



Instituto de Química

ESTUDO POR ESPECTROMETRIA DE
MASSA DE α -CETO-HIDRAZONAS E
COMPOSTOS RELACIONADOS

Cristina Cimorelli Caballero Rubega
Tese de Mestrado

Orientadora de Tese: Profa. Dra. Ruiess V.F. Bravo
Orientador de Programa: Prof. Dr. Joseph Miller

Campinas - São Paulo

1981

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Ao Ru, pelo amor ...

Ao Dani, pelas alegrias ...

Aos meus pais, pela vida ...

À Profa. Dra. Ruess Van Tossen de Bravo, pela orientação e grande incentivo neste trabalho

Ao Prof. Dr. Joseph Miller, pela sua valiosa colaboração

À Direção do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, por proporcionar condições para a elaboração deste trabalho

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Tecnologia (CNPq), pelos auxílios concedidos durante as pesquisas

À Sra. Rosa T.S. Frighetto, pela sua disponibilidade e ajuda na obtenção de espectros de infravermelho

Ao Prof. Modesto Aires Vasques, pela revisão do português deste trabalho

À Srta. Rute G. Lattos, pela sua colaboração no trabalho de datilografia

Aos amigos e colegas, que compartilhando os momentos de trabalho, tornaram-no muito mais agradável e gratificante

Aos funcionários do Instituto de Química, que ajudaram na realização deste trabalho

Os mais sinceros agradecimentos.

RESUMO

Foi feita a análise dos espectros de massa de várias α -cetoarilhidrazonas e foram propostos esquemas para a sua fragmentação. Os íons moleculares das α -cetoarilhidrazonas sofrem rearranjo dando uma mistura de três estruturas isoméricas, pela perda de OH e N_2H^+ como foi evidenciado. A redução do grupo carbonila resulta numa acentuada modificação da fragmentação sob impacto eletrônico.

As dicetonas usadas como precursoras das hidrazonas estudadas foram obtidas pela reação das α -hidroxicetonas correspondentes com vitamina B - 1. Esta reação não foi previamente aplicada numa escala preparativa, sendo que no fim deste trabalho, é proposto um mecanismo possível para a reação.

SUMMARY

The mass spectra of several α -ketohydrazones have been analyzed and fragmentation schemes proposed. The molecular ions of these compounds rearrange as evidenced by loss of $\text{OH}\cdot$ and $\text{N}_2\text{H}\cdot$. Reduction of the carbonyl group results in a drastic modification of the fragmentation pattern.

The diketones used to prepare the hydrazones were obtained by the reaction of the corresponding α -hydroxyketones with vitamin B - 1. To our knowledge this is the first application of this reaction on a preparative scale. A possible mechanism for the reaction is proposed.

INDICE GERAL

	p.
Capítulo 1	
INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2	
OBJETIVOS	20
Capítulo 3	
EXPERIMENTAL	24
A- Informações Gerais	24
B- Preparações	25
I - Purificação de furfuraldeído (26)	25
II - Preparação de furoína (27)	25
Método A: Condensação benzoínica catalisada por ciane	
to	25
Método B: Condensação benzoínica catalisada por vita-	
mina B - 1 (Tiamina) (28), em meio básico	28
III - Preparação de furila (29)	31
Método A: Oxidação de furoína (27) com sulfato de co-	
bre II	31
Método B: Oxidação de furoína com vitamina B - 1 em	
meio básico	32
IV - Preparação de benzila (31)	33
V - Preparação de p - anisila (33)	35
VI - Preparação de fenilhidrazona de furila (14)	36
VII - Preparação de p - NPH de furila (15)	38
VIII - Preparação de p - NPH de benzila (16)	40
IX - Preparação de p - NPH de p - anisila (17)	41
X - Preparação de 2,4 - DNP de furila (18)	44
XI - Preparação de 2,4 - DNP de benzila (19)	45
XII - Preparação de 2,4 - DNP de p - anisila (20).....	46
XIII - Reação de benzoína (30) com p - nitrofenilhidrazina	
(35)	49
Método A: Em fase metanólica	49
Método B: Em fase etanólica	50

XIV - Reação de p-nitrofenilhidrazina (<u>35</u>) com furoína(27)..	51
XV - Preparação de 2,4 - DNP de benzoína (<u>21</u>)	60
Capítulo 4	
RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
Capítulo 5	
CONCLUSÕES	110
BIBLIOGRAFIA	116
APÊNDICE 1 - Princípios básicos da espectrometria de massa .	119
APÊNDICE 2 - Tabelas dos espectros de massa	127

EQUAÇÕES

	p.
1 - Rearranjo de McLafferty de N,N - dimetilhidrazonas	6
2 - Fissão - β de N,N - dimetilhidrazonas	6
3 - Clivagem da ligação N - N, das N,N - dimetilhidrazonas..	7
4 - Fragmentação da hidrazona do salicilaldeído	7
5 - Tautomeria de α - ceto-hidrazonas	20
6 - Condensação do furfuraldeído (26) com cianeto	25
7 - Oxidação de furoína (27) com sulfato de cobre II	31
8 - Oxidação de furoína com vitamina B - 1 (28) em meio bá sico	32
9 - Oxidação de benzoína (30) com vitamina B - 1 em meio bá sico	33
10- Condensação do p - anisalaldeído (32) com vitamina B - 1 em meio básico	36
11- Reação de fenilhidrazina (34) com furila (29)	36
12- Reação de p - nitrofenilhidrazina (35) com furila	38
13- Reação de p - nitrofenilhidrazina com benzila (31)	41
14- Reação de p - nitrofenilhidrazina com p-anisila (33)....	41
15- Reação de 2,4 - dinitrofenilhidrazina (36) com furila...	44
16- Reação de 2,4 - dinitrofenilhidrazina com benzila	46
17- Reação de 2,4 - dinitrofenilhidrazina com p - anisila...	46
18- Reação de benzoína (30) com p - nitrofenilhidrazina em meio metanólico	49
19- Reação de benzoína com p - nitrofenilhidrazina em meio etanólico	50
20- Reação de furoína (27) com p - nitrofenilhidrazina	51
21- Reação de 2,4 - dinitrofenilhidrazina com benzoína (30).	60
22- Formação do íon em m/z 92 a partir da fenilhidrazona de furila (14)	62
23- Formação do íon 1 em m/z 107, a partir do composto 14...	64
24- Rearranjos do íon 1, em m/z 107, de 14, formando os íons m e n	66
25- Formação dos íons n e/ou n' , a partir do íon 1 de 14	67

26- Possíveis estruturas do íon molecular de <u>14</u> , por rearranjo prototrópico	69
27- Possíveis estruturas para o íon molecular da p - NH de furila (<u>15</u>)	70
28- Possíveis estruturas para o íon molecular dos compostos <u>16</u> e <u>17</u> (p - NH de benzila e p - NH de p - anisila)...	80
29- Eliminação de H ₂ O de 2,4 - INFs	91
30- Reação de furfuraldeído (<u>26</u>) com vitamina B - 1 em meio básico	113

ESQUEMAS

	P.
ESQUEMA 1 - Fragmentação de N - metil - N - formilhidrazo - nas (1)	3
ESQUEMA 2 - Fragmentação de N - metil - N - formilhidrazo - nas (1a)	4
ESQUEMA 3 - Fragmentação de N,N - dimetilhidrazonas	5
ESQUEMA 4 - Fragmentação de 2,4 - DNPs de aldeídos alifáti - cos.....	8
ESQUEMA 5 - Rearranjo de oxigênio no e.m. das 2,4 - DNPs de aldeídos aromáticos	11
ESQUEMA 6 - Fragmentação de arilsulfonilhidrazonas	12
ESQUEMA 7 - Fragmentação de α - cetotosilhidrazonas	14
ESQUEMA 8 - Fragmentação da monotosilhidrazona de benzila(9)	17
ESQUEMA 9 - Fragmentação da monotosilhidrazona de furila(10)	18
ESQUEMA 10- Fragmentação da fenilhidrazona de furila (14) , (íon g)	65
ESQUEMA 11- Fragmentação do composto 14 a partir do íon g...	68
ESQUEMA 12- Fragmentação do composto 14 a partir dos íons g e r	71
ESQUEMA 13- Fragmentação do composto 15 a partir do íon s...	74
ESQUEMA 14- Fragmentação do composto 15 a partir do íon t...	76
ESQUEMA 15- Fragmentação do composto 15 a partir do íon u...	77
ESQUEMA 16- Fragmentação do composto 16 a partir do íon y e do composto 17 a partir do íon bb	81
ESQUEMA 17- Fragmentação do composto 16 a partir do íon x e do composto 17 a partir do íon aa	82
ESQUEMA 18- Fragmentação do composto 18 a partir do íon ee..	86
ESQUEMA 19- Fragmentação do composto 18 a partir dos íons dd e ff	87
ESQUEMA 20- Fragmentação do composto 19	90
ESQUEMA 21- Fragmentação do composto 20	94
ESQUEMA 22- Fragmentação do composto 21	98
ESQUEMA 23- Fragmentação do composto 21	100

ESQUEMA 24-	Fragmentação do composto <u>21</u>	101
ESQUEMA 25-	Fragmentação do composto <u>21</u>	102
ESQUEMA 26-	Fragmentação do composto <u>21</u>	103
ESQUEMA 27-	Fragmentação do composto <u>22</u>	104

FIGURAS

	P.
FIGURA 1 - E.M. da monotosilhidrazona de benzila (9).....	16
FIGURA 2 - E.M. da monotosilhidrazona de furila (10).....	16
FIGURA 3 - I.V. de furoína (27)	27
FIGURA 4 - I.V. de furila (29)	32
FIGURA 5 - I.V. de benzila (31)	35
FIGURA 6 - I.V. de p - anisila (33)	37
FIGURA 7 - I.V. da fenilhidrazona de furila (14)	39
FIGURA 8 - I.V. da p - NPH de furila (15)	40
FIGURA 9 - I.V. da p - NPH de benzila (16)	42
FIGURA 10- I.V. da p - NPH de p - anisila (17)	43
FIGURA 11- I.V. da 2,4 - DNP de furila (18)	45
FIGURA 12- I.V. da 2,4 - DNP de benzila (19)	47
FIGURA 13- I.V. da 2,4 - DNP de p - anisila (20)	48
FIGURA 14- I.V. da p - NPH de O - metilbenzoína (22)	50
FIGURA 15- I.V. da p - NPH de O - etilbenzoína (23)	52
FIGURA 16- I.V. da mistura de p - NPH de furoína (24) e p - NPH de O - metilfuroína (25)	53
FIGURA 17- E.M. da Fração B (m/z 438)	54
FIGURA 18- I.V. da Fração B	55
FIGURA 19- E.M. da Fração C (m/z 442 e m/z 444)	58
FIGURA 20- I.V. da Fração C	59
FIGURA 21- I.V. da 2,4 - DNP de benzoína (21)	61
FIGURA 22- E.M. da fenilhidrazona de furila (14)	63
FIGURA 23- E.M. da p - NPH de furila (15)	72
FIGURA 24- E.M. da p - NPH de benzila (16)	78
FIGURA 25- E.M. da p - NPH de p - anisila (17)	79
FIGURA 26- E.M. da 2,4 - DNP de furila (18).....	84
FIGURA 27- E.M. da 2,4 - DNP de benzila (19)	88
FIGURA 28- E.M. da 2,4 - DNP de p - anisila (20)	92
FIGURA 29- E.M. da 2,4 - DNP de benzoína (21)	95
FIGURA 30- Alguns picos do e.m. da 2,4 - DNP de benzoína....	97

FIGURA 31- E.M. de p - NPH de O - metilbenzoína (22)	105
FIGURA 32- E.M. de p - NPH de O - etilbenzoína (23)	107
FIGURA 33- E.M. da mistura de p - NPH de furoína (24) e p - NPH de O - metilfuroína (25)	108

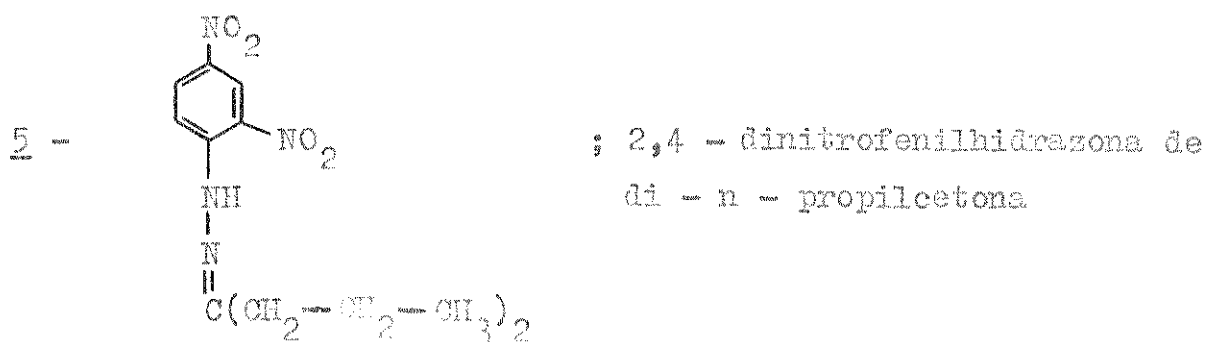
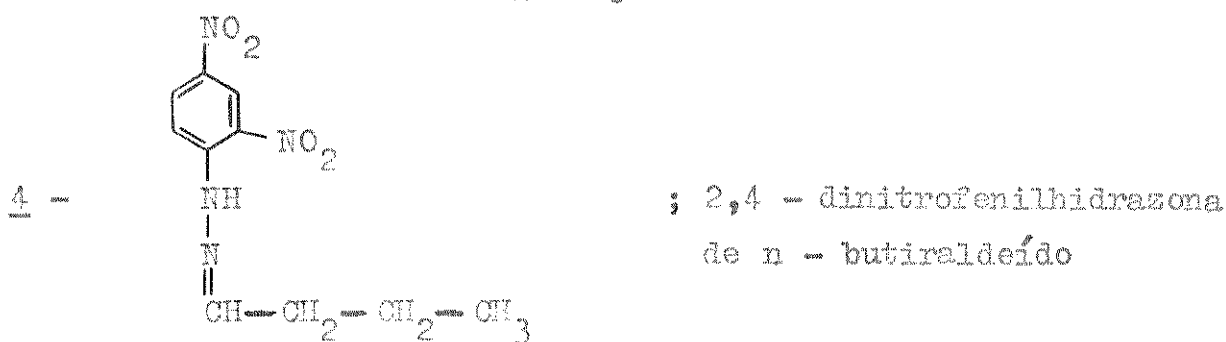
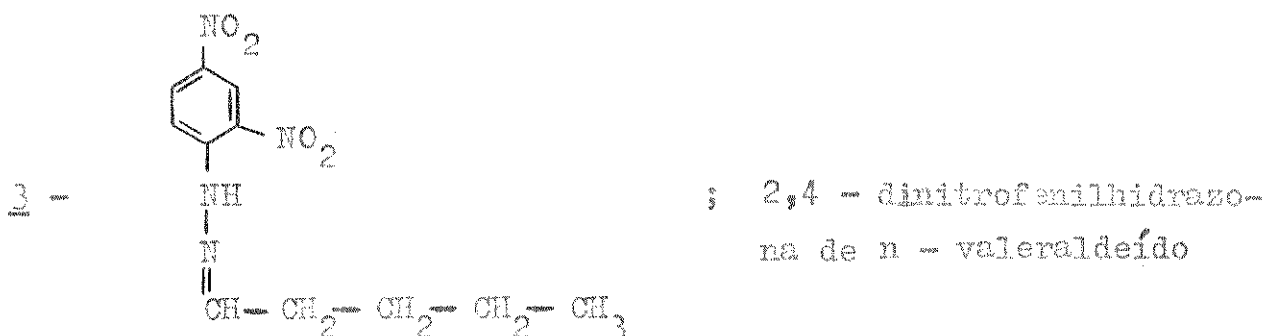
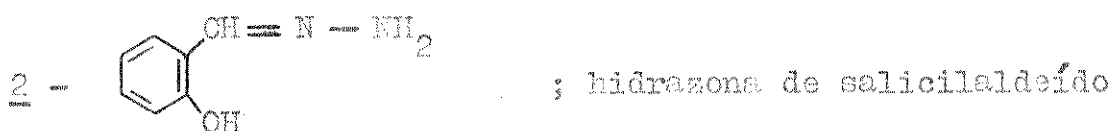
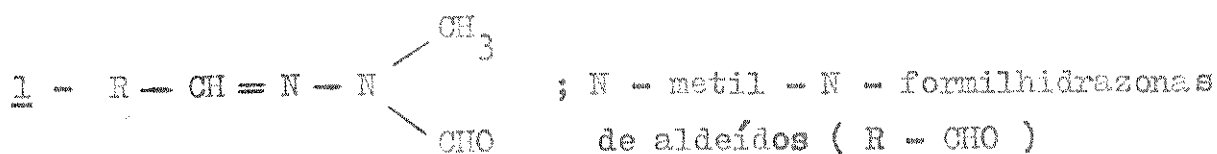
TABELAS

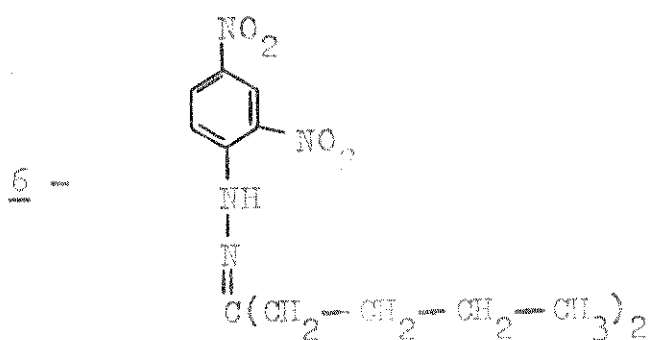
	P.
TABELA 1 - Condensação do furfuraldeído (<u>26</u>) com vitamina, B - 1 (<u>28</u>), com metanol em meio básico	30
TABELA 2 - Reação de furoína (<u>27</u>) e vitamina B - 1 , sob <u>di</u> ferentes condições	34

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

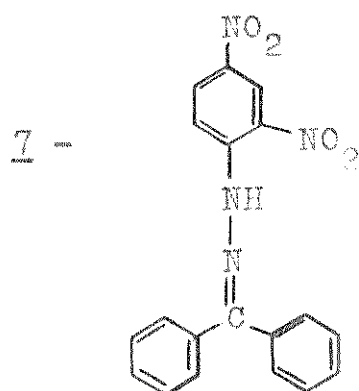
m/z		Relação massa/carga
		Movimento de um elétron
		Movimento de um par de eletrons
M^+		Íon molecular (sempre é um íon radical)
DNP		Dinitrofenilhidrazona
NEH		Nitrofenilhidrazona
Ts		Tosila = p - toluenosulfonila
Fig.		Figura
I.V.		Infravermelho
E.M.		Espectro de massa
P.F.		Ponto de fusão
α ou β		Posição relativa de um grupo funcional
		Rearranjo do íon no espectrômetro de mas sa
Fu		Grupo furila = 
Ar		Grupo aromático
Ph		Grupo fenila = 

RELAÇÃO DOS COMPOSTOS DISCUTIDOS NA TESE

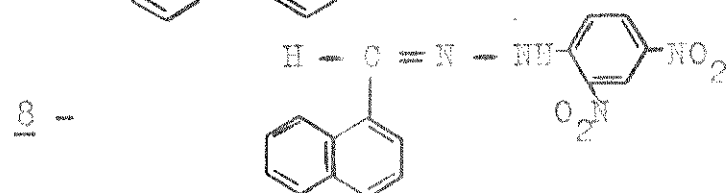




; 2,4 - DNP de di - n - butil-
cetona



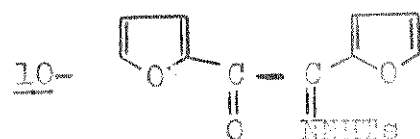
; 2,4 - DNP de benzofenona



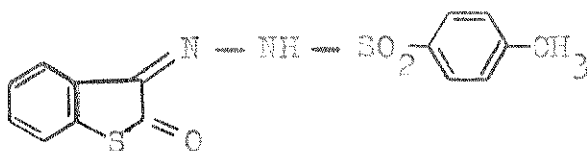
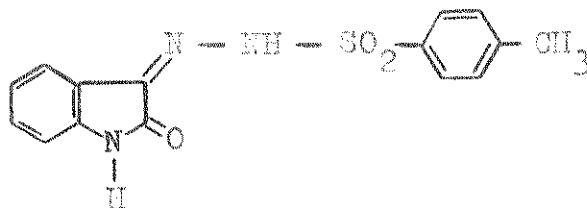
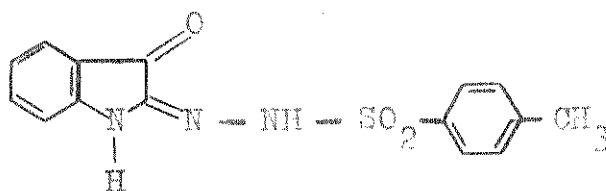
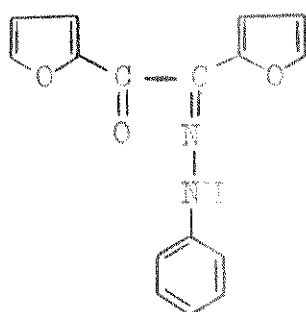
; 2,4 - DNP de naftaleno - 1
- aldeído



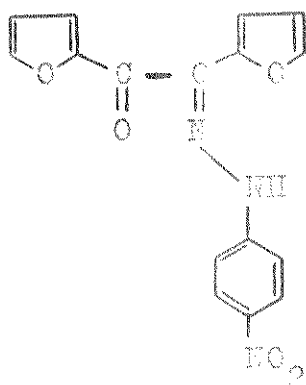
; monotosilhidrazona de benzila



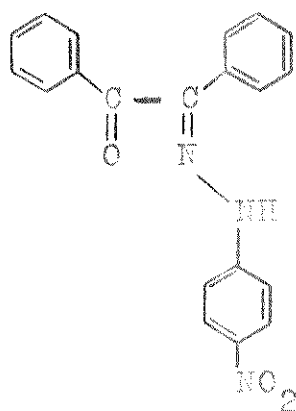
; monotosilhidrazona de furila

11-; 3 - tosilhidrazona de tio-
isatina12-; 3 - tosilhidrazona de isa
tina13-; 2 - tosilhidrazona de i
satina14-

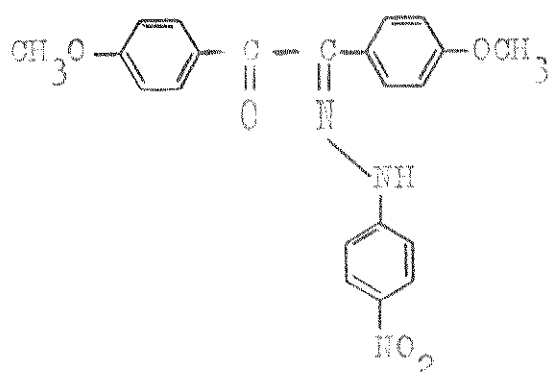
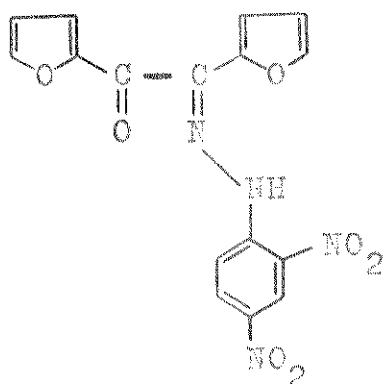
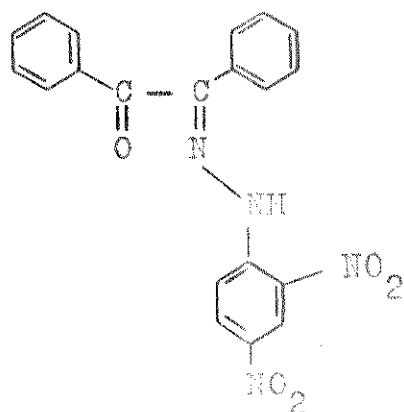
; fenilhidrazona de furila

