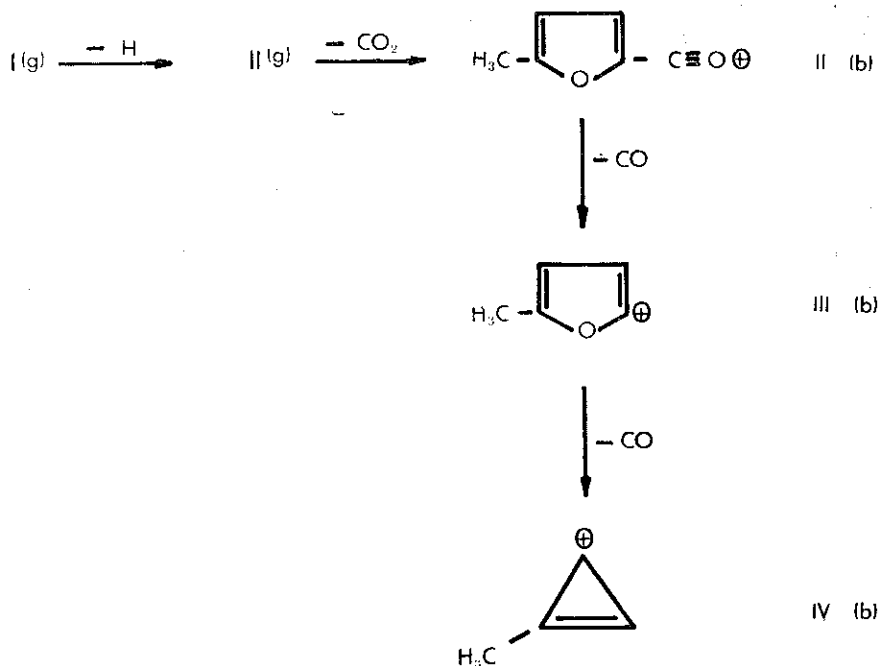
Fragmentación del 5-carbetoximetilfurfural (g) y del 5-carboxifurfural (h)

Como en (f) la fragmentación en (g) y en (h) comienza también en el sustituyente y no en el grupo aldehídico.

Por eso corresponde la desintegración de (g) y (h) con la de los ésteres y ácidos aromáticos (4, pág. 197). La transición propuesta I (g) — XVI — XVII, XIX, está sustentada por la aparición de los iones metaestables $m^* = 98.2$; $m^* = 47.3$ en el espectro del 5-carbetoximetilfurfural. Una indicación de la ruptura directa del grupo carboxi, está dada por el pico en m/e 95 que corresponde al ión $(M-COOCH_3)$ y el ión de m/e 59 que corresponde al grupo $COOCH_3$.



Esquema 5. Fragmentación del 5-carbetoximetilfurfural (g) y del 5-carboxifurfural (h).



Esquema 6. Otra posibilidad para la fragmentación del 5-carboximetilfurfural (g).

Otro camino para la fragmentación del 5-carboximetilfurfural (g), seguramente de importancia secundaria está sustentada por los iones metaestables (esquema 6).

En el caso del 5-carboxifurfural (h) se encuentran tres picos metaestables que corresponden a las transiciones I (h) — XVIII (pico metaestables $m^* = 64$), XVIII — XIX ($m^* = 47$) y XVI — XVII ($m^* = 73$), comprobando así que el grupo carboxi puede fragmentarse en uno o dos pasos.

REFERENCIAS

- 1) FABIAN J. Y COL. (en publicación)
- 2) MEHLHORN Y COL. (en publicación)
- 3) REYES C. Y COL. (en publicación)
- 4) BIDZIKIEWICZ H., DJERASSI C. Y WILLIAMS D. H. Holden-Day, Inc. San Francisco, 1967.

- 5) GIVENS E. N., ALEXAKOS L. G. y VENUTO P. B. Mass Spectre of Benzofurans. *Tetrahedron* **25**, 2407, 1969.
- 6) CORNU A. y MASSOT R. Compilation of Mass Spectral Data.. Hayden and Son. Limited, London, 1966/67.
- 7) HEYNES K., Stute R. y SCHARMANN H. Massenspektrometrische. Untersuchungen XII Die Massenspektren von Furanen. *Tetrahedron*, **22**, 2223, 1966.
- 8) RIMKES J. y JOHNSON J. R. Organic Syntheses Vol. III P. 393, John Wiley & Sons, New York, 1969.
- 9) MOCELO R. y FANGHÄNEL F. Revista GENIC, 1971, en publicación.
- 10) NAZAROVA Z. Synthesis of Iodo Derivatives of the Furans Series Zhur. *Obschei Khim*, **25**, 539, 1955.
- 11) GILMAN H. y WRIGHT F. Nitrofurfural and Nitrofuril acrylicacid. *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 2550, 1930.