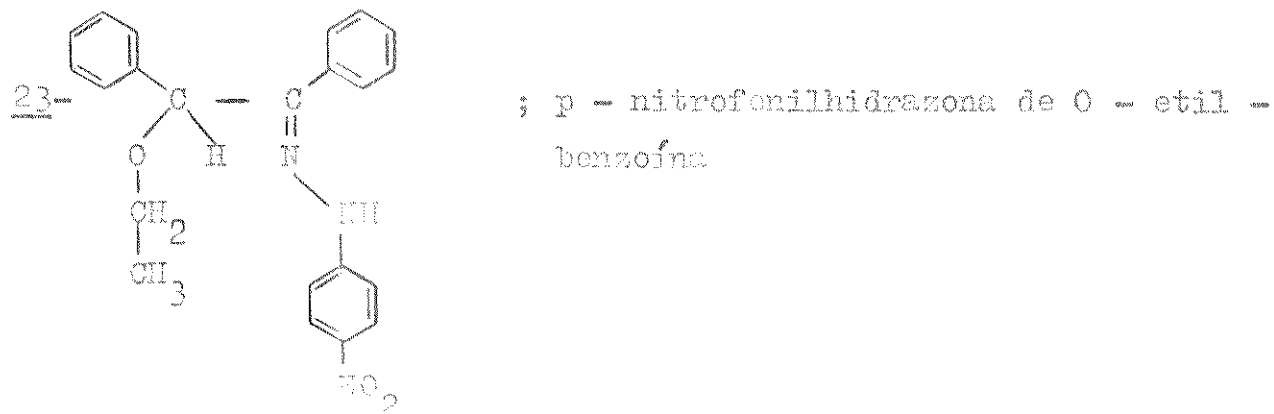
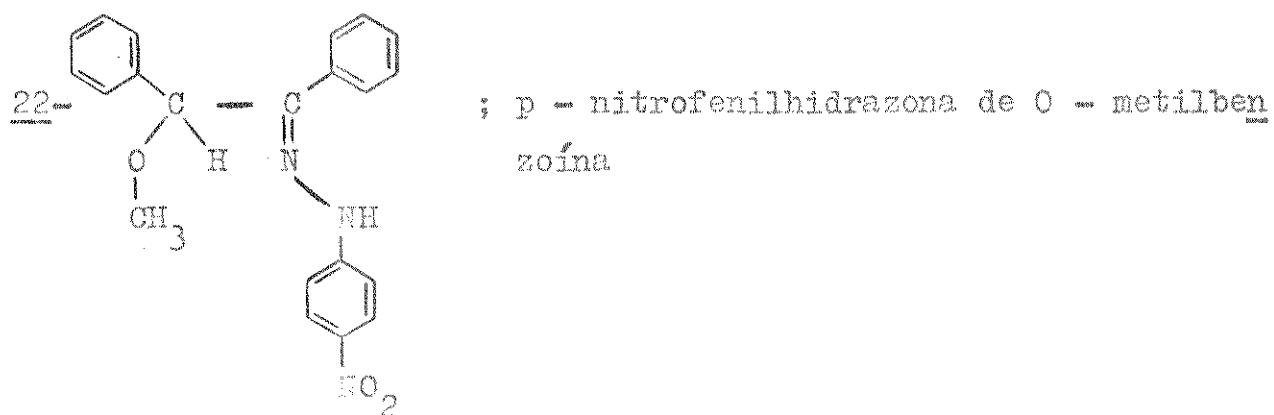
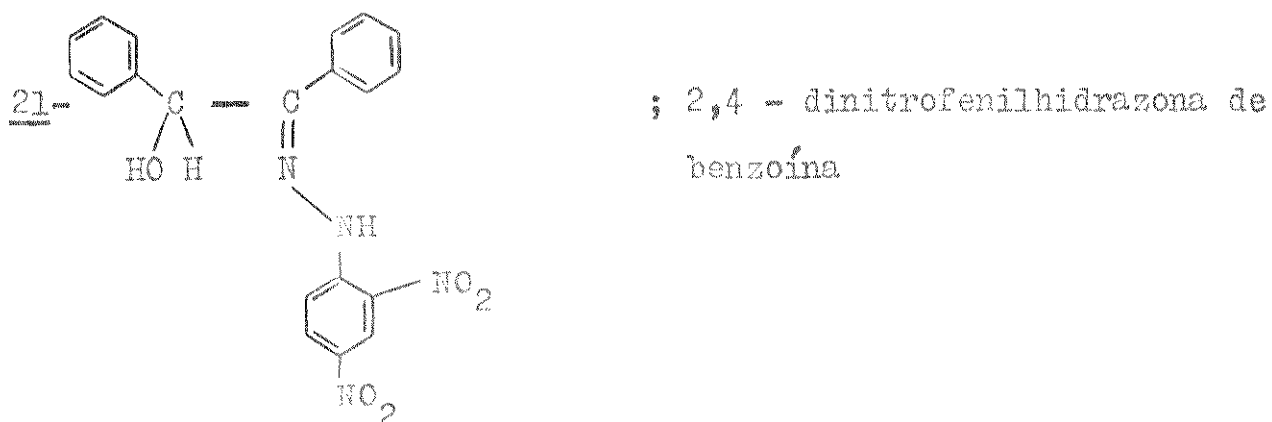
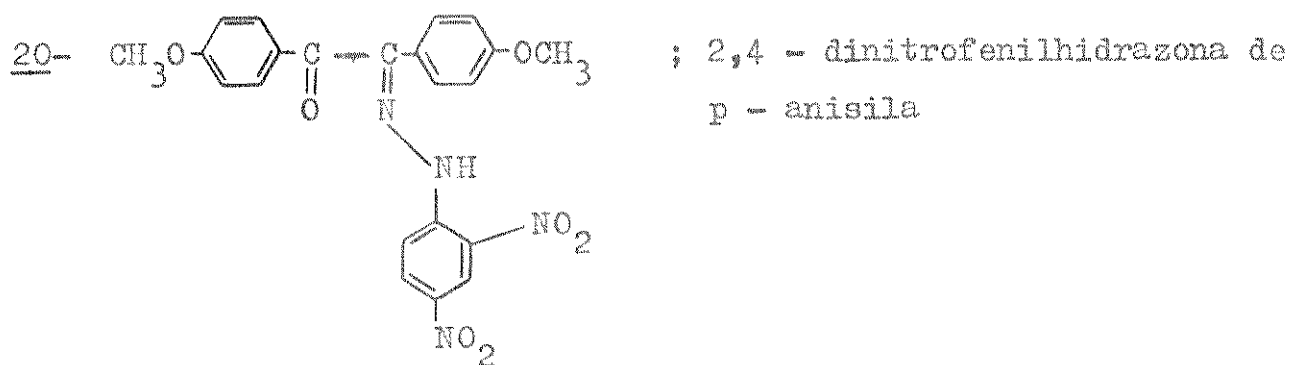
15-

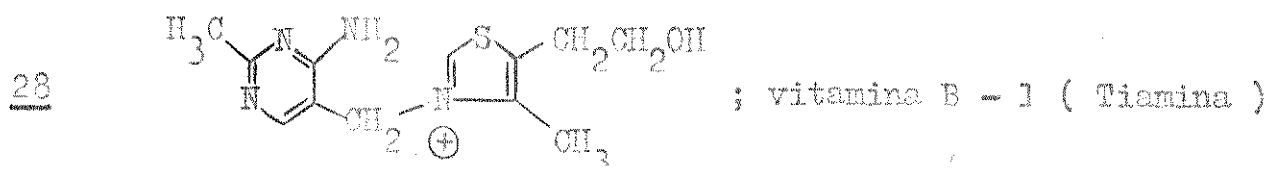
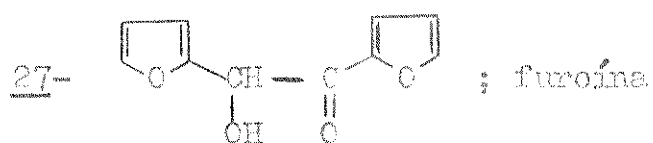
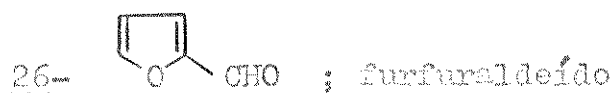
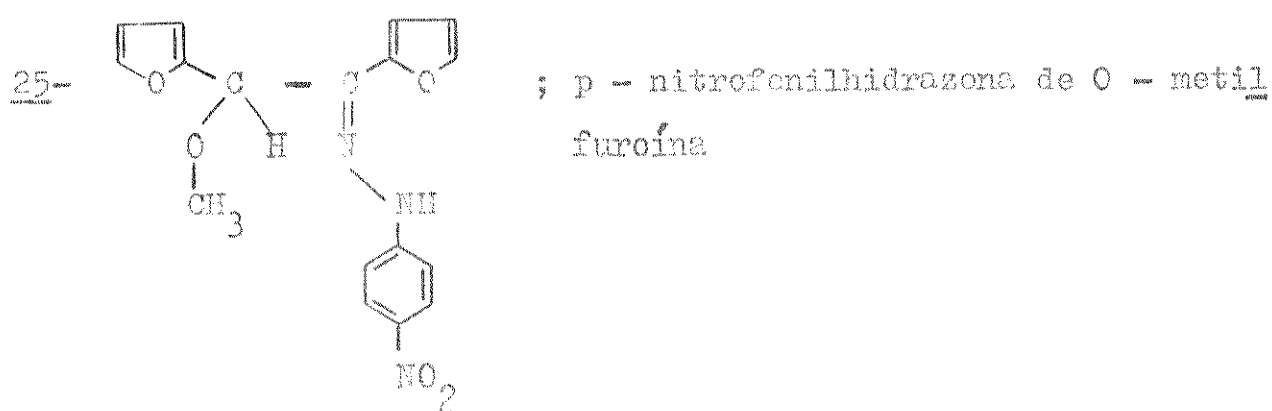
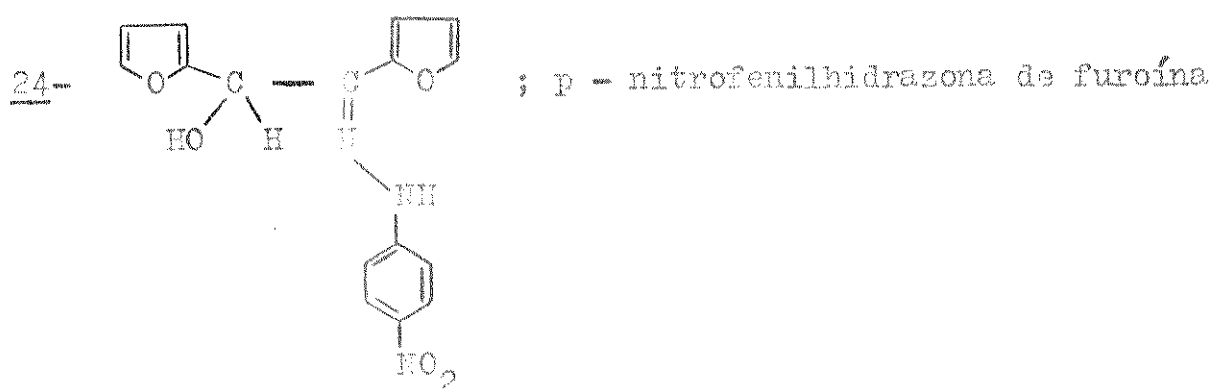
; p - nitrofenilhidrazona de furila

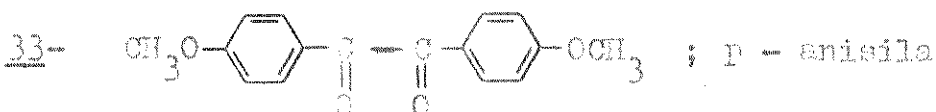
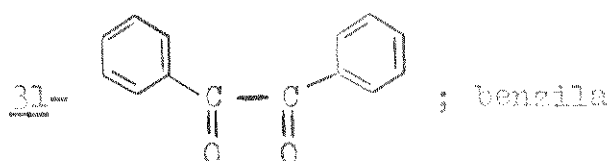
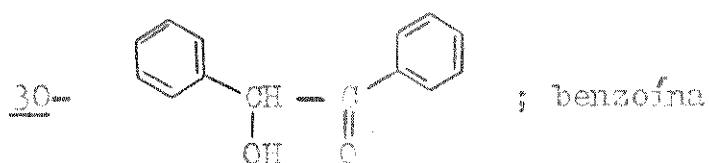
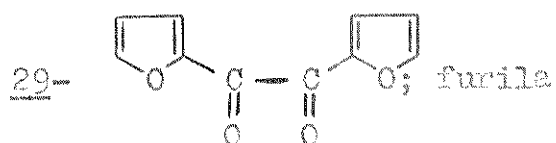
16-

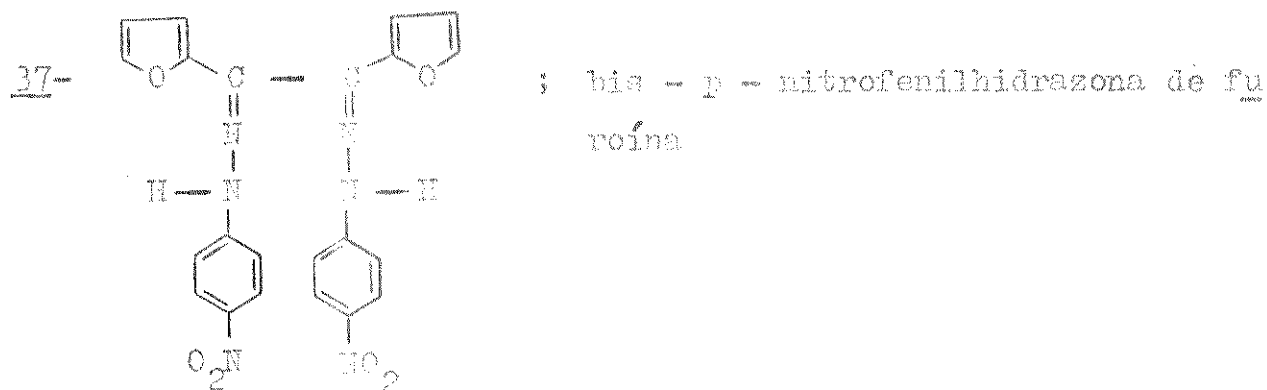
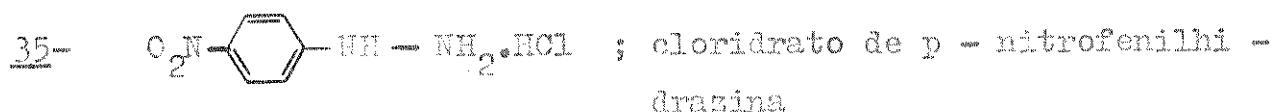
; p - nitrofenilhidrazona de benzila

17-; p - nitrofenilhidrazona de
p - anisila18-; 2,4 - dinitrofenilhidrazona de fu-
rila19-; 2,4 - dinitrofenilhidrazona de
benzila









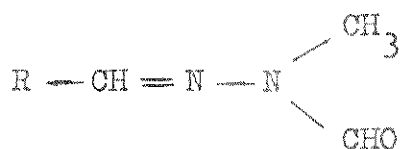
Nota :

- Devido às clivagens apresentadas em anéis aromáticos, nos esquemas de fragmentação, o anel benzênico será representado pelas estruturas de Kekulé, e o anel furano pelas formas canônicas.
- A nomenclatura de todas as hidrazonas sintetizadas foi simplificada omitindo-se o prefixo mono do nome das mesmas.

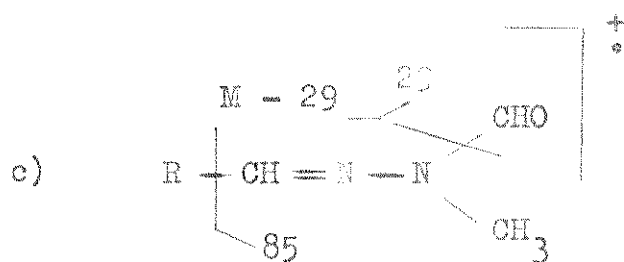
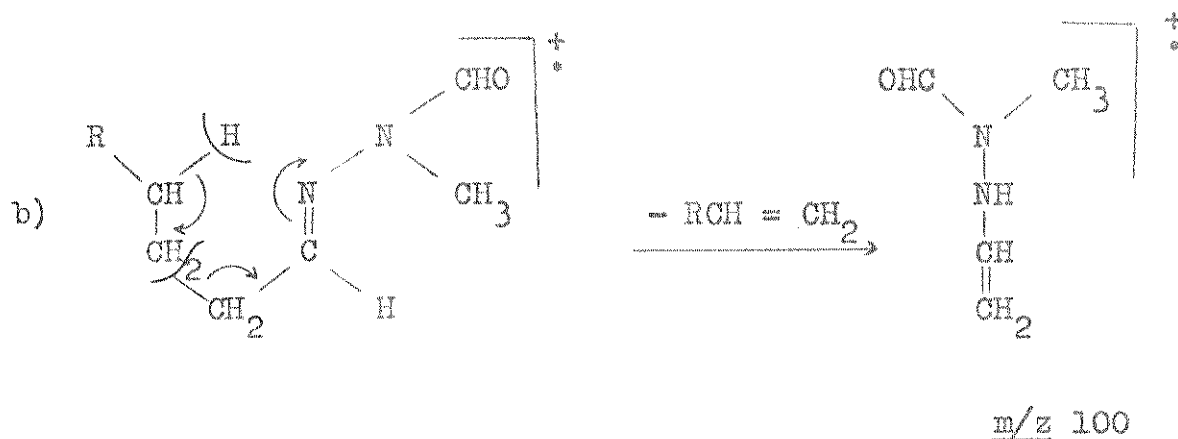
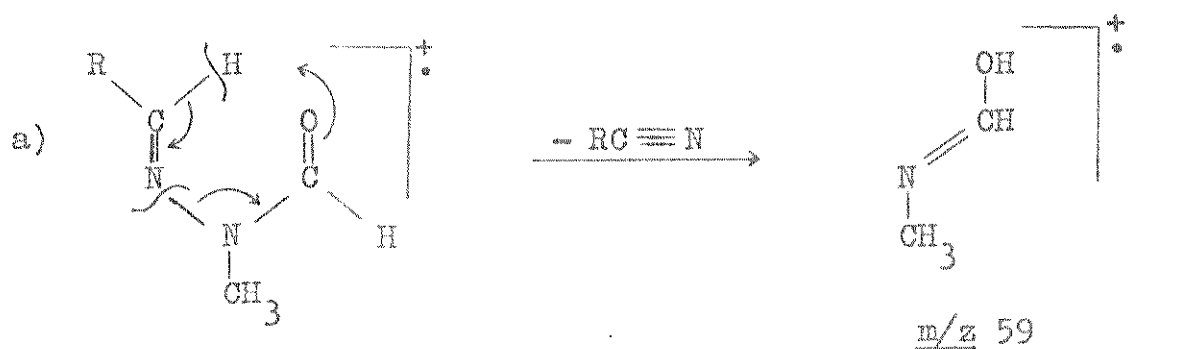
1 - INTRODUÇÃO

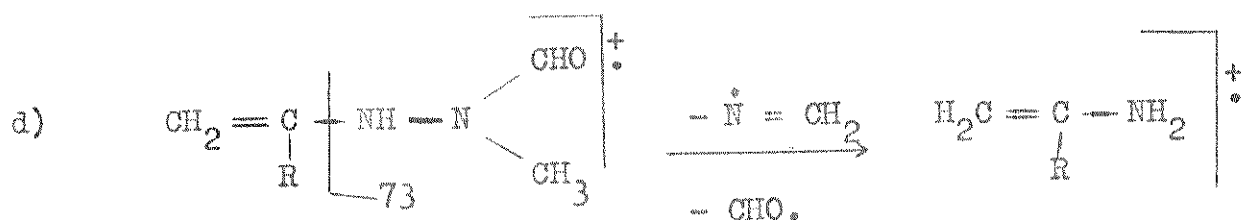
Nas últimas décadas, pôde-se verificar uma grande intensificação do uso da espectrometria de massa na Química Orgânica. Há dois grandes motivos para o sucesso desse método físico no campo da Química Orgânica. Primeiro, pela disponibilidade de instrumentos capazes de volatilizar a grande maioria dos compostos orgânicos de interesse (geralmente com peso molecular inferior a 1000, mas não necessariamente), e em seguida ionizar os vapores, para posterior determinação do peso molecular das substâncias, através da relação massa/carga (m/z). O segundo motivo pelo qual o método torna-se muito interessante, é que o íon molecular formado dessa maneira, a partir de moléculas neutras, pode-se quebrar produzindo fragmentos carregados eletricamente, cujas estruturas (deduzidas a partir dos valores de m/z) podem ser relacionadas com a estrutura da molécula original.

O interesse no estudo da fragmentação de hidrazonas por espectrometria de massa, deriva da importância destas na Química Orgânica. Na natureza encontram-se poucas hidrazonas, no entanto são compostos que frequentemente têm uma atividade biológica definida: algumas são altamente tóxicas e outras estimulam o crescimento¹. Por exemplo, as N - metil - N - formilhidrazonas (1), que constituem um dos poucos grupos de hidrazonas naturais, encontram-se no cogumelo *Gyromitra esculenta*, Pers. Fr., cuja toxicida



de deve-se à presença dessas hidrazonas, oito das quais já foram identificadas¹. O estudo destes compostos por espectrometria de massa, mostrou que as N - metil - N - formilhidrazonas (1), podem ser facilmente identificadas por esse método e que sua fragmentação é bem específica como se observa no Esquema 1. Numa série de

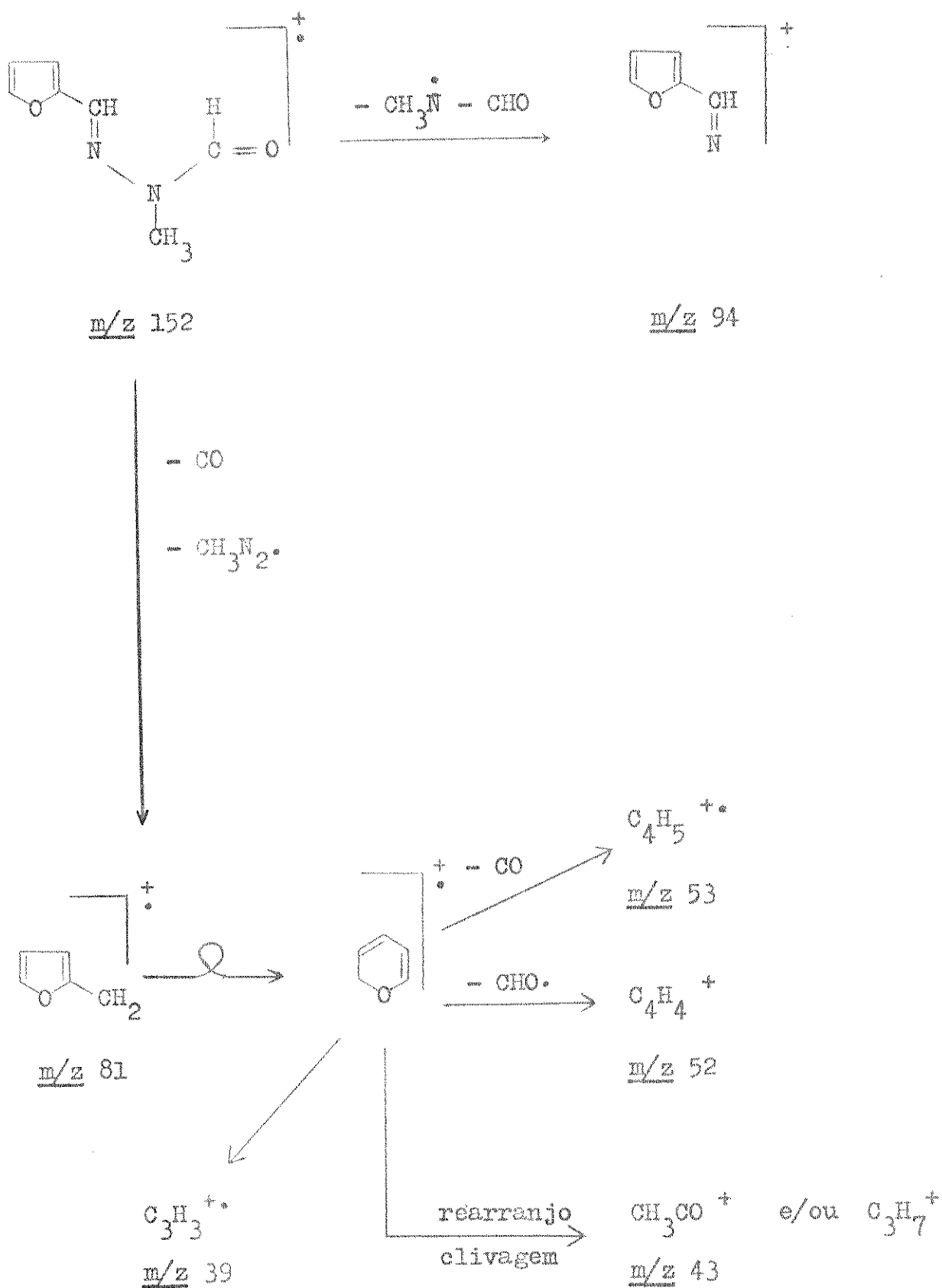




ESQUEMA 1 - Fragmentação de N - metil - N - formilhidrazonas (1).

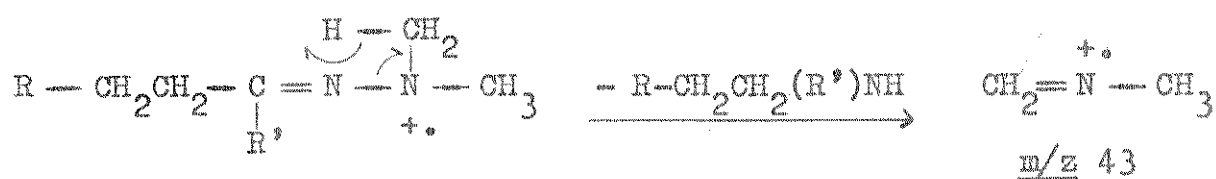
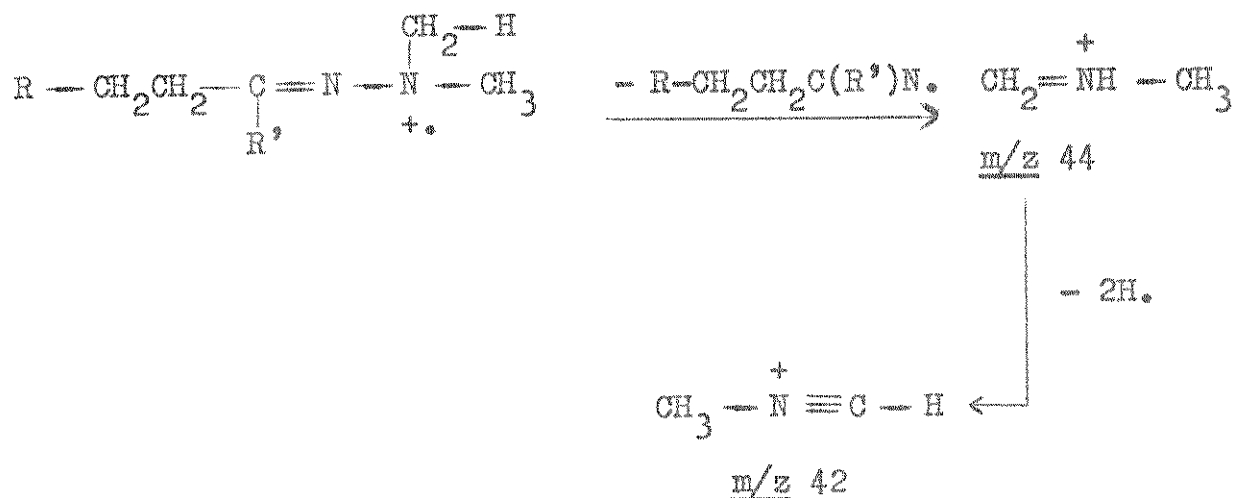
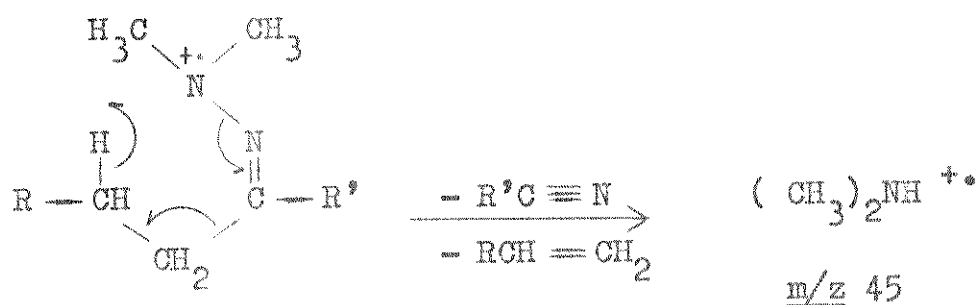
vinte dessas hidrazonas estudadas, aquelas com R igual a um grupo alquila seguiram a fragmentação do Esquema 1. Dos compostos relatados, apenas um continha um anel aromático (composto la), onde R é um grupo furila. O espectro de massa desse composto apresenta picos em m/z 59 (caminho a, Esquema 1); m/z 123 (M - 29) e m/z 95 (caminho d); além destes, nota-se que os picos em m/z 94, 81, 53, 52, 43 e 39, também são de grande intensidade. Estes íons resultam das fragmentações representadas no Esquema 2. Como se po de ver na fragmentação primária, os íons que resultam da clivagem simples de uma ligação , são m/z 123 e 94; os provenientes do rearranjo de um ou mais átomos são m/z 59, 95 e 81, sendo que geralmente o átomo envolvido no rearranjo, é o hidrogênio.

Além de sua atividade biológica, a importância das hidrazonas reside no fato de serem largamente empregadas na preparação de derivados de cetonas e aldeídos. Isto ocorre por elas serem de fácil preparação, cristalização e possuírem ponto de fusão bem de finido. A fragmentação no espectrômetro de massa de 2,4 - dinitro fenilhidrazonas (2,4 - DNP)², sulfonilhidrazonas³, e N,N - dimetilhidrazonas⁴ de aldeídos e cetonas tem sido mencionadas na literatura⁵. Os estudos da fragmentação sob impacto eletrônico das N,N - dimetilhidrazonas, mostram que estes compostos possuem íons moleculares intensos nos seus espectros de massa, assim como a série de picos observados entre m/z 41 e 45, característicos des-



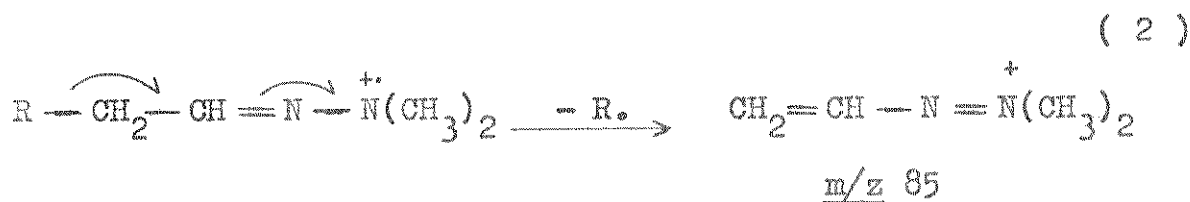
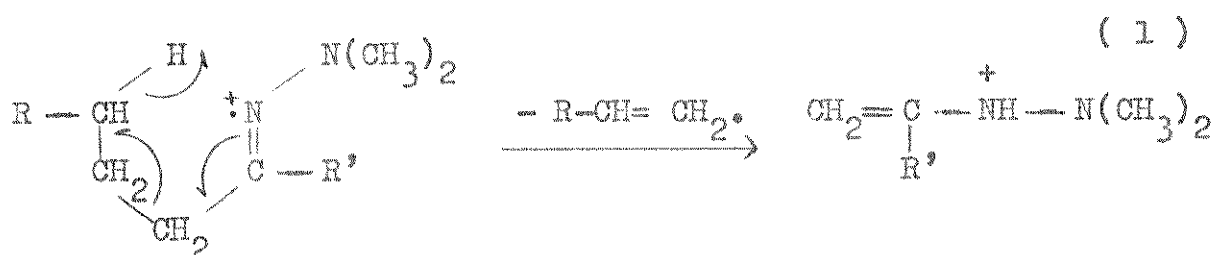
ESQUEMA 2 - Fragmentação da N - metil - N - formilhidrazona la

tes compostos. Estes fragmentos podem ser explicados localizando-se a carga positiva no átomo de nitrogênio, ligado aos grupos metilos, como indicado no Esquema 3, logo a seguir.



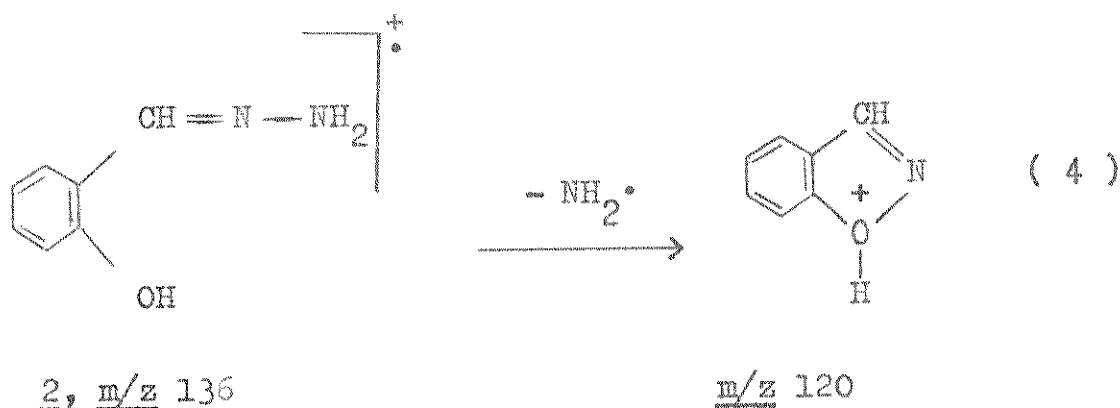
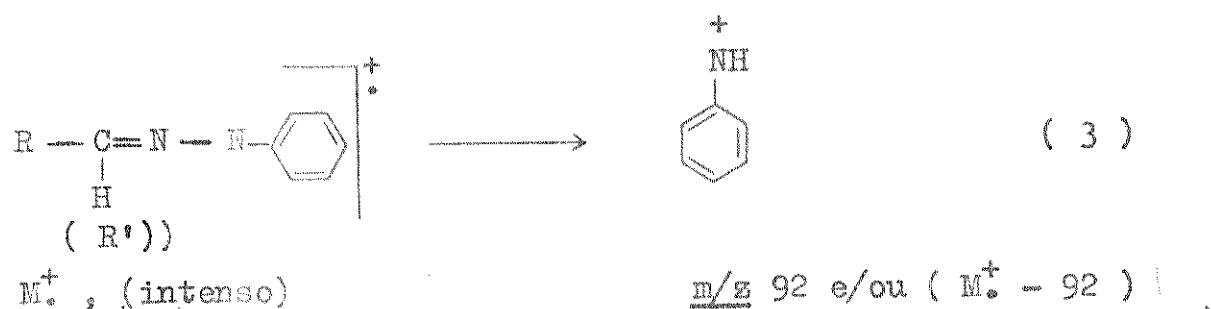
ESQUEMA 3 - Fragmentação de N,N - dimetilhidrazonas

Outras fragmentações importantes observadas para as N,N - dimetilhidrazonas são: (a) o rearranjo de McLafferty (Equação 1) e (b) a fissão -β , do íon molecular, como indicado na Equação 2. Porém, Goldsmith e Djerassi ressaltam no seu trabalho com es -



ses compostos, que esta última fragmentação é observada nos espectros de massa de N,N - dimetilhidrazonas de aldeídos simples, mas não é observada nos espectros das N,N - dimetilhidrazonas das cetonas correspondentes⁶.

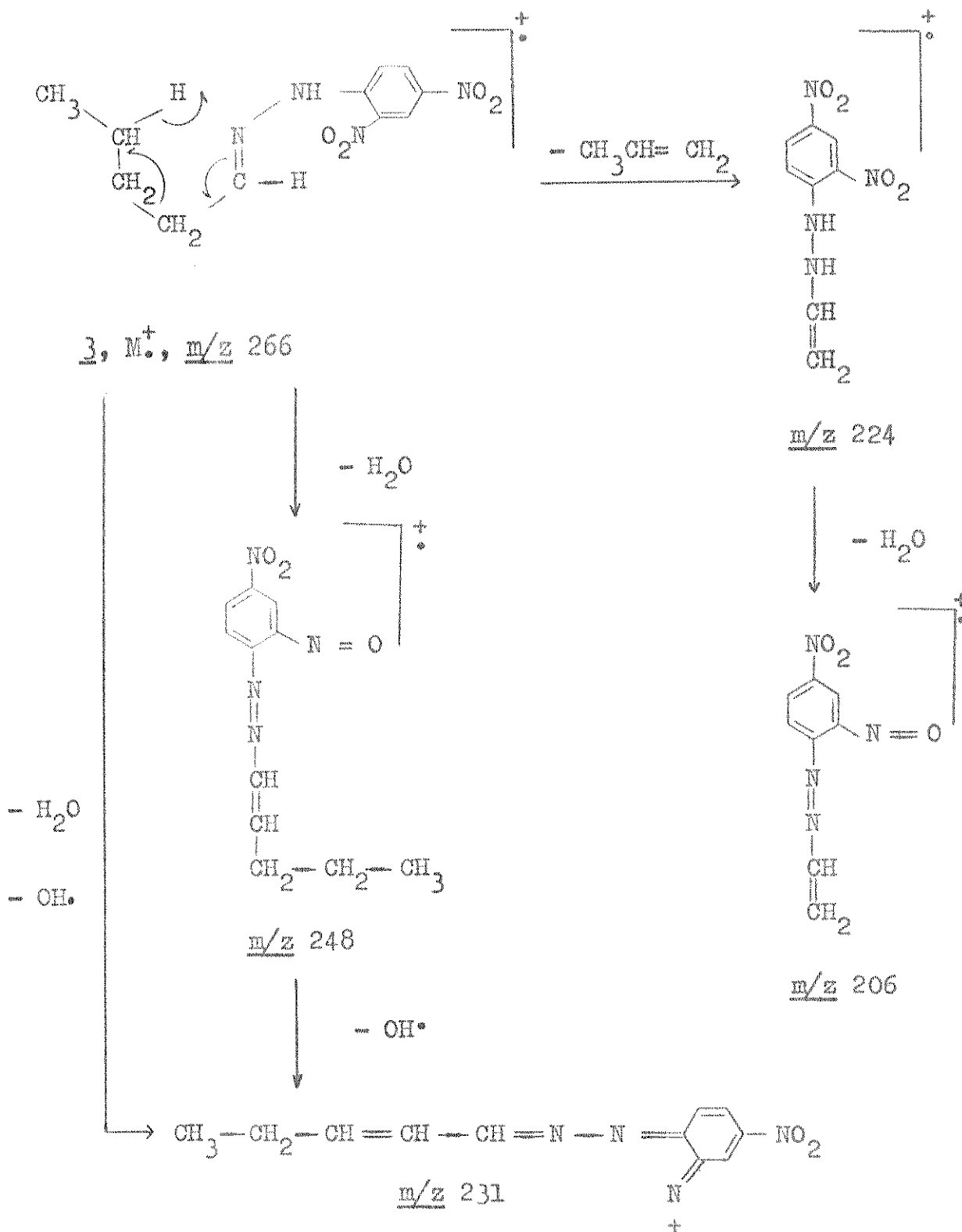
Já para as fenilhidrazonas foi verificado que a fragmentação mais característica envolve a clivagem simples da ligação N - N⁵ (Equação 3). Esta fragmentação também foi observada por Bashin e Sen, para a hidrazona de salicilaldeído (2), um composto usado como ligante na formação de quelatos metálicos⁷ como se a apresenta na Equação 4.



As 2,4 - dinitrofenilhidrazonas (2,4 - DNP) se caracterizam por apresentarem nos seus espectros de massa íons moleculares intensos². Nos espectros da 2,4 - DNP de valeraldeído (3) e da 2,4 - DNP de butiraldeído (4), verificou-se que o primeiro apresenta um pico resultante de um rearranjo simples de McLafferty (m/z 224) o qual constitui 7,2% da ionização total. Porém em estudos realizados com o seu homólogo mais baixo (4), verificou-se que o mesmo não acontece, devido à dificuldade dos hidrogênios δ - primários deste composto em participar deste tipo de rearranjo⁸.

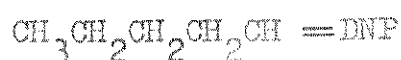
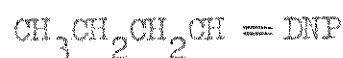
A preferência na participação de um hidrogênio secundário ao invés de um hidrogênio primário, no rearranjo de McLafferty, tem sido observada nos espectros de massa de compostos carbonílicos e seus derivados, mas geralmente esta preferência não é tão acentuada como verificado para o composto 4⁹.

No espectro de massa do composto 3, o íon em m/z 224 proveniente do rearranjo de McLafferty, fragmenta pela perda de água dando o pico base do espectro em m/z 206⁸. Além destas fragmenta -



ESQUEMA 4 - Fragmentação de 2,4 - dinitrofenilhidrazonas de aldeí dos alifáticos.

ções, observam-se picos em m/z 248 e 231 devido à perda de água do íon molecular seguido pela perda de $\text{OH}^\bullet$ do íon m/z 248. O íon em m/z 231 também resulta da perda simultânea de H_2O e $\text{OH}^\bullet$ do íon molecular. Estas perdas são devidas à presença do grupo nitro na posição dois do anel aromático⁸. O mecanismo de fragmentação análogo não é observado nos espectros de massa das p - nitrofenilhidrazonas². (Ver no Esquema 4 os caminhos de fragmentação do composto 3).

34

É interessante notar que as perdas de H_2O e $\text{OH}^\bullet$, do composto 3, podem ser induzidas por decomposição térmica ou por colisão com as paredes do aparelho. Assim, o pico em m/z 231 virá a ser o pico base do espectro se a amostra permanecer no instrumento por cinquente minutos antes de fazer a varredura do espectro⁸. Esta observação indica que é altamente importante controlar as condições experimentais, para obter espectros livres de produtos de decomposição.

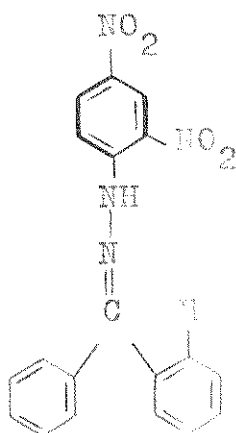
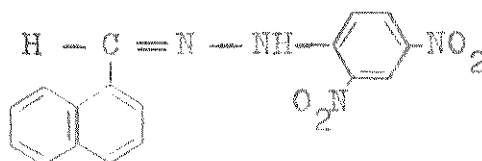
Em complementação aos estudos acima mencionados, foram analisados os espectros de massa da 2,4 - DNP de di - n - propilcetona (5) e da 2,4 - DNP de di - n - butilcetona (6)⁵. Verificou

56

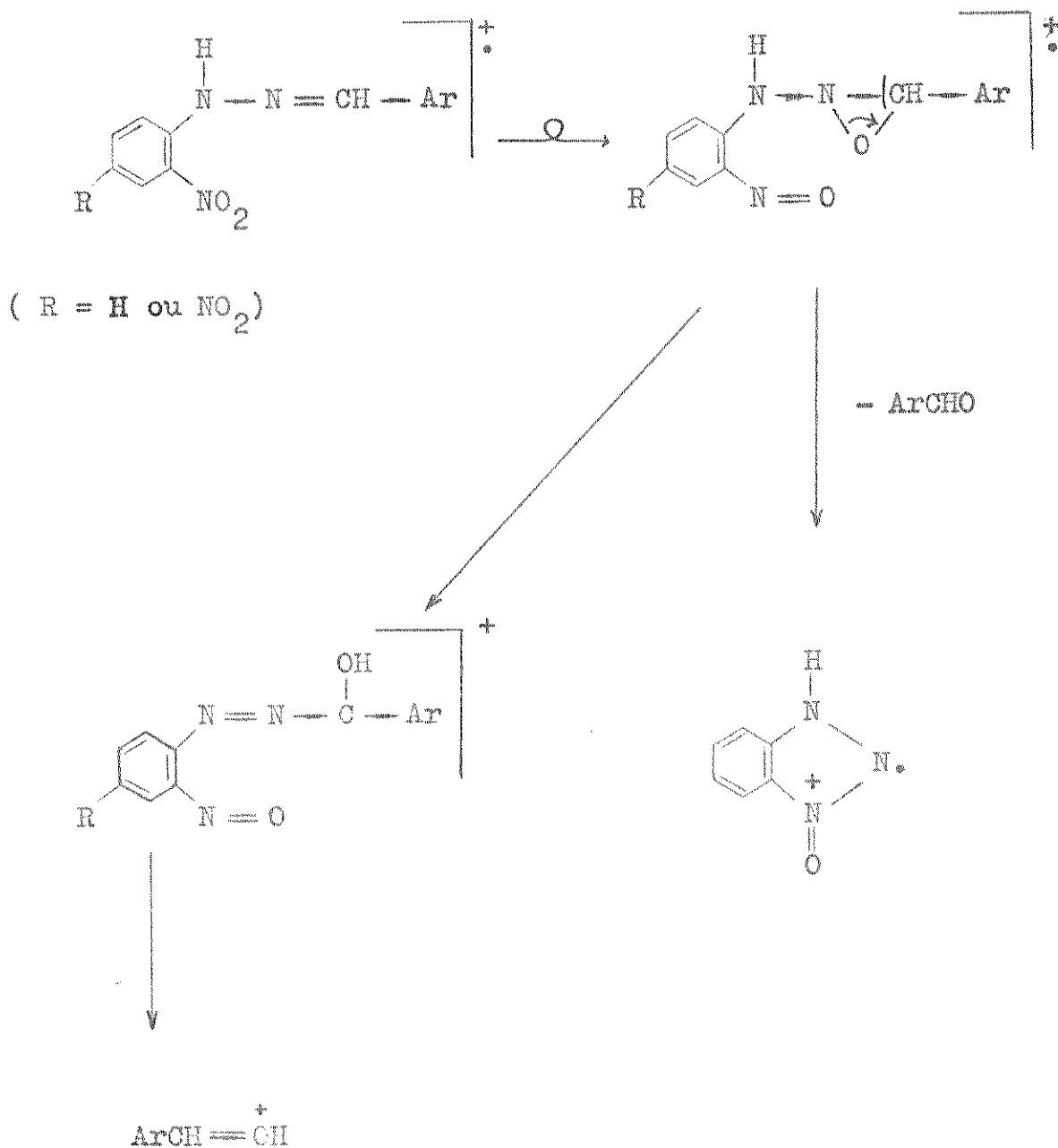
se que o espectro de massa do composto 6 contém um pico relativamente intenso em m/z 280 que é o produto de um rearranjo de McLafferty simples. Porém o fragmento correspondente no espectro de massa do composto 5, é indistinguível⁵. Estes dados mostram novamente, que o rearranjo de McLafferty é favorecido quando há um hidrogênio secundário que pode participar do rearranjo.

Os espectros de ambos os compostos 5 e 6 também contém picos que resultam do rearranjo de McLafferty duplo. Além disso, observa-se a perda de 35 unidades de massa (H_2O e $OH^\bullet$) do fragmento que se forma no primeiro rearranjo de McLafferty. No caso do composto 6 este pico corresponde ao pico base do espectro⁵.

A expulsão de 35 unidades de massa dos íons moleculares foi observada também nos espectros das DNPs de compostos aromáticos, tais como a 2,4 - DNP de benzofenona (7) e da 2,4 - DNP de nafaleno - 1 - aldeído (8)². É evidente que os oxigênios perdidos são do grupo nitro na posição orto, um dos hidrogênios perdidos é aquele ligado ao nitrogênio, e que a fonte dos outros hidrogênios deve ser o anel aromático. Mas os estudos realizados não são suficientes para determinar se uma posição específica é favorecida ou não⁸.

78

Nos espectros das DNPs de aldeídos aromáticos (8, por exemplo), também existem picos intensos correspondentes ao aldeído protonado e à perda do aldeído². Estas fragmentações devem-se à migração de um átomo de oxigênio do grupo nitro na posição orto como se observa no Esquema 5.

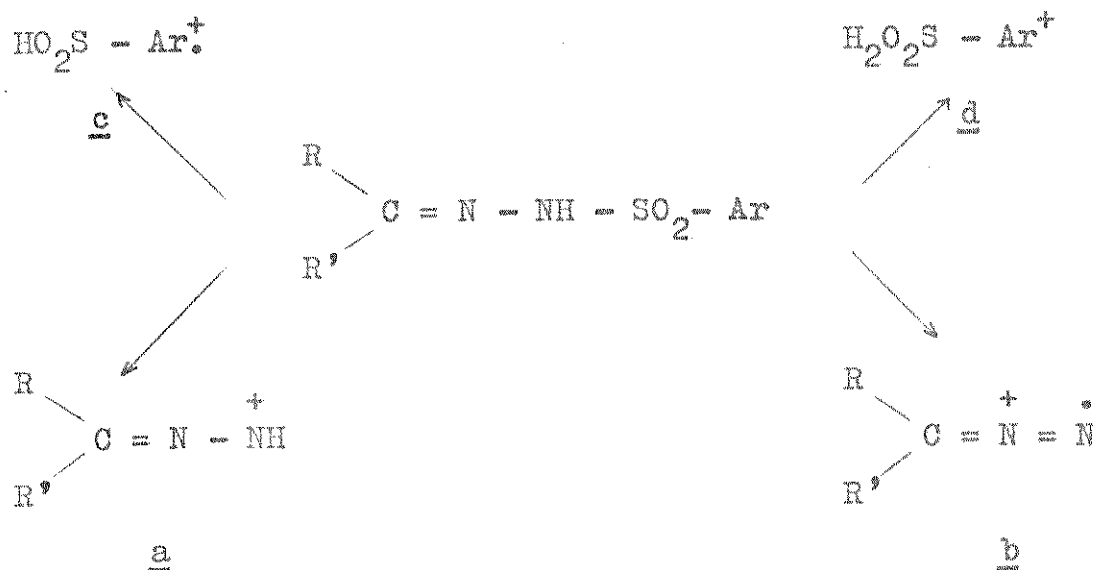


ESQUEMA 5 - Rearranjo de oxigênio no espectro de massa das DNPs - de aldeídos aromáticos.

Foi estudado também o comportamento de dez derivados de bis-2,4 - dinitrofenilhidrazonas sob impacto de elétrons¹⁰. Stanley e sua equipe, verificaram que geralmente a clivagem simples da ligação - NH - N = , resulta na formação do fragmento $C_6H_5N_3O_4^+$, em m/z 183, e na formação do fragmento correspondente a $M - 183$. Mas a possibilidade de decomposição térmica nestes espectros não pode ser eliminada porque os autores usavam temperaturas da fonte entre 220 e 350°C¹⁰.

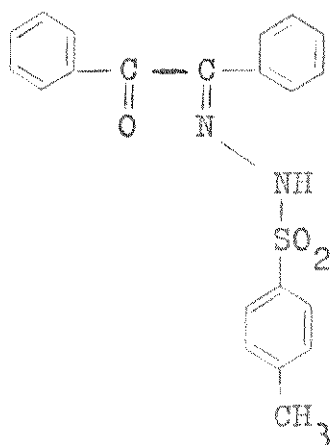
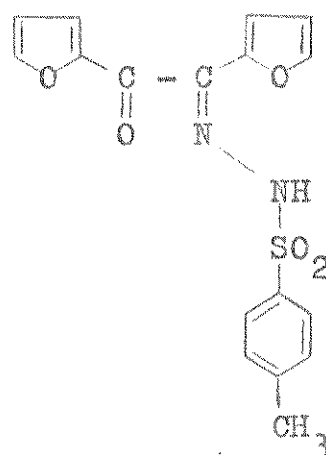
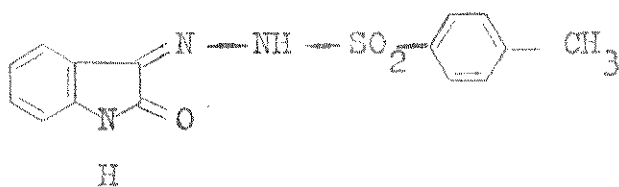
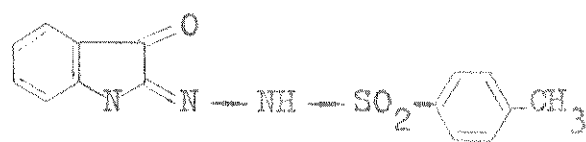
Os espectros de massa de sulfonilhidrazonas de alquilas e - arilas foram mencionadas por Bhati, Johnstone e Millard³. Em geral as benzenosulfonilhidrazonas fornecem íons moleculares cujas clivagens na ligação N - S, produzem as seguintes espécies (ver Esquema 6):

- o íon do composto diazo protonado, a
- o íon do composto diazo, b
- o íon do ácido sulfínico, c
- o íon do ácido sulfínico protonado, d

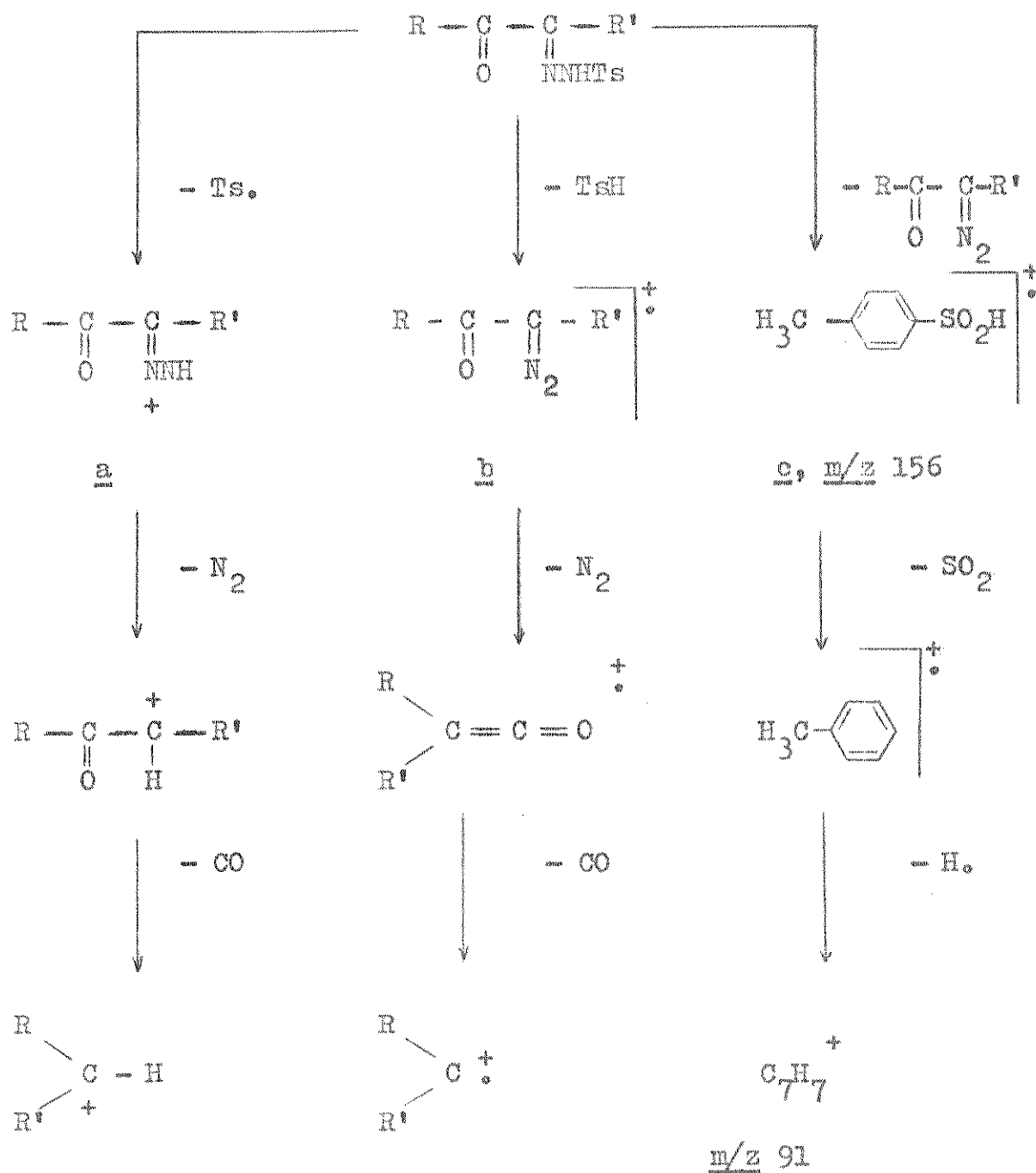


ESQUEMA 6 - Fragmentação de arilsulfonilhidrazonas.

Mais recentemente foram estudados os e.m. de uma série de α -cetoarilhidrazonas (9, 10, 11, 12 e 13)¹¹. Ao contrário das

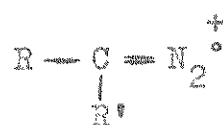
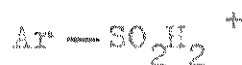
910111213

arilsulfonilhidrazonas simples, os compostos com a carbonila - al-fa não apresentam íons moleculares. A presença da carbonila parece facilitar a clivagem da ligação N - S, dando espectros cujas fragmentações podem ser explicadas pela decomposição dos íon a, b e c como apresentado no Esquema 7.



ESQUEMA 7 - Fragmentação de α - cetotosilhidrazonas¹¹.

O estudo da fragmentação por bombardeamento eletrônico das sulfonilhidrazonas, mostra que os íons moleculares destes compostos podem se quebrar por clivagem simples da ligação N - S dando o íon a; ou por rearranjo de um ou mais átomos de hidrogênio seguido pela clivagem da ligação N - S, dando os íons b, c e d (ver Esquema 6).

abcd

Por outro lado, no caso das p - toluenosulfonilhidrazonas, a presença de um grupo α - carbonila facilita a decomposição do íon molecular a tal ponto que geralmente este não é observado no espectro de massa¹¹. Por exemplo o espectro da monotosilhidrazona de benzila (9, Figura 1), não apresenta íon molecular, mas contém picos de baixa intensidade correspondentes aos íons a (m/z 223), b (m/z 222) e c (m/z 156). A maior parte da corrente eletrônica é devida à subsequente fragmentação dos íons a e b, sendo que o íon em m/z 165 é o pico base do espectro como se apresenta no Esquema 8¹¹.

A monotosilhidrazona de furila (10; e.m. Figura 2) comporta-se de maneira semelhante ao composto 9 sob impacto eletrônico. Assim não se observa o íon molecular, mas apenas os íons a, b

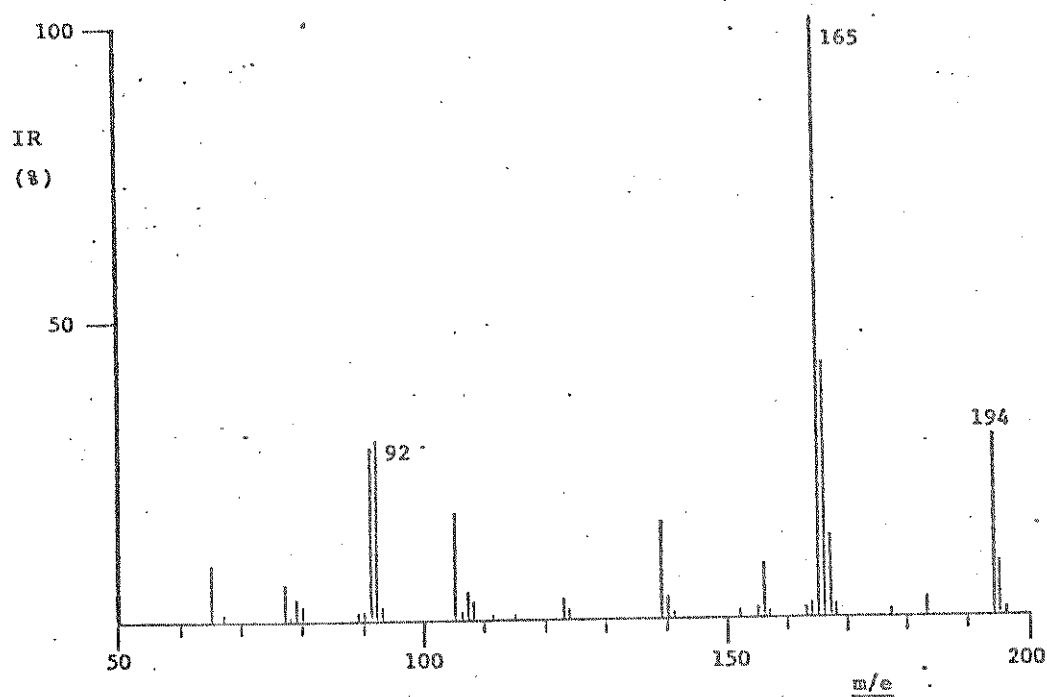


FIGURA 1 - Espectro de massa da monotosilhidrazona de benzila (9)¹¹.

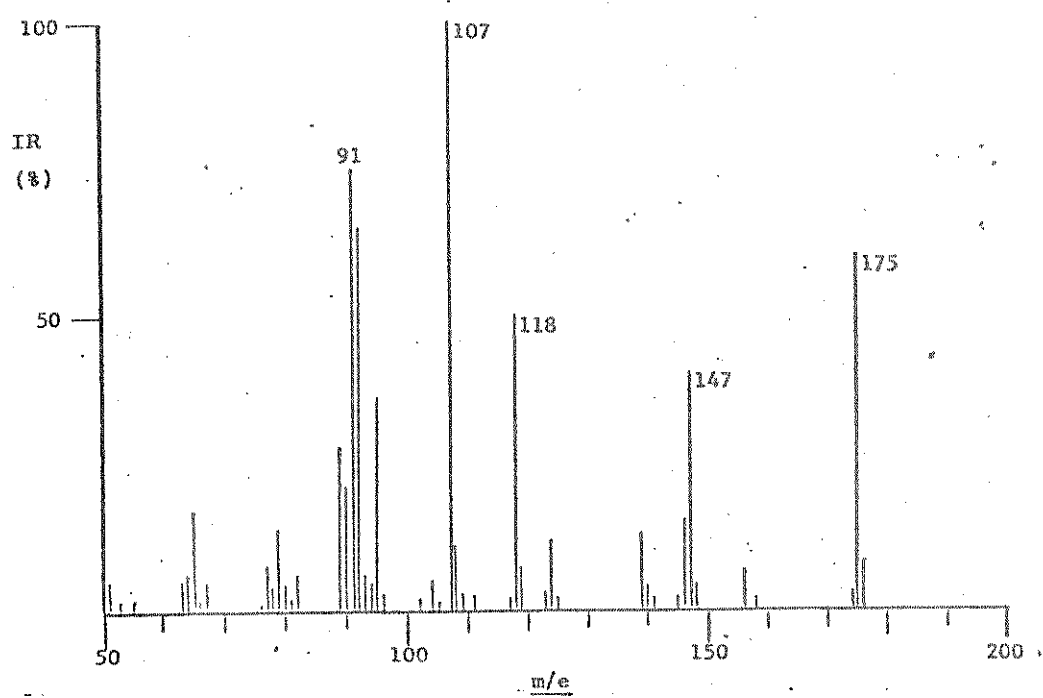
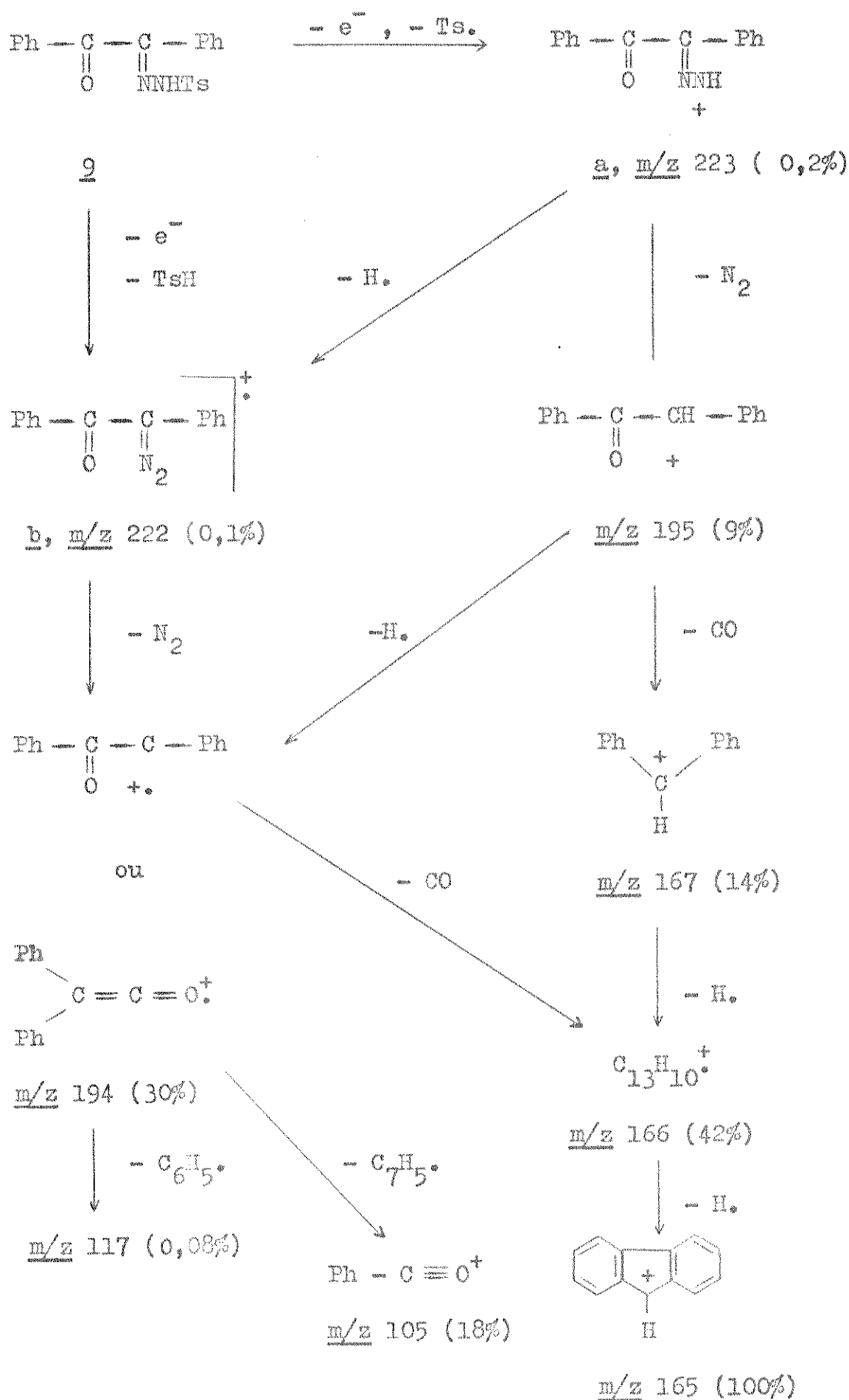
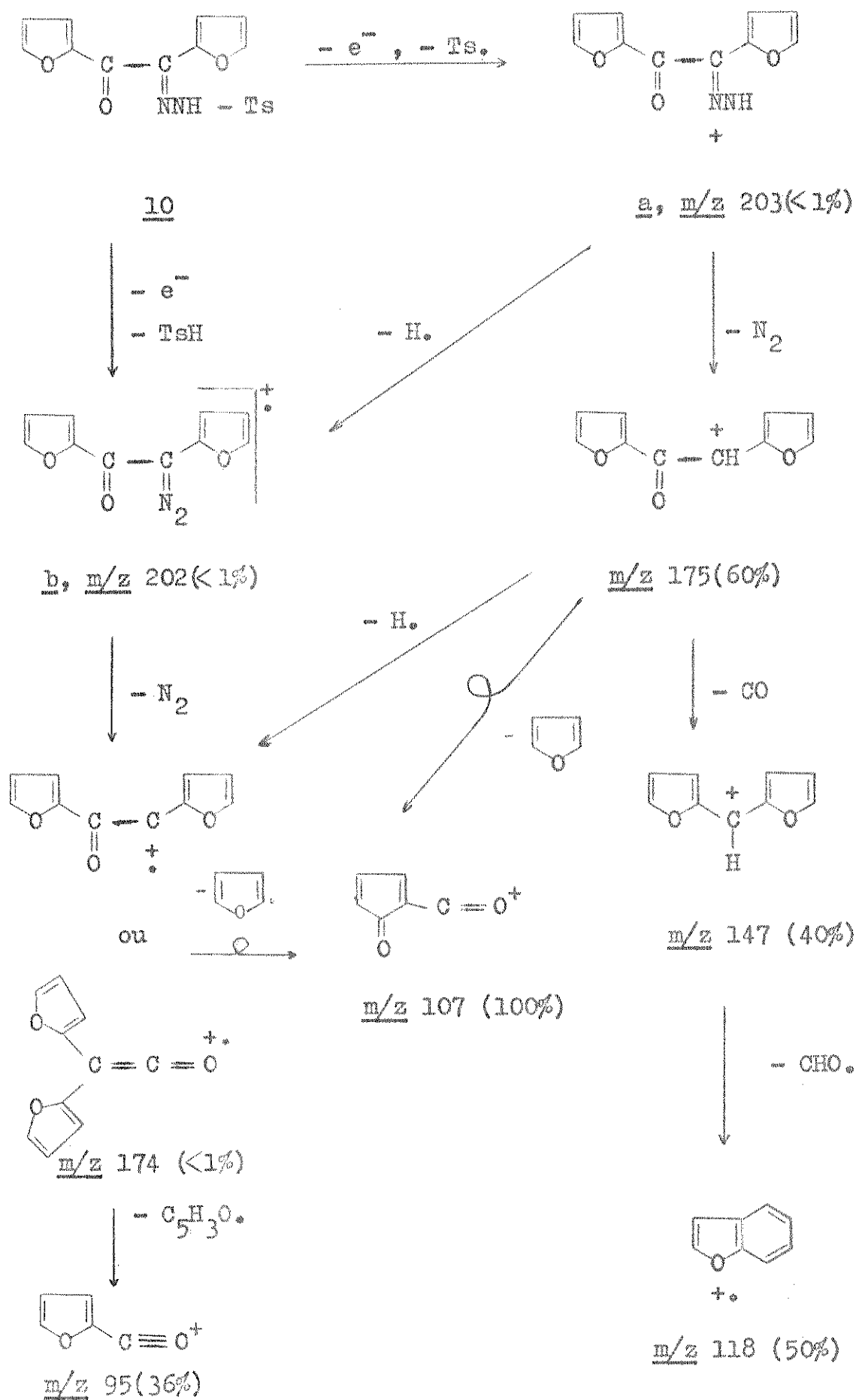


FIGURA 2 - Espectro de massa da monotosilhidrazona de furila (10)¹¹.

ESQUEMA 8 - Fragmentação da monotosilhidrazona de benzila (9)¹¹.

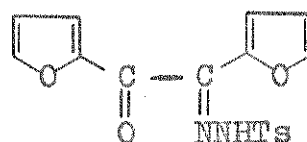


ESQUEMA 9 - Fragmentação da monotosilhidrazona de furila (10)¹¹.

e c e os fragmentos correspondentes a esses íons. Os fragmentos principais são: m/z 175, 147, 118, 107 (pico base), 95, 92, 91, e 89. Destes, somente os íons em m/z 92 e 91 resultam da fragmentação do íon c. Todos os outros provém da clivagem dos íons a e b (Esquema 9).

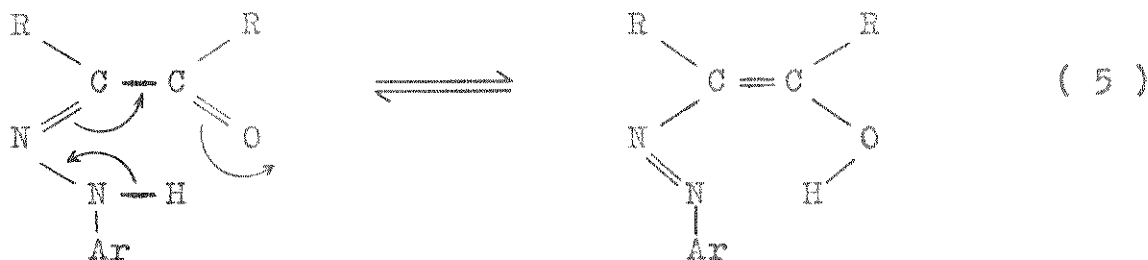
2 - OBJETIVOS

Na ausência de um íon molecular, não é possível determinar se o grupo carbonila, na posição - α , tem na realidade alguma influência na fragmentação dos compostos 9 e 10 .

910

Achamos que a instabilidade dos íons moleculares de 9 e 10 pode ser devida à labilidade da ligação - N - SO₂. Assim, com o propósito de analisar as interações carbonila - hidrazona, decidimos estudar as α - cetoarilhidrazonas, compostos que podem ter uma estabilidade maior aumentando a probabilidade de obter íons moleculares intensos.

Além disso, para esses compostos existe a possibilidade de tautomeria, resultante da interação dos dois grupos funcionais (Equação 5). Seria interessante verificar se no espectro de massa

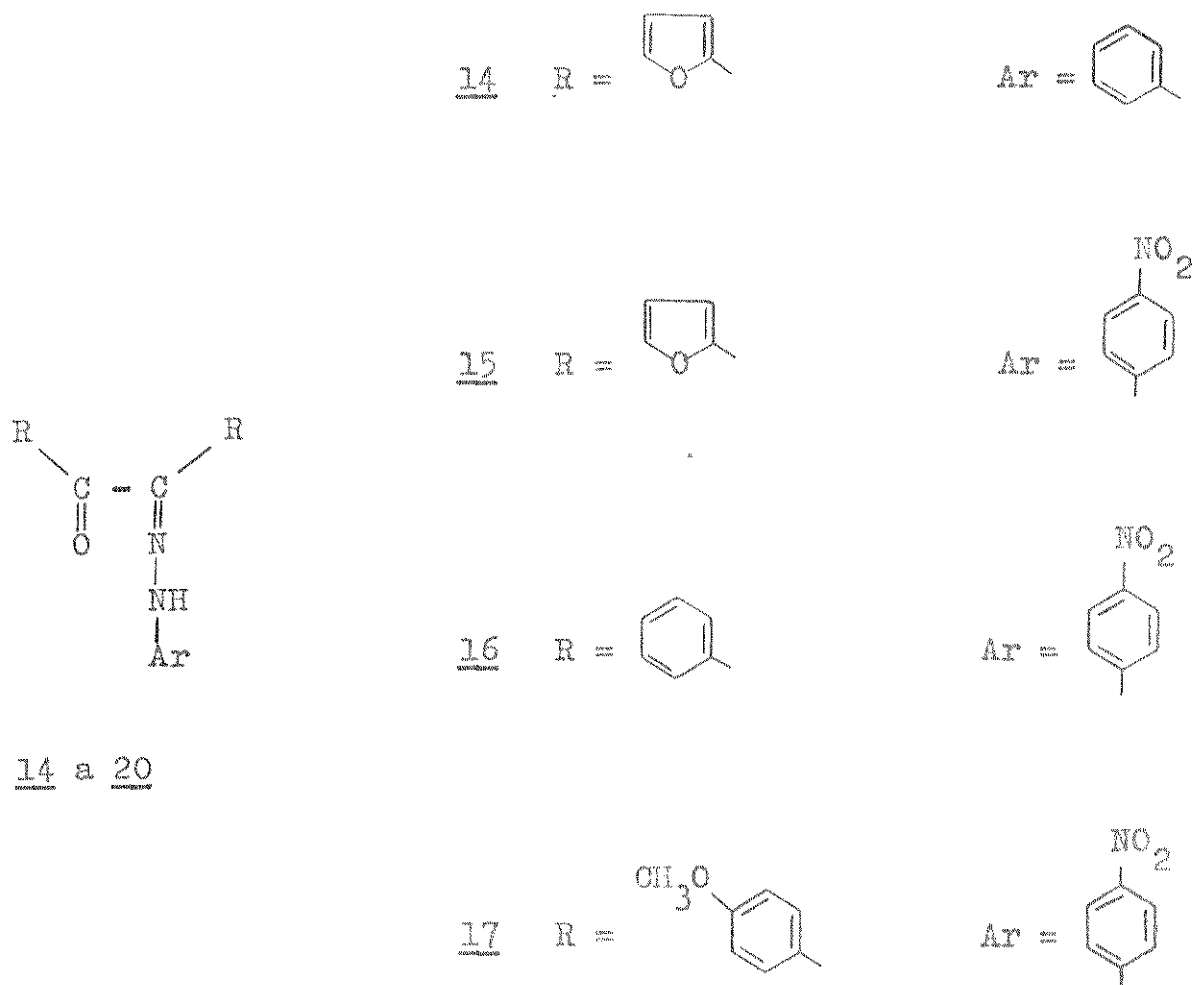


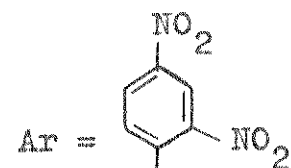
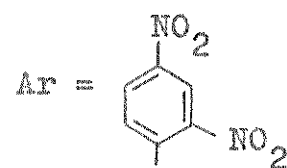
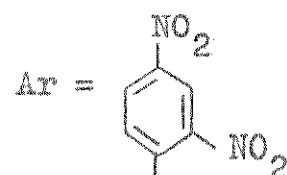
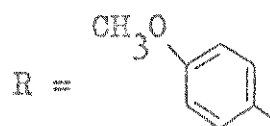
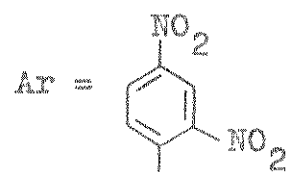
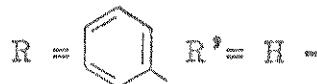
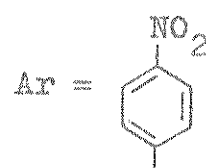
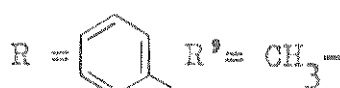
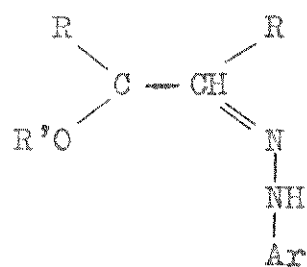
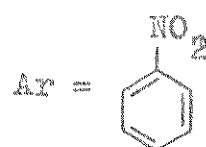
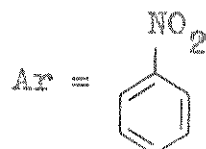
desses compostos, pode-se evidenciar que os íons moleculares das α - cetoarilhidrazonas sofrem rearranjo semelhante.

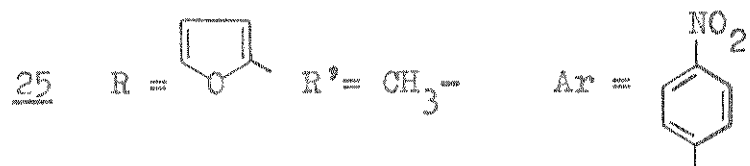
Então, com a finalidade de observar a possível influência do grupo carbonila no mecanismo de fragmentação do íon molecular e determinar a existência de tautomeria do mesmo em fase gasosa, iniciamos um estudo de espectrometria de massa de uma série de α -cetoarilhidrazonas.

Com os mesmos objetivos, preparamos algumas α - hidroxiarilhidrazonas e alguns de seus O - alquil derivados, esperando que as modificações assim introduzidas, possam auxiliar na identificação de hidrazonas por espectrometria de massa.

Com esses objetivos em mente preparamos e estudamos os seguintes compostos :



18192021222321 a 2524



3 - EXPERIMENTAL

A - INFORMAÇÕES GERAIS :

Na preparação dos compostos, foram utilizados reagentes e solventes analiticamente puros, das marcas Baker, Schuchardt, E. Merck, F.Hoffman La Roche e Carlo Erba. Quando necessário, os reagentes foram sujeitos a purificação adicional.

Os pontos de fusão foram determinados no aparelho Mettler - FP 5 acoplado ao FP 52.

A maioria dos e.m. foi determinada a 70 eV, no espectrômetro de massa Modelo Varian MAT 311 A, um instrumento com geometria de Nier - Johnson inversa (ver Apêndice 1). Os outros e.m. foram determinados no espectrômetro de massa Modelo Finnigan 1015 S/L, a 20 eV, com analisador quadrupolar (Apêndice 1). A temperatura usada em ambos os aparelhos foi a mínima possível, para evitar decomposição térmica.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram feitos em pastilhas de KBr (com o composto a uma concentração de 1,5%) utilizando o espectrômetro de infravermelho Perkin Elmer - 337.

Quanto aos métodos de preparação das hidrazonas, foram quase todos desenvolvidos no laboratório com poucas exceções de adaptações da literatura para compostos semelhantes.

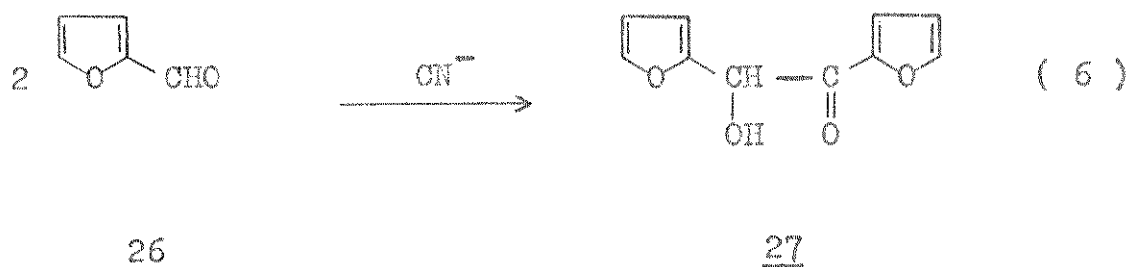
A pureza dos produtos foi testada sempre por cromatografia em camada delgada utilizando-se sílica gel G ou HF₂₅₄ Merck A.G., suspensa em água destilada e distribuída em camada de 0,25 mm sobre placas de 5 x 20 cm, 10 x 20 cm, ou 20 x 20 cm, utilizando-se um aparelho Quickfit. A revelação das placas foi feita com lâmpada ultravioleta (254 nm) ou com vapor de iodo sublimado. Para os compostos 26, 27, 29, 31 e 33 foi usada como eluente uma mistura de ácido acético / acetona / metanol / benzeno, na seguinte proporção : 5 : 5 : 20 : 70¹².

B - PREPARAÇÕES :I - PURIFICAÇÃO DE FURFURALDEÍDO (26)

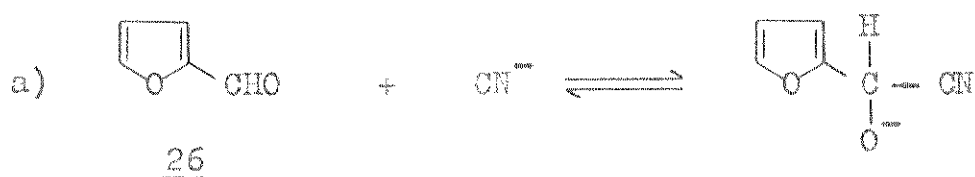
O produto comercial tem tendência a sofrer polimerização tornando-se escuro e inconveniente para o uso. Sua purificação foi feita por destilação com arraste de vapor¹³, e o produto secado com cloreto de cálcio anidro. O rendimento médio do processo foi de 90% de recuperação. O produto assim purificado foi sempre usado num espaço de 45 dias.

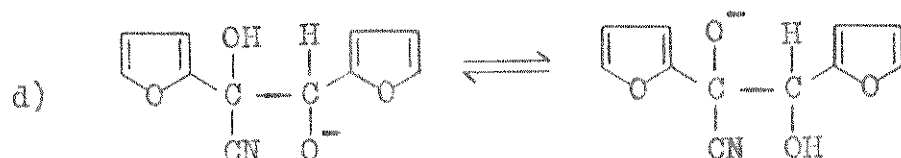
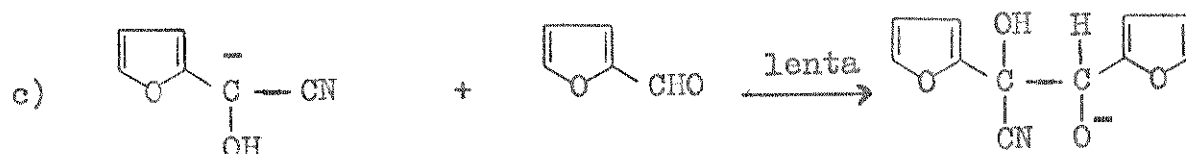
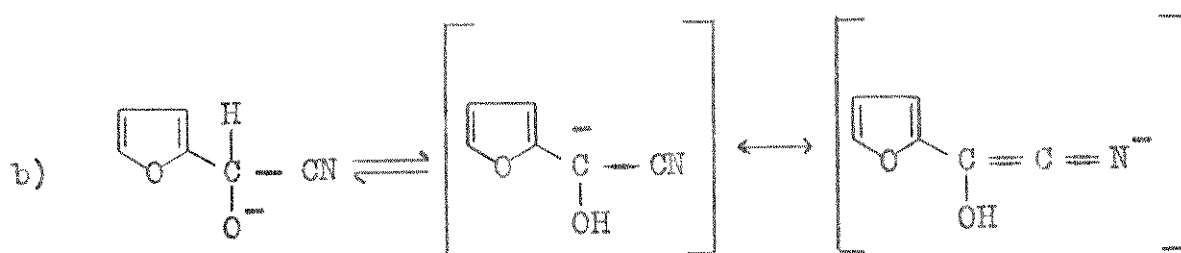
II - PREPARAÇÃO DE FUROÍNA (27)

MÉTODO A : Condensação benzoínica catalizada por cianeto¹⁴



Os compostos benzoínicos são preparados normalmente por condensação dos aldeídos correspondentes usando o íon cianeto como catalisador. Estas reações tem sido amplamente estudadas na literatura¹⁵, e o mecanismo geralmente aceito é o seguinte¹⁶:





27

Para a preparação da furoína foi utilizado um balão de três bocas de um litro de capacidade, no qual foram colocados 172,5 ml (200,0 g; 2,08 moles) de furfural (26) redistilado, 400 ml de água destilada, 150 ml de etanol e uma barra de agitação magnética. Na boca do balão adaptou-se um condensador de refluxo. O conjunto foi aquecido em banho - maria, sendo que o aquecimento foi interrompido quando a mistura entrou em ebulição. Assim que a mesma parou, foi adicionada gota a gota, com agitação, uma solução

aquosa de KCN (10 g; 30 ml de água). A mistura de reação foi aquecida por mais 5 minutos, e após uma hora de interrompido o aquecimento, adicionou-se ácido acético glacial até aproximadamente pH = 5,5. O descoloramento do produto final foi feito com carvão ativo (8,0 g) e a recristalização com metanol quente.

Rendimento : 42,4 g (0,21 moles; 22,0%)

Ponto de Fusão : 135,6 - 137,6°C (lit.¹⁷ P.F. = 135 - 136°C)

ν_{KBr}^{19} (Figura 3) (cm^{-1}) : 3400 (- OH); 1700 (- C = O)

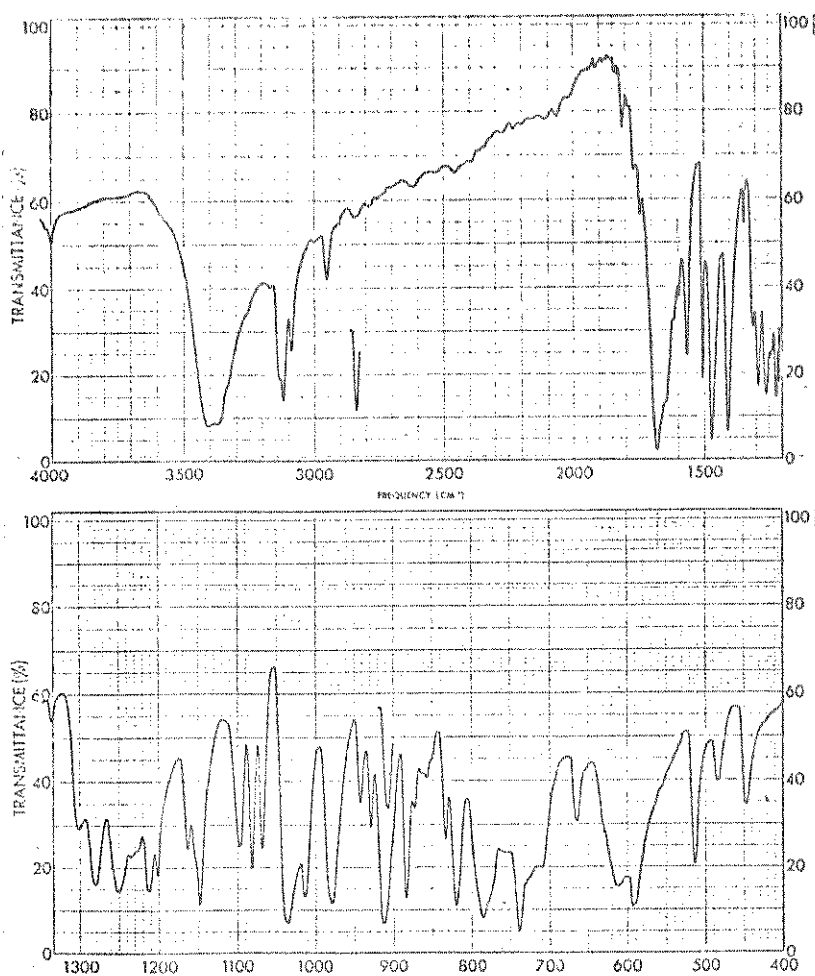
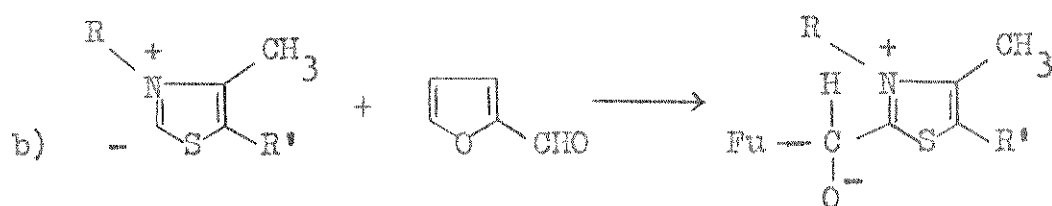
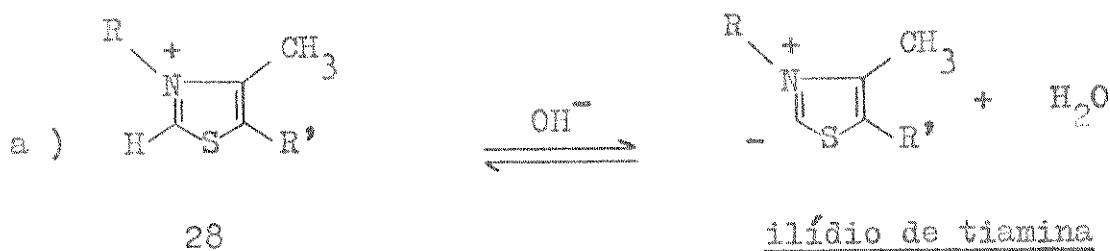
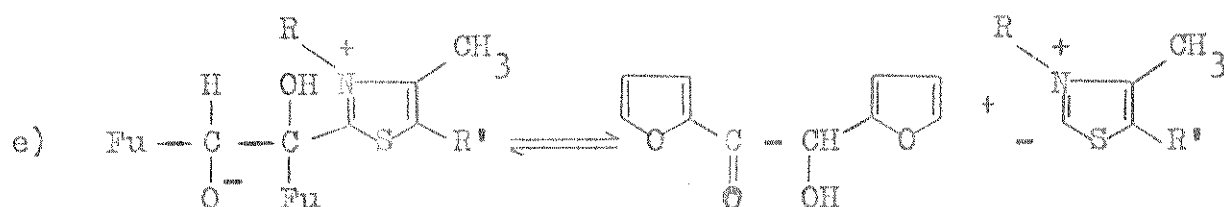
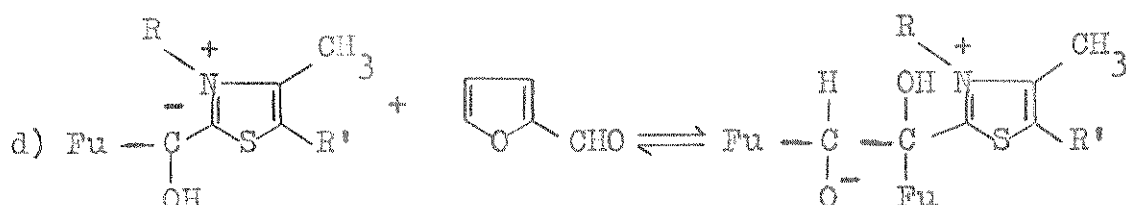
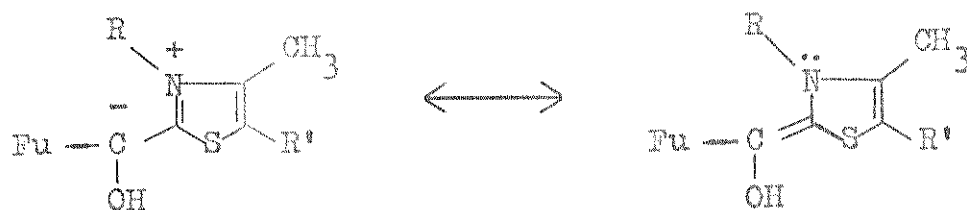


FIGURA 3 - Espectro na região do infravermelho de furoína (27).

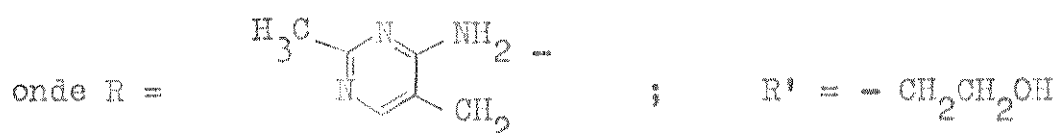
MÉTODO B : Condensação benzoínica catalizada por vitamina B - 1
 (28) (Tiamina).

As condensações benzoínicas também se processam na presença de sais de tiazólio como catalisadores¹⁸. Um composto que contém um anel tiazólio é a tiamina, popularmente conhecida como vitamina B - 1. Este composto pode ser usado na preparação de furoína, é de fácil utilização e não oferece o risco das condensações feitas na presença de cianeto²⁰. Acredita-se que o mecanismo da condensação benzoínica com vitamina B - 1 é semelhante ao mecanismo da condensação com cianeto¹⁸.





27



Numa reação típica, uma solução metanólica de vitamina B -1 (2,1 g; 7,9 milimoles de B - 1 em 60 ml de metanol) foi preparada num balão de fundo chato com capacidade de 250 ml. Seguidamente adicionou-se 6 ml (6,96 g; 72,4 milimoles) de furfural (26) recentemente destilado. A mistura de reação foi basificada até aproximadamente pH = 8,8 com uma solução aquosa de KOH a 40% (4 gotas). O balão foi tampado e o sistema deixado em repouso. Depois de certo tempo a reação foi filtrada e lavada com metanol frio . A seguir o produto foi purificado por cristalização com metanol quente. O composto assim produzido provou ser idêntico ao

obtido pela condensação na presença de cianeto. Os resultados de várias experiências estão sintetizados na Tabela 1. A partir destes dados verifica-se que esta reação fornece não somente a furoína (27) esperada, mas também sua dicetona furila (29)²⁰.

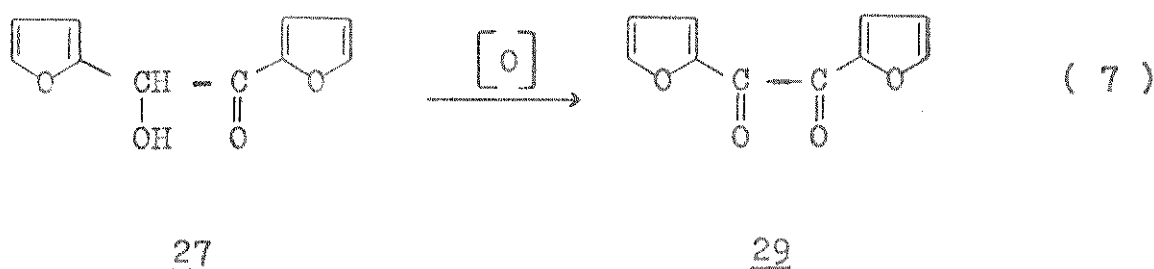
TABELA 1 - Relação dos resultados obtidos nas condensações de furfural (26) com vitamina B-1 (28) em meio básico.

Numero da reação	1	2	3	4	5	6
Volume de furfural (<u>26</u> ; em ml)	6	6	6	6	6	6
Vitamina B-1 (<u>28</u> ; em g)	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
Volume de KOH 40%	1ml	1ml	1ml	1ml	15-20 gotas	15-20 gotas
Tempo de reação	1 d	1 d	3 d	7 d	1,5h	4 mes
Furoína (<u>27</u> ; em g)	1,3	1,47	0,29	0,41	2,17	traços
Furoína (%)	18,2 ^a	23,3 ^a	4,3 ^a	6,1 ^a	31,0 ^a	---
Furila (<u>29</u> ; em g)	1,3	1,02	2,06	2,24	0,31	3,01
Furila (%)	19,4 ^a	15,2 ^a	29,8 ^a	32,4 ^a	5,0 ^a	43,7 ^a

a - Cálculo baseado na quantidade de furfural usada.

III - PREPARAÇÃO DE FURILA (29)

MÉTODO A : Oxidação de furoína (27) com sulfato de co
bre II ¹⁴.



Em um balão de um litro foram colocados 44,7 g (0,17 moles) de sulfato de cobre II pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e 60,6 ml (59,5 g; 0,75 moles) de piridina. A mistura foi aquecida sob agitação constante (com agitador magnético) até completa dissolução do sulfato de cobre. Interrompendo o aquecimento adicionou-se lentamente, 16,3 g (0,084 moles) de furoína (27) sob constante agitação. Após duas horas de aquecimento, a mistura de reação (agora de coloração azul intenso) foi vertida dentro de um recipiente contendo água destilada, resfriada com banho de gelo , provocando assim a precipitação de furila. O produto foi tratado com 6 g de carvão ativo e a recristalização feita em metanol quente, apresentando-se sob a forma de agulhas amarelas.

Rendimento : 2,8 g (0,14 moles ; 17,3 %)

Ponto de Fusão : 164 - 165°C (lit.¹⁷ P.F. = 165 - 166°C)

$\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}^{19}$ (cm^{-1}) (Figura 4) : 3150 (C - H aromático); (C = O) 945-915, 885-850, 815-770 e 750-715 (anel furano, δ -CH ou β - CH do anel).

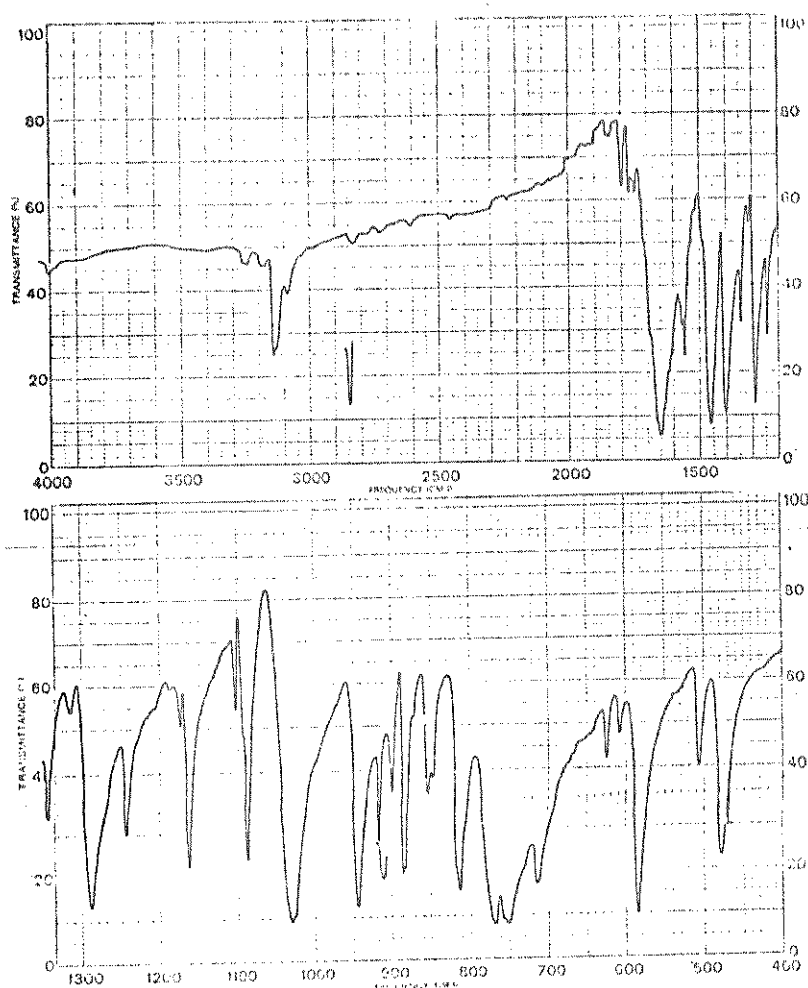
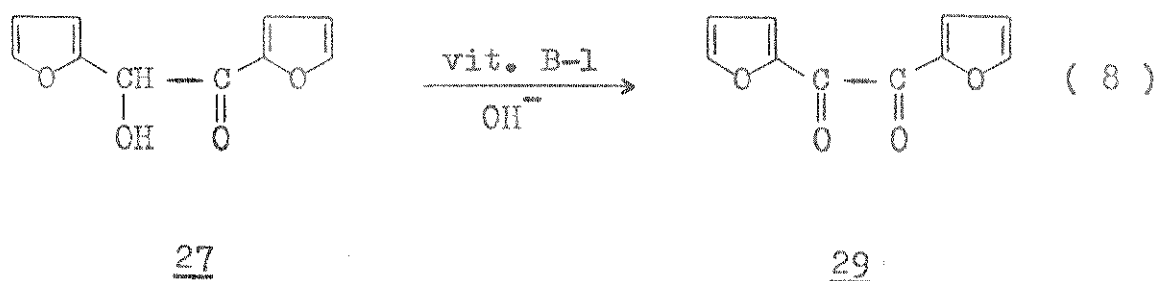


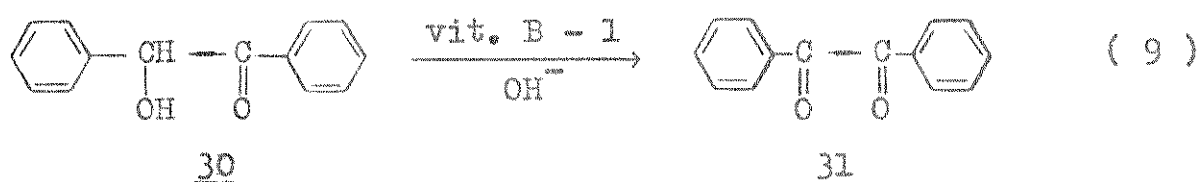
FIGURA 4 - Espectro na região do infravermelho de furila (29).

MÉTODO B : Oxidação de furoína (27) com vitamina B-1 (28) em meio básico.



Foram feitas várias experiências alterando-se a ordem de adição dos reagentes, sendo que os resultados obtidos foram bastante diferentes (ver Tabela 2). Todas as reações foram feitas a quente em meio metanólico, usando solução de KOH a 40% para basificar a solução. Na reação I a furoína foi adicionada à solução metanólica quente de vitamina B-1, e a seguir o KOH. Na reação II a vitamina B-1 foi adicionada a uma solução metanólica quente de furoína e depois a base. Na reação III a furoína foi adicionada a uma solução metanólica quente de vitamina B-1 e KOH. Para as reações IV, V, VI e VII a ordem de adição dos reagentes foi a mesma da reação I. Em todas as reações foram usados comprimidos de vitamina B-1 contendo 300 mg de tiamina na forma de cloreto.

IV - PREPARAÇÃO DE BENZILA (31)



O processo de preparação foi o mesmo utilizado para o composto 29²⁰. Preparou-se uma solução metanólica de vitamina B - 1 (28) (9,0 g; 3,08 milimoles; 30 ml de metanol) adicionando-se na solução quente 1,0 g (4,71 milimoles) de benzoína (30). A mistura de reação foi basificada até pH = 8,5 aproximadamente, com solução de KOH a 40% (17 gotas), e deixada em repouso na geladeira durante 5 dias para cristalização. O produto foi recristalizado em metanol quente fornecendo cristais amarelos em forma de agulhas.

Rendimento: 0,298 g (1,4 milimoles; 30,1%)

TABELA 2 - REAÇÕES DE FURÓINA COM VITAMINA B-1 SOB DIFERENTES CONDIÇÕES.

Numero da Reação	I	II	III	IV	V	VI	VII
Furoína (<u>27</u> ;mg) (milimoles)	500,0 2,6	500,0 2,6	500,0 2,6	1000,0 5,2	1000,0 5,2	1000,0 5,2	1000,0 5,2
Vitamina B-1(<u>28</u> ;mg) (milimoles)	75,9 2,6	75,9 2,6	75,9 2,6	1200,0 41,1	900,0 30,8	300,0 10,3	2100,0 71,9
KOH 40% (gotas)	4	4	4	0	16	10	20
Vol. de solução (em ml)	30,0	30,0	30,0	60,0	60,0	60,0	60,0
pH (papel)	8-9	10	11	7-8	8-9	8-9	8-9
Furila (<u>29</u> ; mg)	102,9	178,8	173,0	0	400,0	300,0	1500,0
Furila (%)	20,8	36,1	35,0	0	40,8	30,6	81,1
Tempo de reação	2 h	2 h	2 h	7 d	4 d	4 d	11 d

Ponto de Fusão : 95 - 96°C (lit. ¹⁷ P.F. = 95°C)

$\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}^{19}}$ (cm^{-1}) (Figura 5) : 3060 (C - H aromat.); 1690 (C = O)

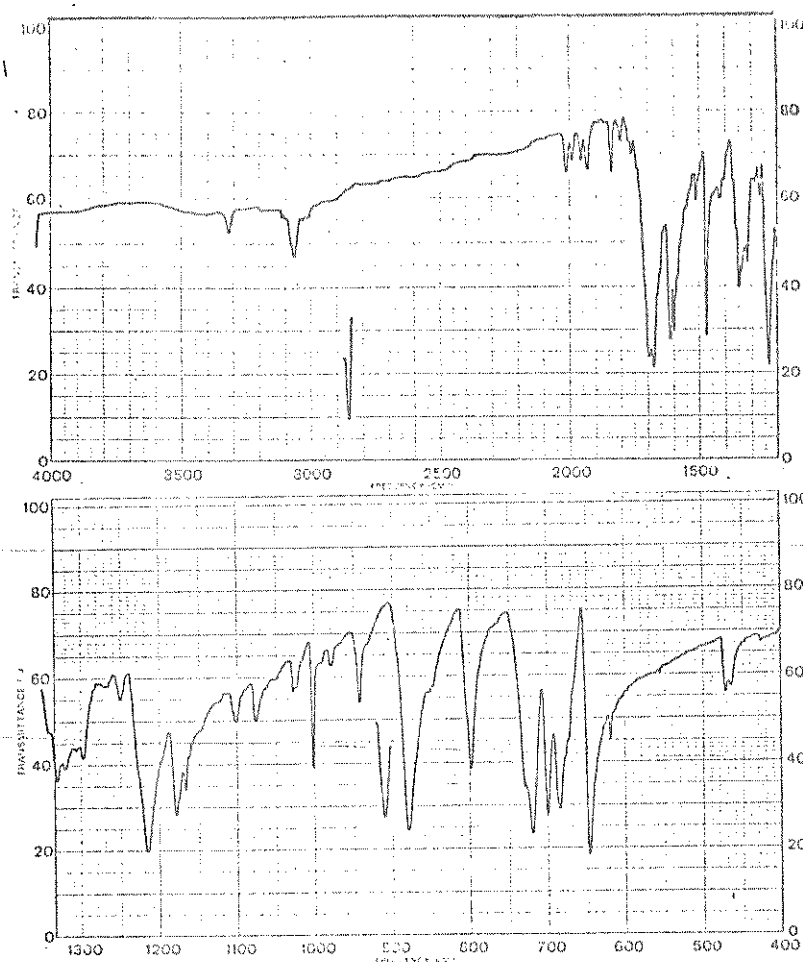
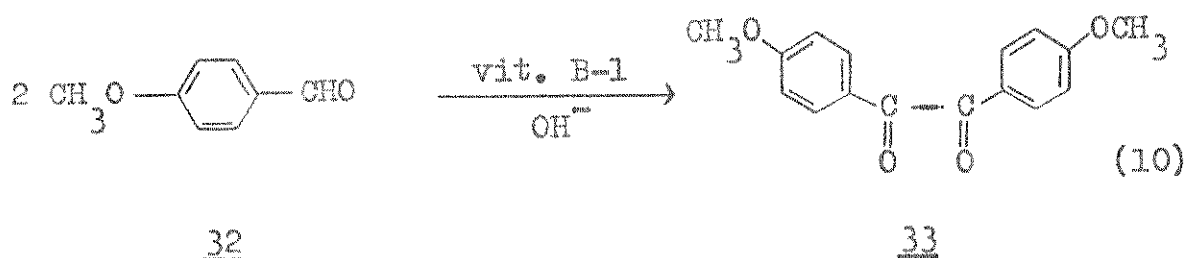


FIGURA 5 - Espectro na região do infravermelho de benzila (31).

V - PREPARAÇÃO DE p - ANISILA (33)

O método empregado também foi uma adaptação do processo usa



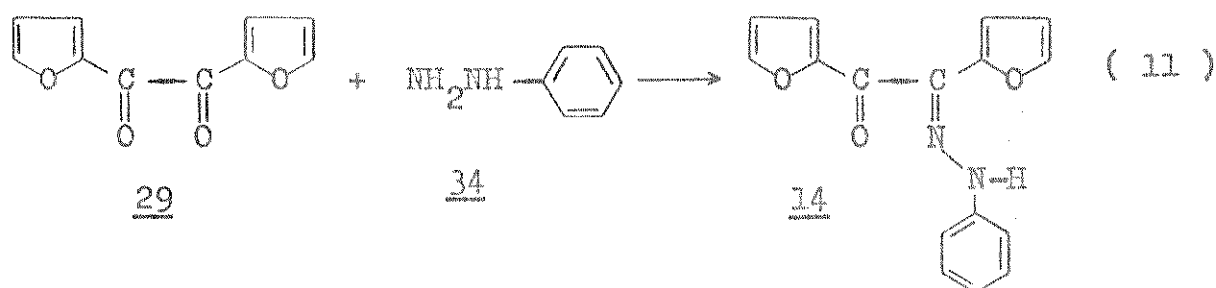
do na preparação do composto 29²⁰. A vitamina B - 1 (2,1 g; 72,0 milimoles) foi dissolvida em 30 ml de metanol quente. A essa mistura adicionou-se 8,7 ml (9,8 g; 72,0 milimoles) de p - anisal-deído puro, e 50 gotas de uma solução de KOH a 40% até aproximadamente pH = 8,5. A mistura de reação foi deixada em repouso para cristalização durante 5 dias na geladeira, apresentando cristais levemente amarelados em forma de agulhas, de grande pureza.

Rendimento : 0,81 g (3,0 milimoles; 8,33 %)

Ponto de Fusão : 131 - 132°C (lit.¹⁷ P.F. = 131 - 132°C)

KBr¹⁹_{max} (cm⁻¹) (Figura 6) : 3030 (C - H aromat.); 2950 (C - H de metil); 2830 (O - CH₃); 1620 e 1680 (C = O); 1265-1225 (C-O-C)

VI - PREPARAÇÃO DE FENILHIDRAZONA DE FURILA * (14)



* Os métodos empregados na preparação das hidrazonas são adaptações da literatura^{21, 22, 23}.

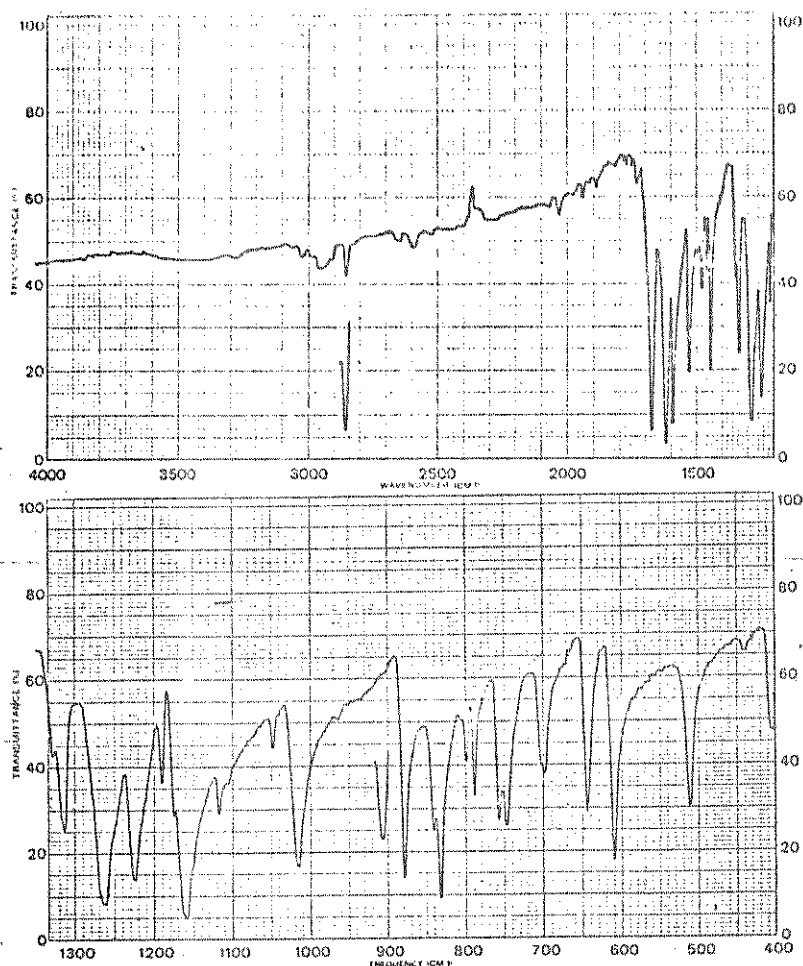


FIGURA 6 - Espectro na região do infravermelho de p - anisila (33)

Em um erlenmeyer de 50 ml, foram colocados 0,53 ml de fenilhidrazina (34) (0,57 g; 5,3 milimoles) em 5,0 ml de água destilada, à qual se adicionou ácido acético glacial até completa dissolução da fenilhidrazina. Separadamente preparou-se uma solução metanólica de furila (29) (1,0 g; 5,3 milimoles; 100 ml de metanol). As duas soluções foram misturadas a quente e a reação

deixada em repouso por algumas horas. Para acelerar a precipitação do produto, a reação foi levemente aquecida juntando-se água gota a gota até turvar a solução. O sistema foi colocado na geladeira para completar a cristalização, que se deu em 2 dias. O produto foi filtrado a vácuo e recristalizado em metanol apresentando-se na forma de cristais amarelo.

Rendimento : 52,3 mg (0,19 milimoles; 3,4%)

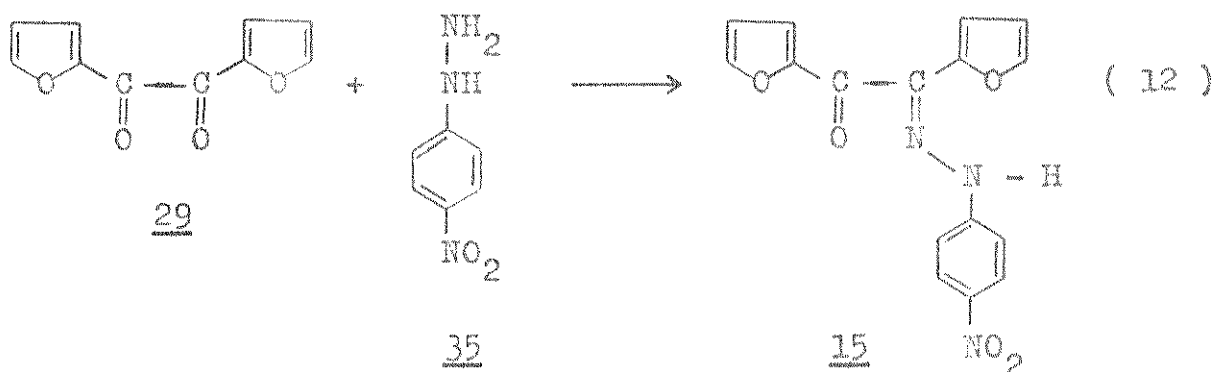
Ponto de Fusão : 98 - 101°C

$\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}^{19}}$ (cm^{-1}) (Figura 7) : 3260 (n-H); 3130 (C-H aromat.); 1640 (=C=N); 1420 (C-N); 1355, 1320 e 1305 (C-N aromat.)

e.m. (Figura 22, Resultados e Discussões; Tabela I, Apêndice 2):

m/z 280 (M^+)

VII - PREPARAÇÃO DE p - NITROFENILHIDRAZONA DE FURILA (15)



Preparou-se uma solução de furila (29) (1,5 g; 7,88 milimoles) em 180 ml de metanol quente. Juntou-se 1,48 g (7,88 milimoles) de cloridrato de p - nitrofenilhidrazina (35). A mistura foi aquecida até ebulição durante 5 minutos e deixada em repouso para cristalização. O composto foi filtrado a vácuo e purificado em metanol, fornecendo cristais castanho avermelhados.

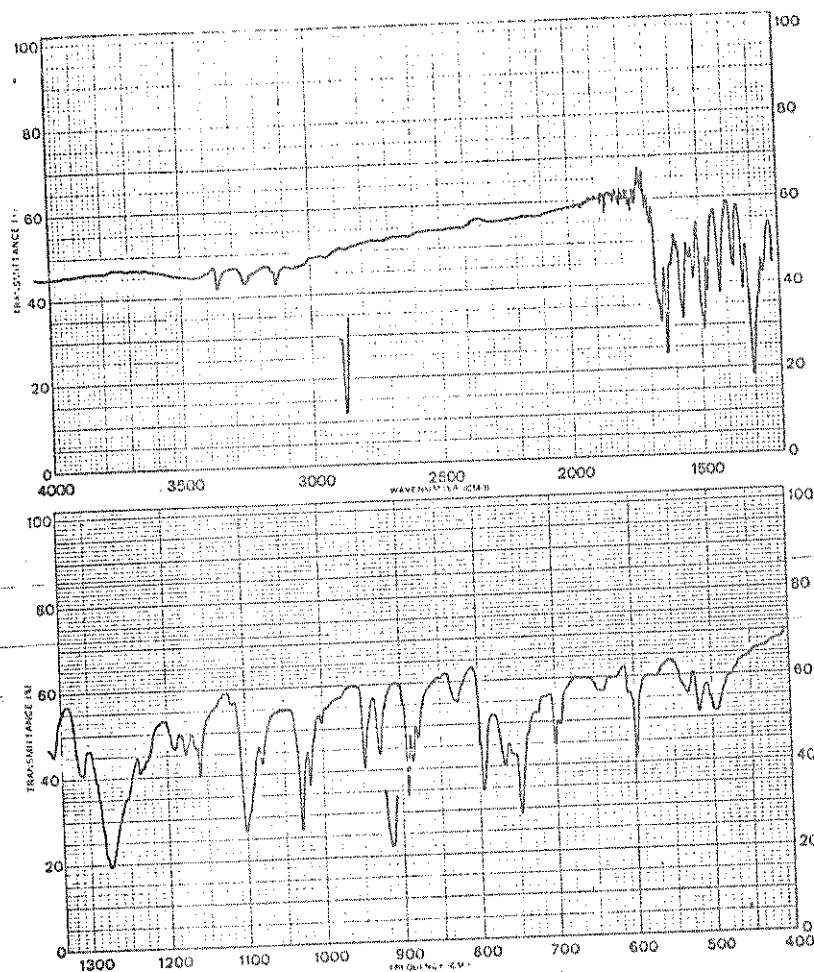


FIGURA 7 - Espectro na região do infravermelho de fenilhidrazona¹ de furila (14).

Rendimento : 1,25 g (3,85 milimoles; 48,9%)

Ponto de fusão : 207,2 - 207,3°C

ν_{KBr}^{19} (cm^{-1}) (Figura 8) : 3300 (N - H); 3150, 3100 (C - H aro-
mat.); 1650 (C = O); 1550, 1350 (C - NO₂).

e.m. (Figura 23, Resultados e Discussões; Tabela II, Apêndice 2): -
m/z 325 (M⁺).

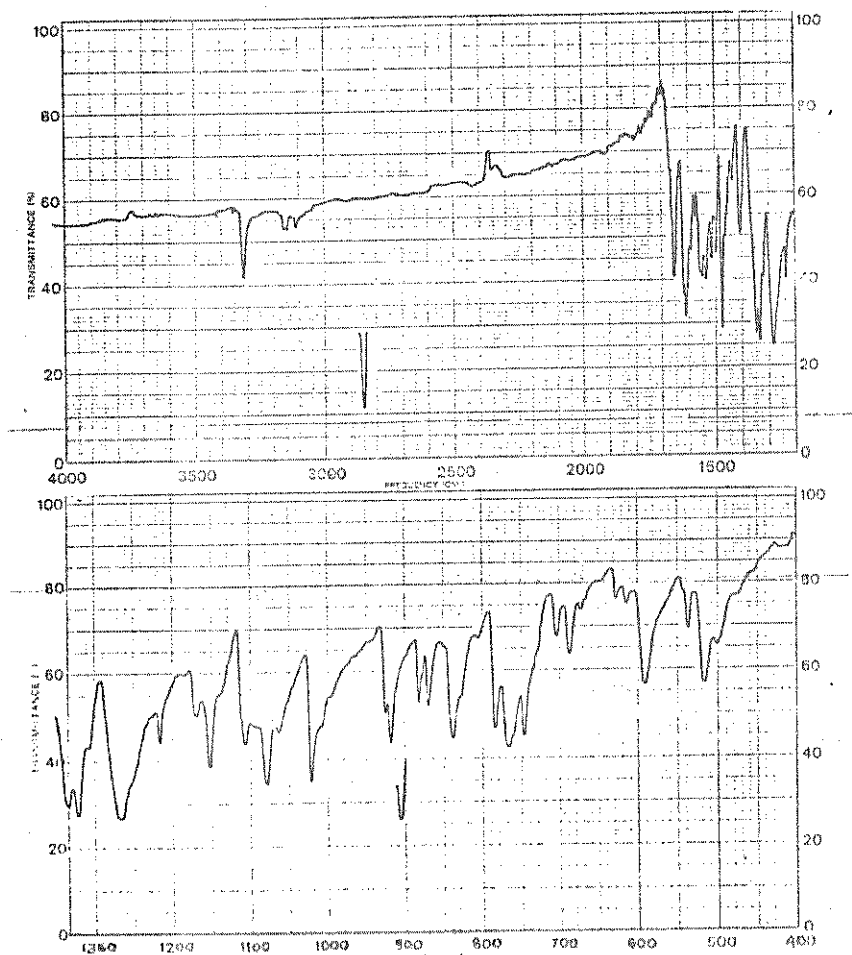
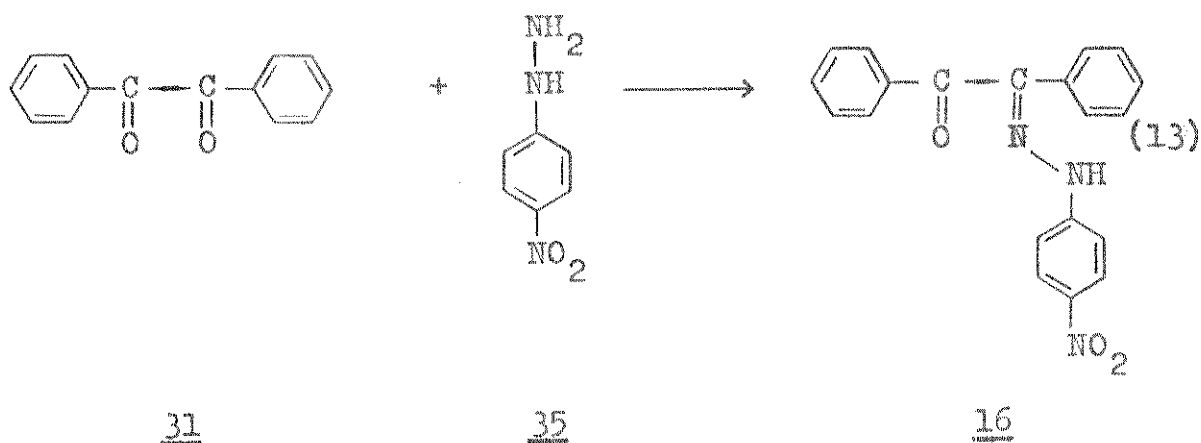


FIGURA 8 - Espectro na região do infravermelho de p - nitrofenil-hidrazona de furila (15).

VIII - PREPARAÇÃO DE p - NITROFENILHIDRAZONA DE BENZILA (16)

Preparou-se uma solução metanólica de benzila (31) dissolvendo-se 1,0 g do composto (4,75 milimoles) em 50 ml de metanol quente. A esta solução adicionou-se 0,90 g (4,75 milimoles) de



cloridrato de p - nitrofenilhidrazina (35). A precipitação de produto ocorreu em poucas horas. Este foi recristalizado em metanol quente apresentando-se na forma de cristais alaranjados.

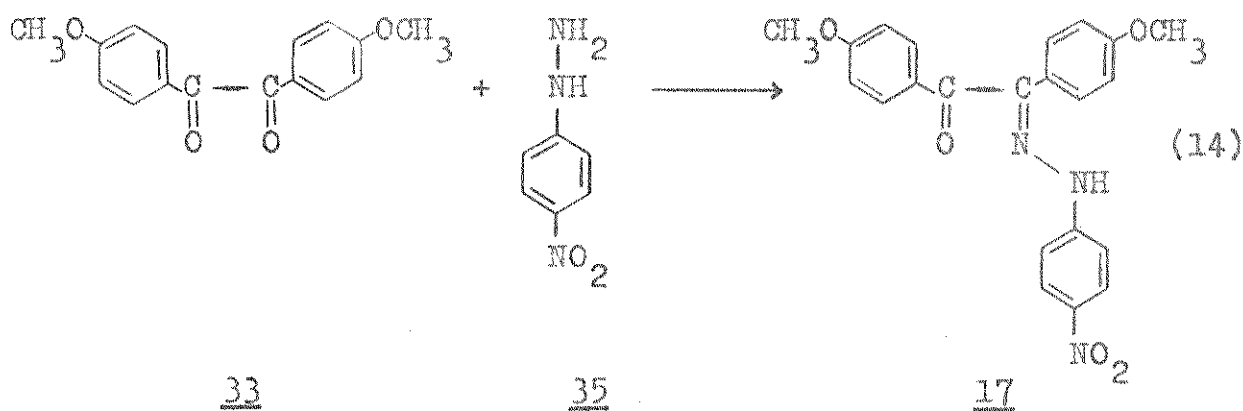
Rendimento : 1,2 g (3,48 milimoles; 73,3%)

Ponto de Fusão : 186,4 - 187,2°C (lit. ²⁴ P.F. = 192°C)

$\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$ (Figura 9): 3150 e 3100(C - H aromat.); 1650 - (C = O); 1600(-Ph); 1530 e 1500(-N- H aromat.); 1350(-C-NO₂).

e.m.(Figura 24, Result. e Disc.;Tabela III; Apêndice 2):m/z 345, (M⁺).

IX - PREPARAÇÃO DE p - NITROFENILHIDRAZONA DE p - ANISILA (17)



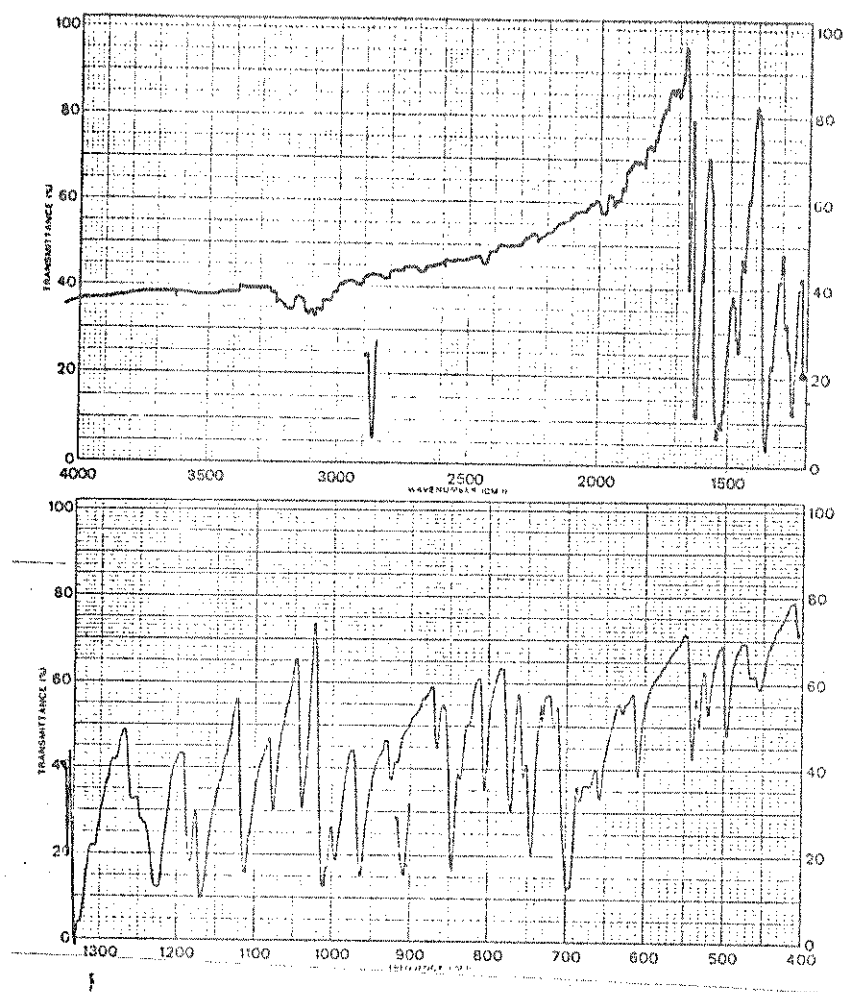


FIGURA 9 - Espectro na região do infravermelho de p - nitrofenil-
hidrazona de benzila (16)

Preparou-se uma solução metanólica de p - anisila (0,032g; 0,12 milimoles; 10 ml de metanol), à qual se adicionou a quente 0,023 g(0,12 milimoles) de cloridrato de p - nitrofenilhidrazina. A mistura de reação foi deixada em repouso durante 24 horas para precipitação . O produto foi filtrado a vácuo e recristali -

zado em metanol, fornecendo cristais amarelos, puros.

Rendimento : 38,0 mg (0,09 milimoles; 75,0%)

Ponto de Fusão : 200,7 - 202,5°C

$\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}^{19}}$ (cm^{-1}) (Figura 10) : 3220(N - H); 2830(O - CH₃); 1650 -
(C = O); 1520, 1340 e 1318(C - NO₂)
e.m. (Figura 25, Result. e Disc.; Tabela IV, Apêndice 2): m/z 405'
(M⁺).

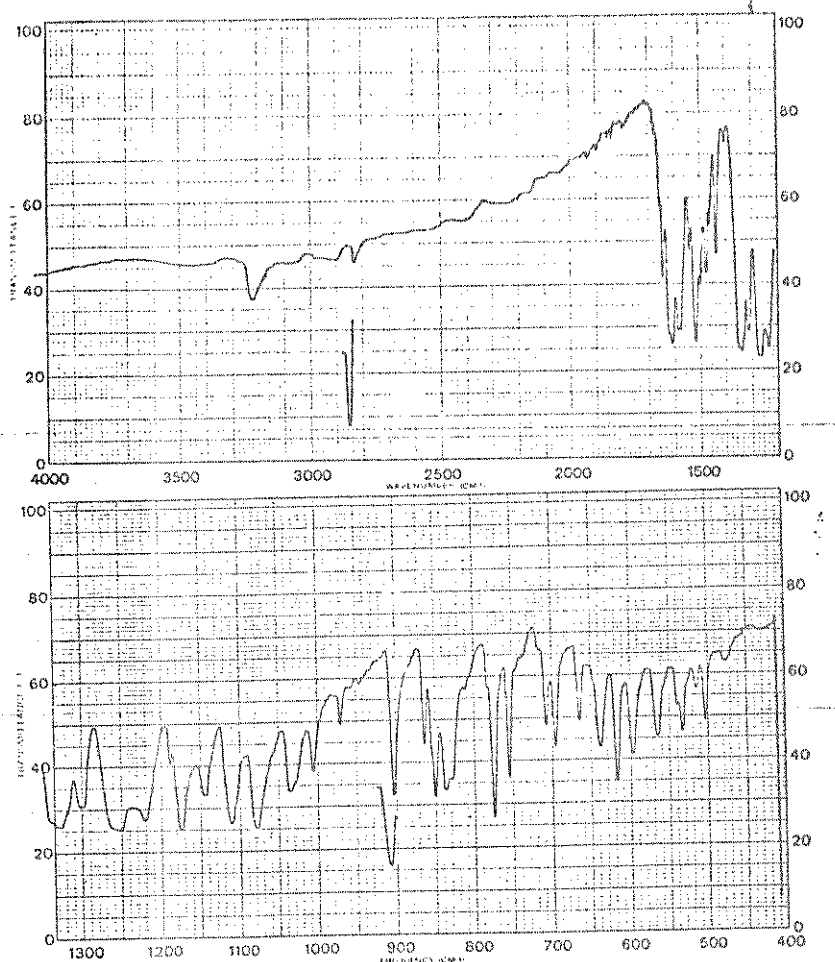
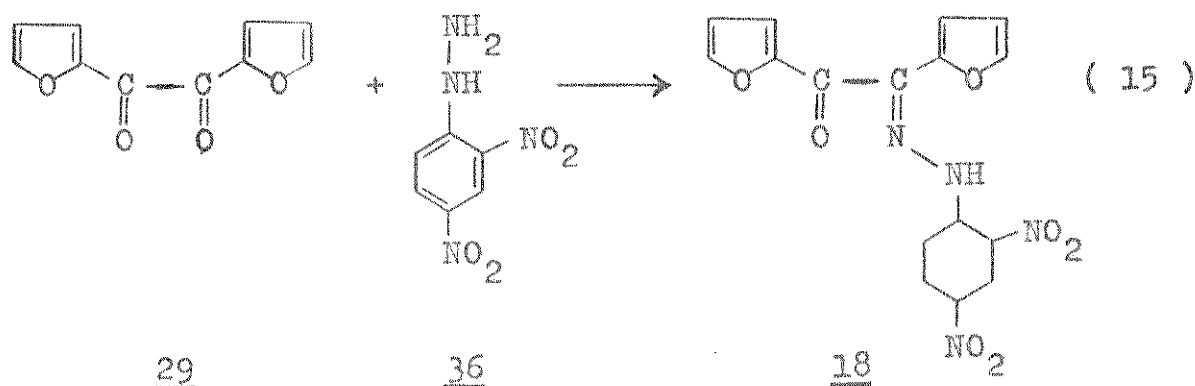


FIGURA 10 - Espectro na região do infravermelho de p - nitrofenil
hidrazona de p - anisila (17).

X - PREPARAÇÃO DE 2,4 - DINITROFENILHIDRAZONA DE FURILA (18)

A 2,4 - DNP (36) (0,5 g; 2,6 milimoles) foi dissolvida em 10 ml de metanol quente, juntamente com 1 ml de ácido clorídrico concentrado. A solução foi aquecida até completa dissolução do composto 36. Esta mistura foi adicionada a uma solução metanólica quente de furila (29) (0,25 g; 1,3 milimoles; 30 ml de metanol). A reação foi aquecida até ebulição e deixada em repouso para precipitação a temperatura ambiente. Os cristais foram filtrados e lavados a vácuo e recristalizados em metanol quente.

Rendimento : 0,462 g; (1,25 milimoles ; 96,2%)

Ponto de Fusão : 214,8 - 215,7°C (lit. ¹⁷P.F. = 215°C)

ν $\frac{\text{KBr}}{\text{max}}$ ¹⁹ (cm⁻¹) (Figura 11) : 3280(N - H); 3120, 3100(C - H); - 1640(C = O); 1610(Ph-); 1520,1350' (C - NO₂); 1480(Ph- tri-substit.)

e.m. (Figura 26, Result. e Disc.; Tabela V, Apêndice 2): $\frac{m}{z}$ 370 (M⁺).

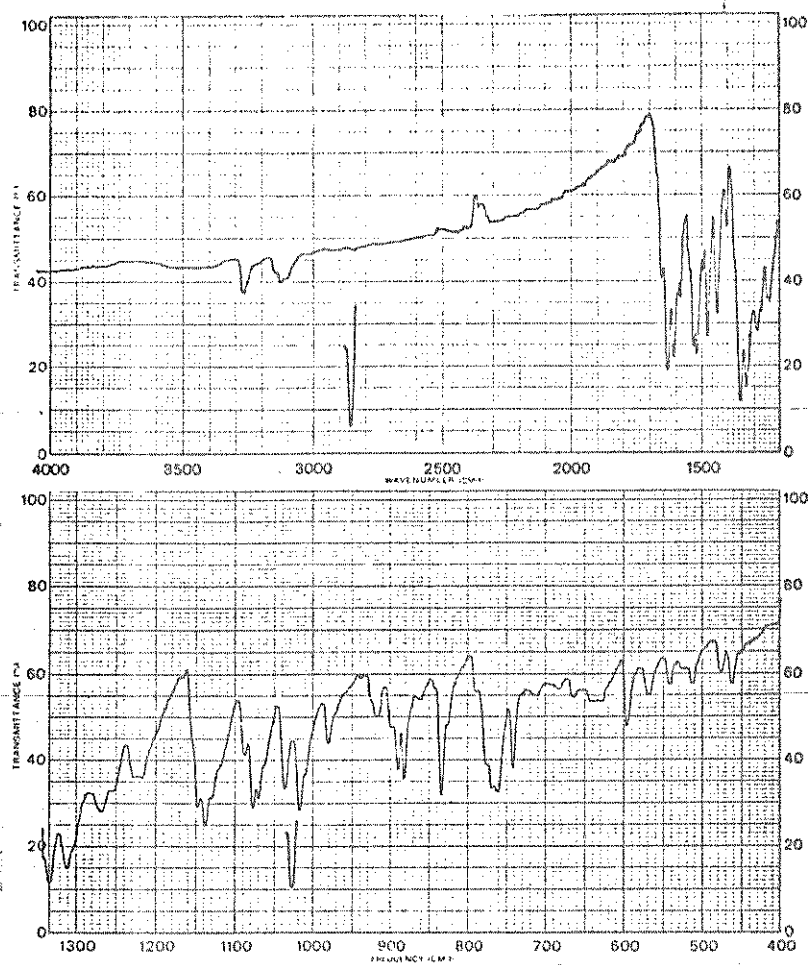
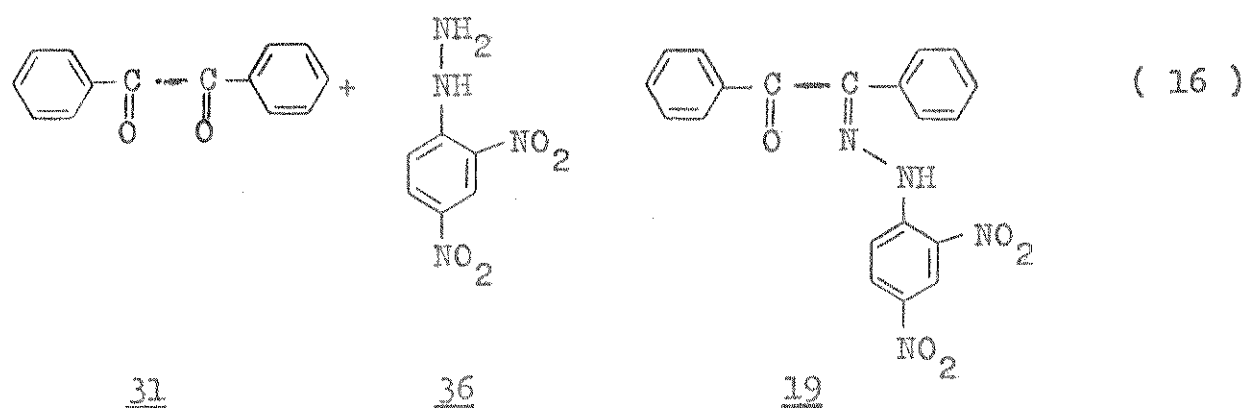


FIGURA 11 -- Espectro na região do infravermelho de 2,4 - dinitro-
fenilhidrazona de furila (18).

XII -- PREPARAÇÃO DE 2,4 - DINITROFENILHIDRAZONA DE BENZILA (19)

Preparou-se uma solução metanólica de benzila (31) (0,1g;
048 milimoles; 10 ml de metanol). Separadamente a 2,4 - DNP foi



dissolvida em 10 ml de metanol quente, juntamente com 10 gotas de ácido clorídrico concentrado. As duas soluções foram misturadas a quente, aquecidas até ebulição e deixadas em repouso para cristalização durante 24 horas. O composto foi filtrado a vácuo e também recristalizado em metanol, formando cristais amarelo.

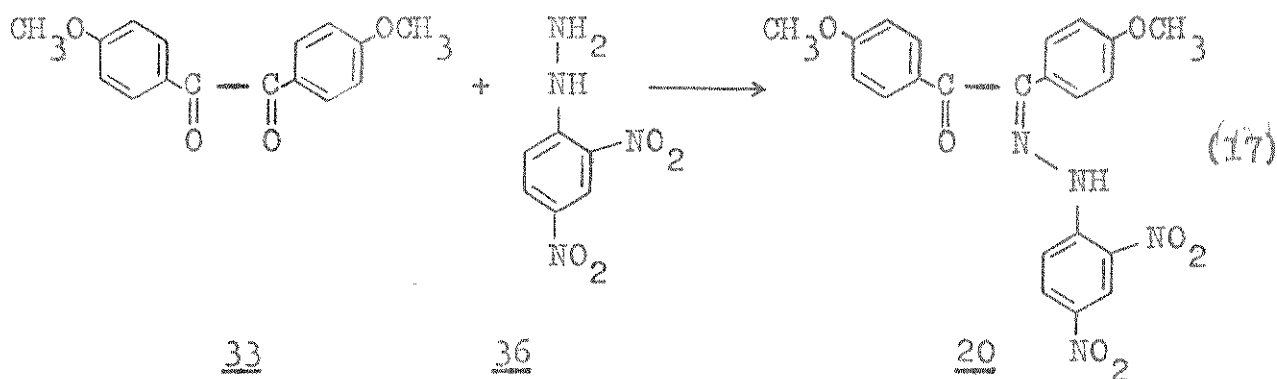
Rendimento : 0,180 g (0,46 milimoles; 95,8%)

Ponto de Fusão : 186,0 - 187,0°C (lit.¹⁷ P.F. = 185,0°C)

$\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}^{19}}$ (cm^{-1}) (Figura 12) : 3280(N - H); 3100(C - H); 1680(Ar - CO-); 1480, 1450(Ph- tri-subst.)
 1520, 1360(C - NO₂); 750(C-N-O)

e.m.(Figura 27, Result. e Disc.;Tabela VI, Apêndice 2): m/z 390⁺
(M^+).

XII - PREPARAÇÃO DE 2,4 - DINITROFENILHIDRAZONA DE p - ANISILA (20)



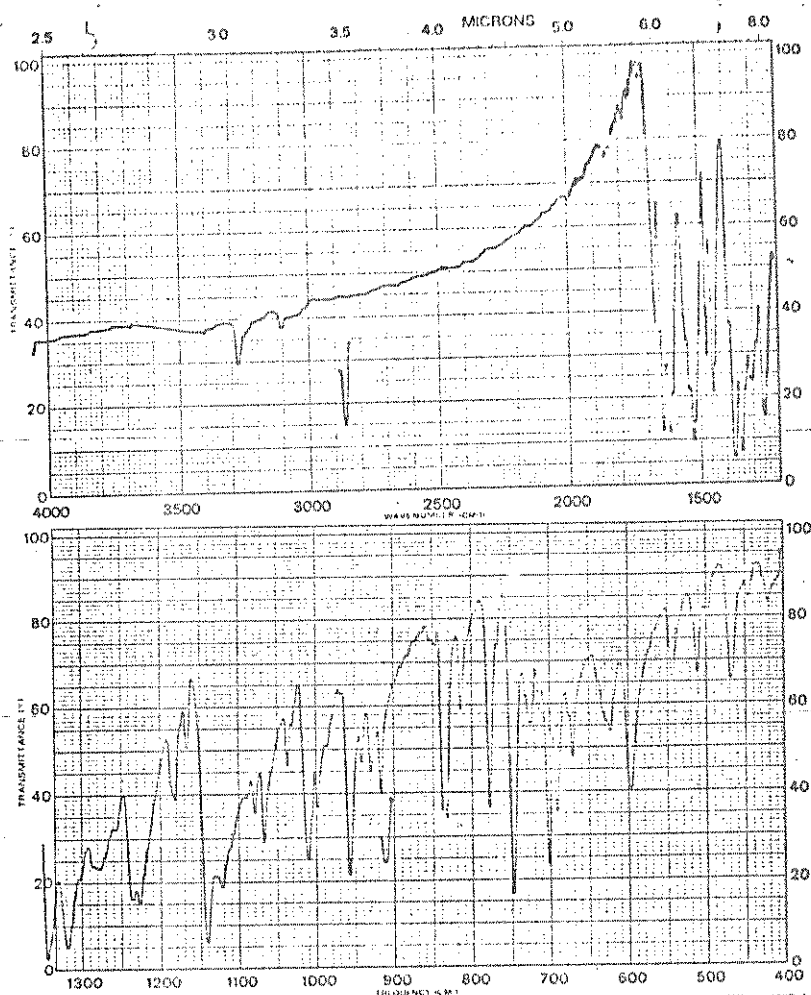


FIGURA 12 - Espectro na região do infravermelho de 2,4 - dinitrofenilhidrazona de benzila (19).

A p - anisila foi dissolvida (0,2 g; 1,01 milimoles) em 10 ml de metanol, contendo 10 gotas de ácido clorídrico concentrado. A solução do composto 36 assim preparada, foi adicionada a uma solução metanólica quente de p - anisila (0,1 g; 0,37 milimoles; 10 ml de metanol). O produto cristalizou em 3 dias, na geladeira, e os cristais alaranjados foram filtrados a vácuo e recris-

talizados com metanol quente.

Rendimento : 0,140 g (0,31 milimoles; 83,8%)

Ponto de Fusão : 192,0 - 194,0°C

$\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}^{19}}$ (cm^{-1}) (Figura 13) : 3270(N - H); 3100(C - H); 2840(O - CH_3); 1660(C = O); 1570,1350(C- NO_2); 1470,1450(Ph-tri-subst.); 750(C-N-O)

e.m. (Figura 28, Result. e Disc.; Tabela VII, Apêndice 2) : m/z 450 (M^+).

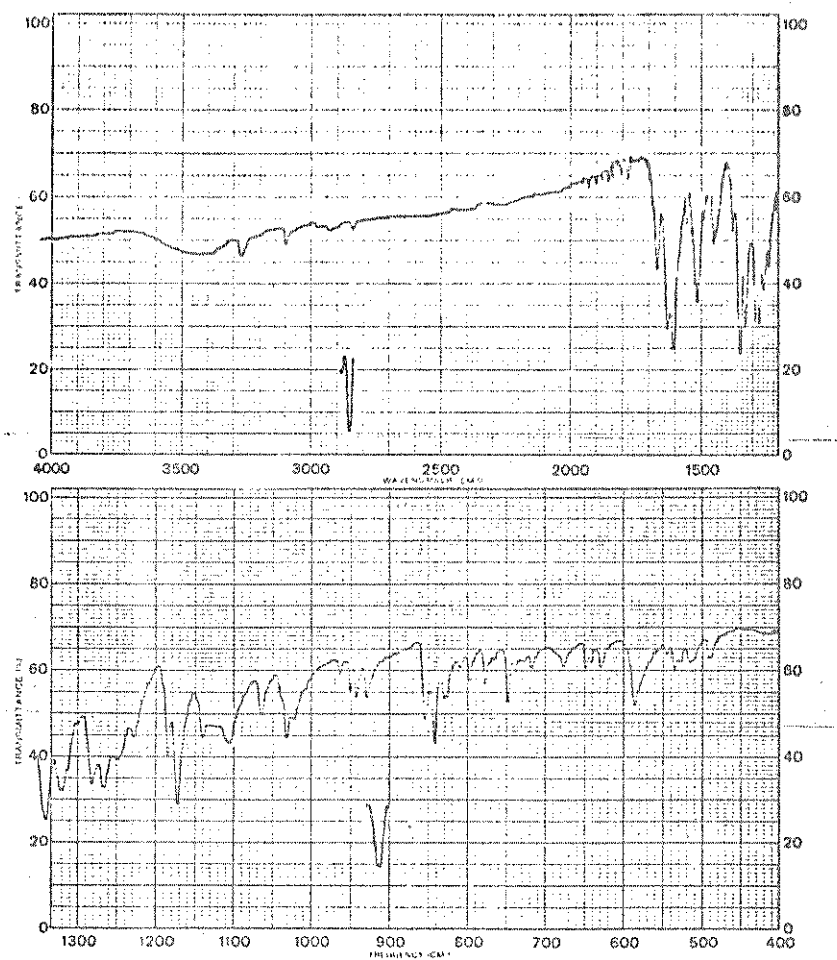
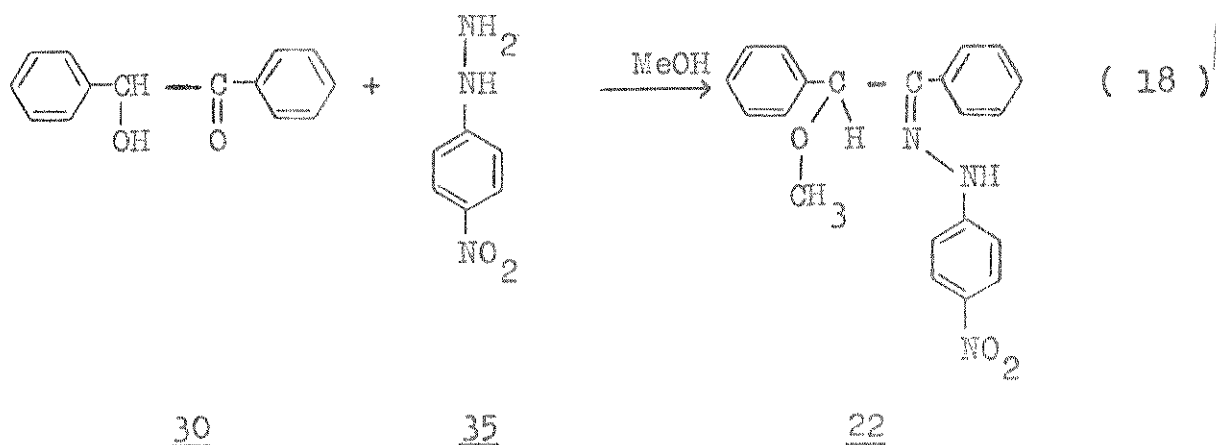


FIGURA 13 - Espectro na região do infravermelho de 2,4 - dinitro-fenilhidrazona de p - anisila (20)

XIII - REAÇÃO DE BENZOÍNA (30) COM p - NITROFENILHIDRAZINA (35)

MÉTODO A : Fase metanólica

A uma solução metanólica de benzoína (0,250 g; 1,2 milimoles; 25 ml de metanol), adicionou-se 0,184 g do composto 35(1,2 milimoles). A mistura foi aquecida até ebulição, acrescentando - se enseguida 6 gotas de ácido acético glacial. A cristalização foi feita a frio, e a purificação a quente com metanol. O produto se apresentou na forma de cristais de cor castanho avermelhado e foi identificado como sendo a p - nitrofenilhidrazona de O - me - tilbenzoína.

Rendimento : 63,5 mg (0,18 milimoles; 15,0%)

Ponto de Fusão : 50,5 - 51,5°C

ν KBr^{19}
 max (cm^{-1}) (Figura 14): 3280(N - H); 2830(C - H de metil) ;
 1605(Ph-); 1450(-CH₃); 1505,1350(C - NO₂ aromat.); 1265(C-O-C); 1110,840-
 (Ph-com subst. 1,4).

e.m.(Figura 31, Result. e Disc.;Tabela IX, Apêndice 2):m/z 361 ,
 (M^+).

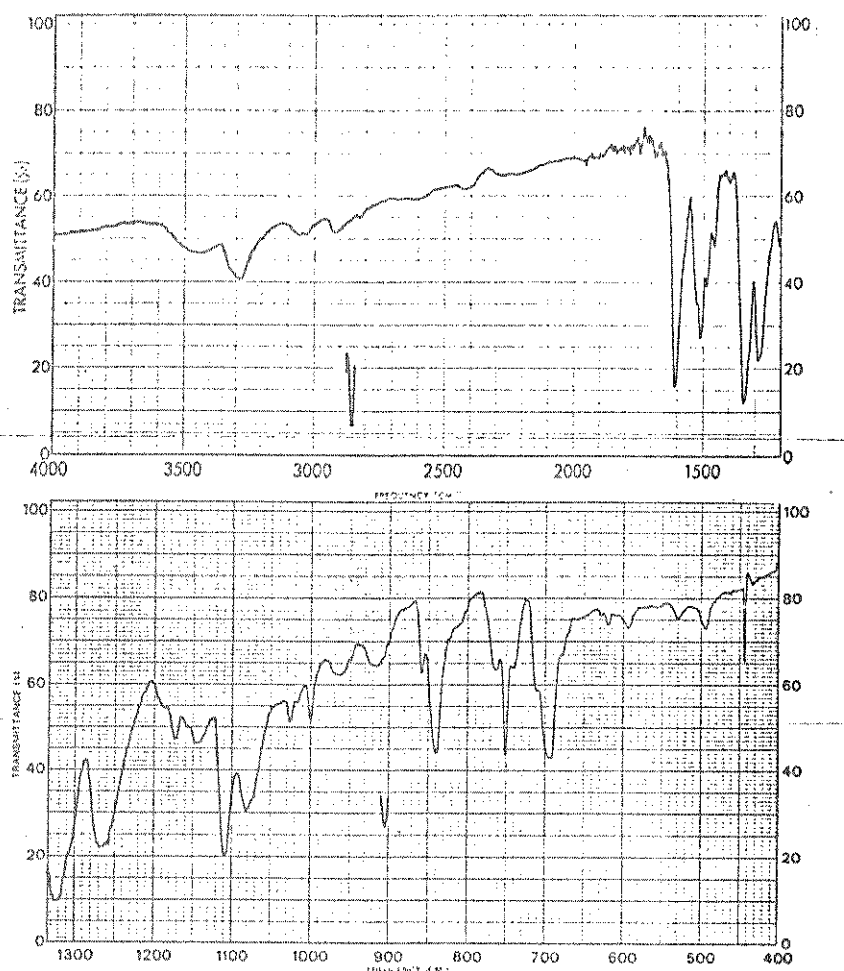
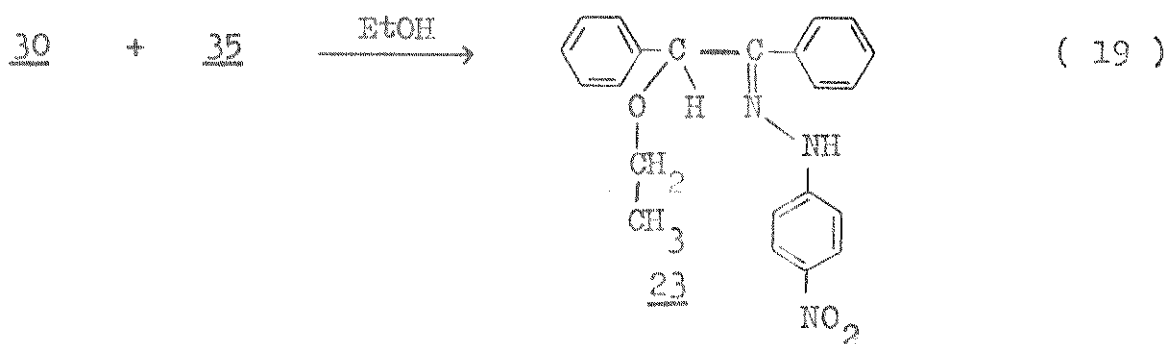


FIGURA 14 - Espectro na região do infravermelho de p - nitrofenil
hidrazona de O - metilbenzoína (23)

MÉTODO B : Fase etanólica



Preparou-se uma solução etanólica de benzoína (30) (0,150 g; 0,71 milimoles; 20 ml de etanol) e a quente adicionou-se 150 mg do composto 35 (0,98 milimoles), juntamente com 7 gotas de ácido clorídrico concentrado. O produto foi cristalizado a frio e depois filtrado. Seguidamente foi recrystalizado em etanol a quente e identificado como sendo a p - NFH de O - etilbenzoína.

Rendimento : 10,2 mg (0,03 milimoles; 3,83%)

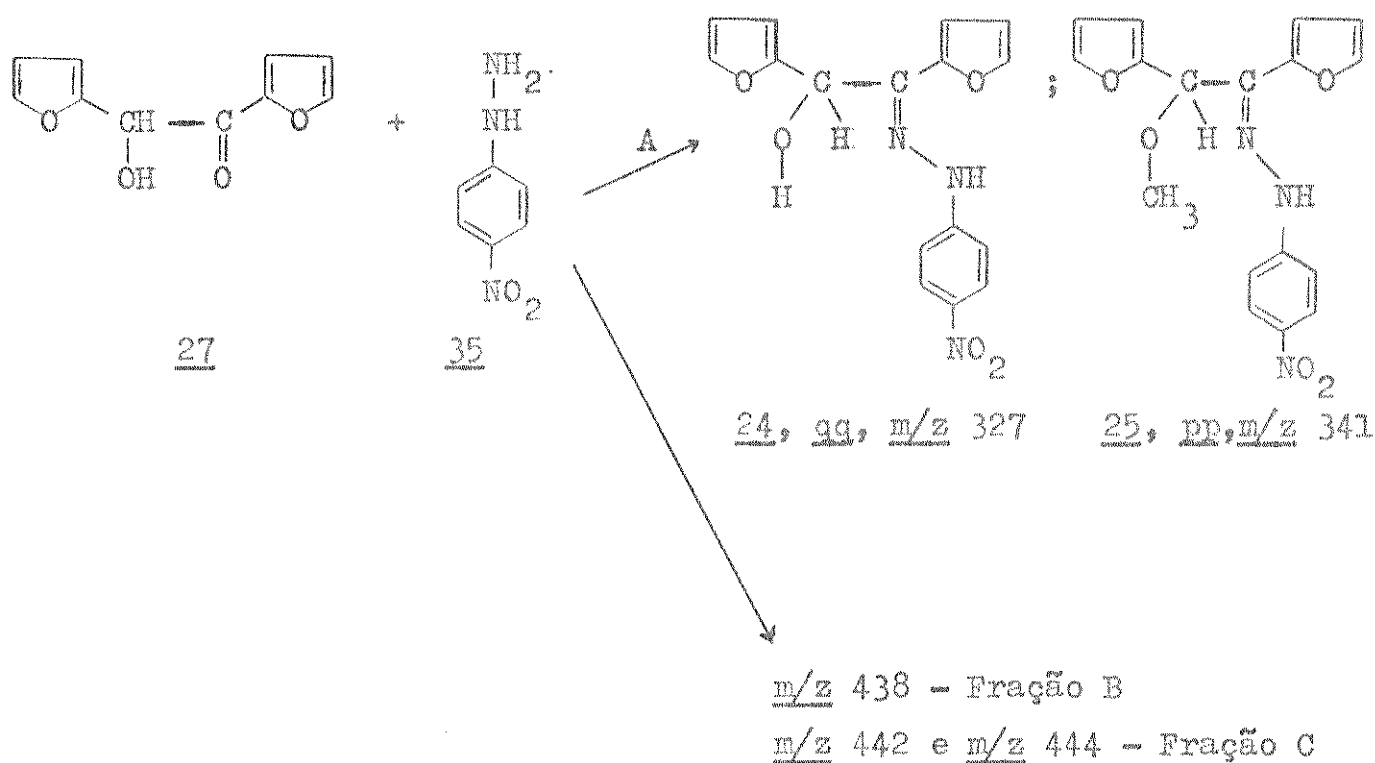
Ponto de Fusão : 48,7 - 49,2°C

$\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}^{19}}$ (cm^{-1}) (Figura 15) : 3280(N - H); 3050(C - H aromat.); 1600 (Ph-); 1500 - 1380(C - NO₂ aromat.) 1430(-CH₂-O); 1265(-C-O-C); 1110, 840- (Ph- com subst. 1,4).

e.m. (Figura 32, Result. e Disc.; Tabela X, Apêndice 2): m/z 375 (M⁺)

XIV - REAÇÃO DE p - NITROFENILHIDRAZINA COM FUROÍNA

(20)



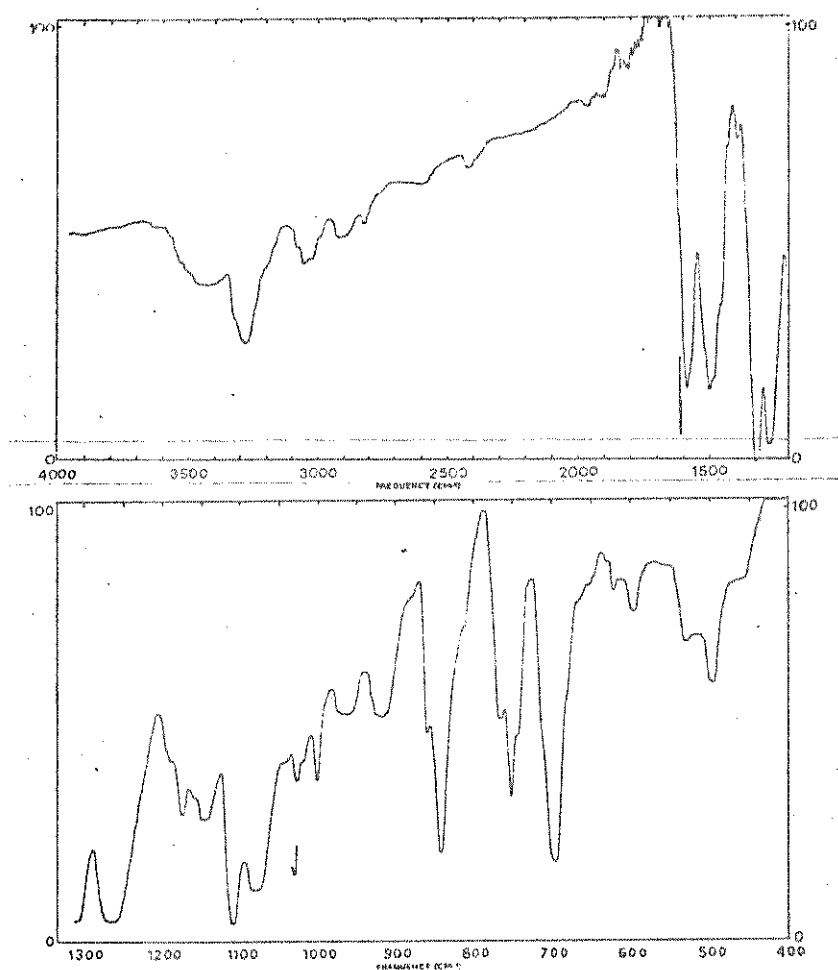


FIGURA 15 - Espectro na região do infravermelho de p - nitrofenil hidrazona de O - etilbenzoína (23)

Preparou-se uma solução metanólica de furoína (300,0 mg; 0,016 milimoles; 40 ml de metanol) e a quente adicionou-se 0,245g (0,016 milimoles) de cloridrato de p - nitrofenilhidrazina e 2 gotas de ácido acético glacial. A mistura foi deixada em repouso na geladeira por algumas horas. Os cristais marrom escuro do produto foram filtrados a vácuo e identificados por e.m. como sendo

uma mistura dos compostos 24 e 25 (p - NTH de furoína e p - NTH de O - metilfuroína respectivamente). Esta mistura foi denominada de Fração A.

Rendimento : 83,7 mg

Ponto de Fusão da mistura : 180 - 182°C

$\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}^{19}}$ (cm^{-1}) (Figura 16) : 3310(-OH); 2923(O-CH₃); 1620(=C=N) ;
1520(-N=N-); 1380(-C-O-C).

e.m. (Figura 33, Result. e Disc.; Tabela XI, Apêndice 2): m/z 327 (24, M⁺), m/z 341 (25, M⁺).

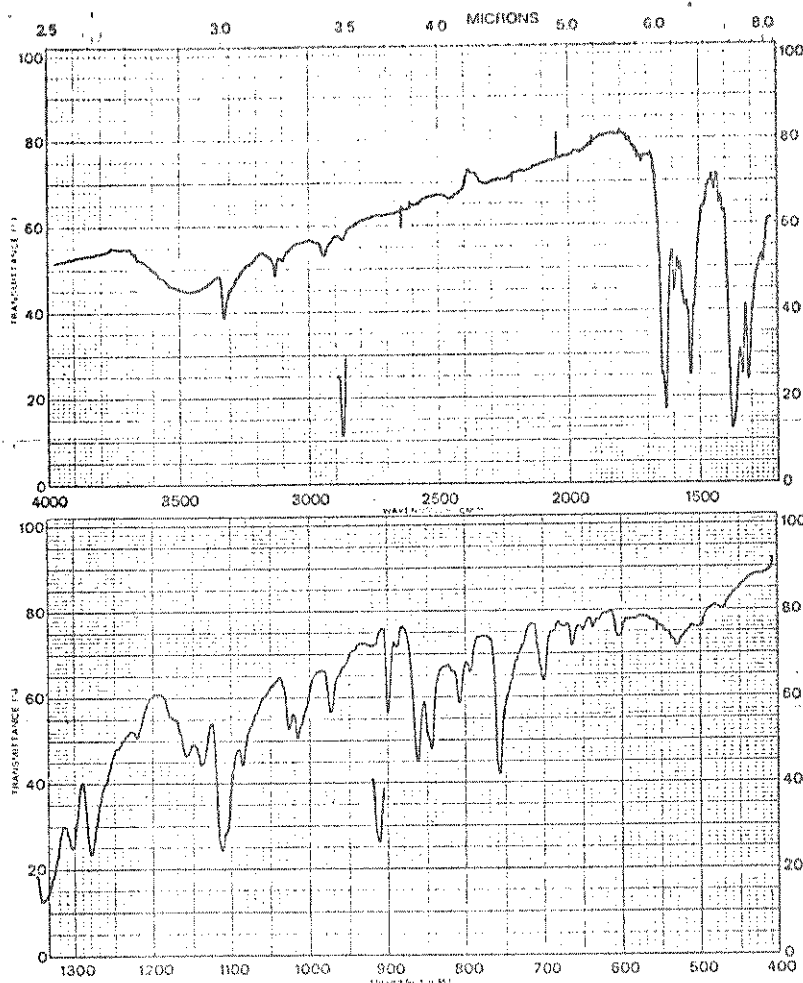


FIGURA 16 - Espectro na região do infravermelho da mistura de p - nitrofenilhidrazona de furoína (24) e p - nitrofenilhidrazona de O - metilfuroína (25).

A água mãe da reação anterior foi denominada de Fração B. Esta foi evaporada e resfriada para nova precipitação. Os cristais formados apresentaram uma cor escura, quase preta. O espectro de massa deste produto (Figura 17), apresenta um pico base em m/z 438 que possivelmente corresponde ao íon molecular, ou ao íon molecular menos um átomo de hidrogênio, do componente da mistura presente em maior quantidade. Também contém picos em m/z 327, 325 e 309, os quais são esperados para a p - NFH desejada. O espectro na região do i.v. do produto da fração B, é mostrado na Figura 18.

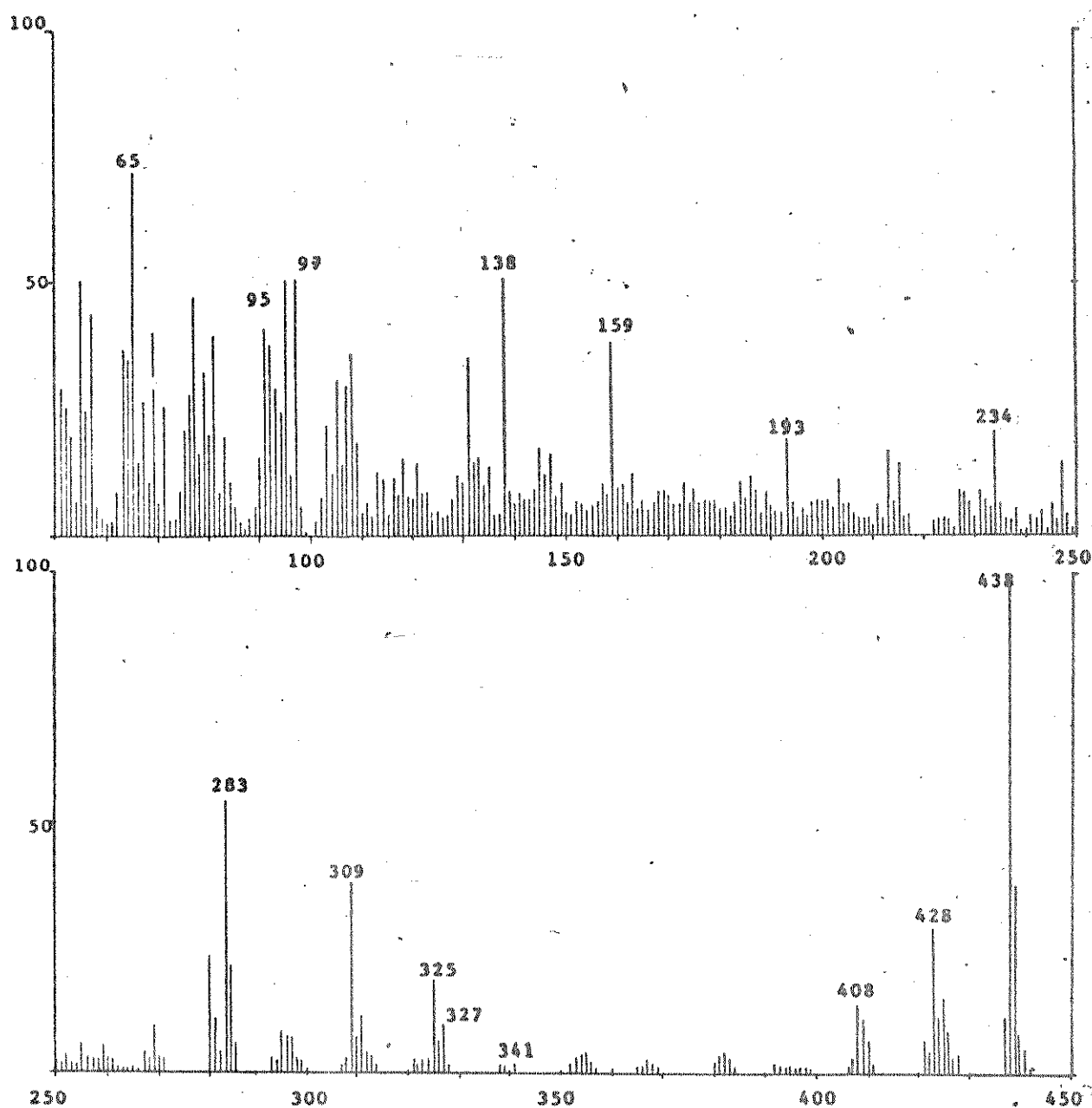


FIGURA 17 - E.M. do produto da fração B (m/z 438)

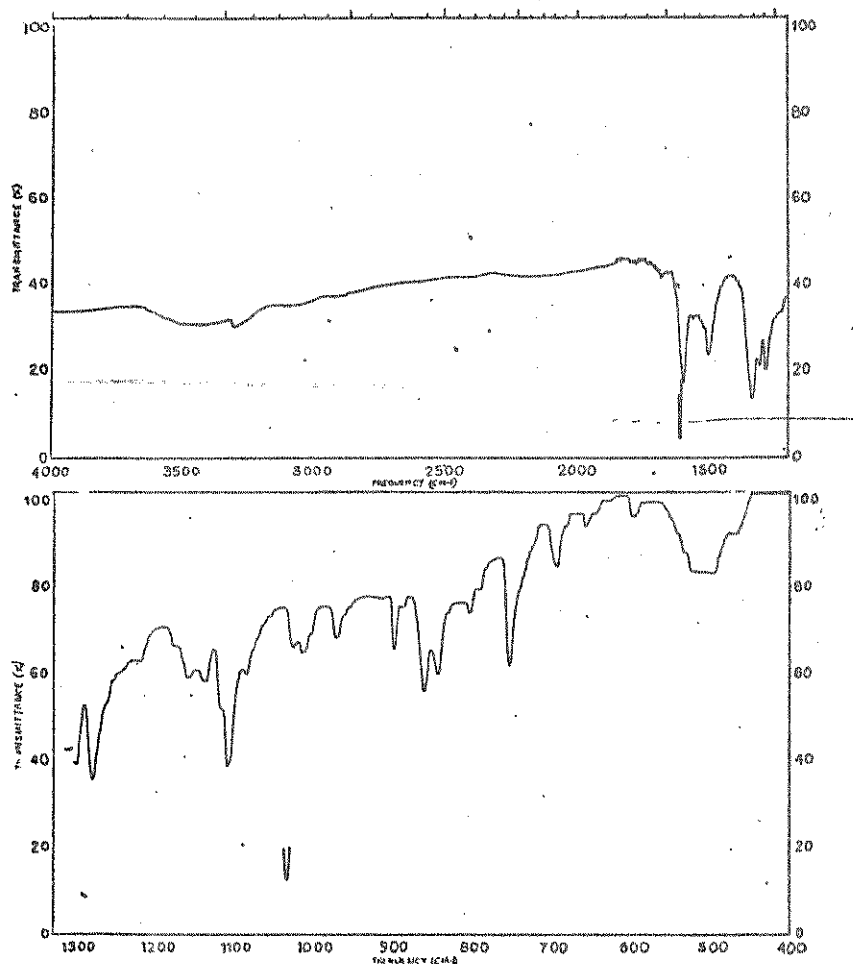
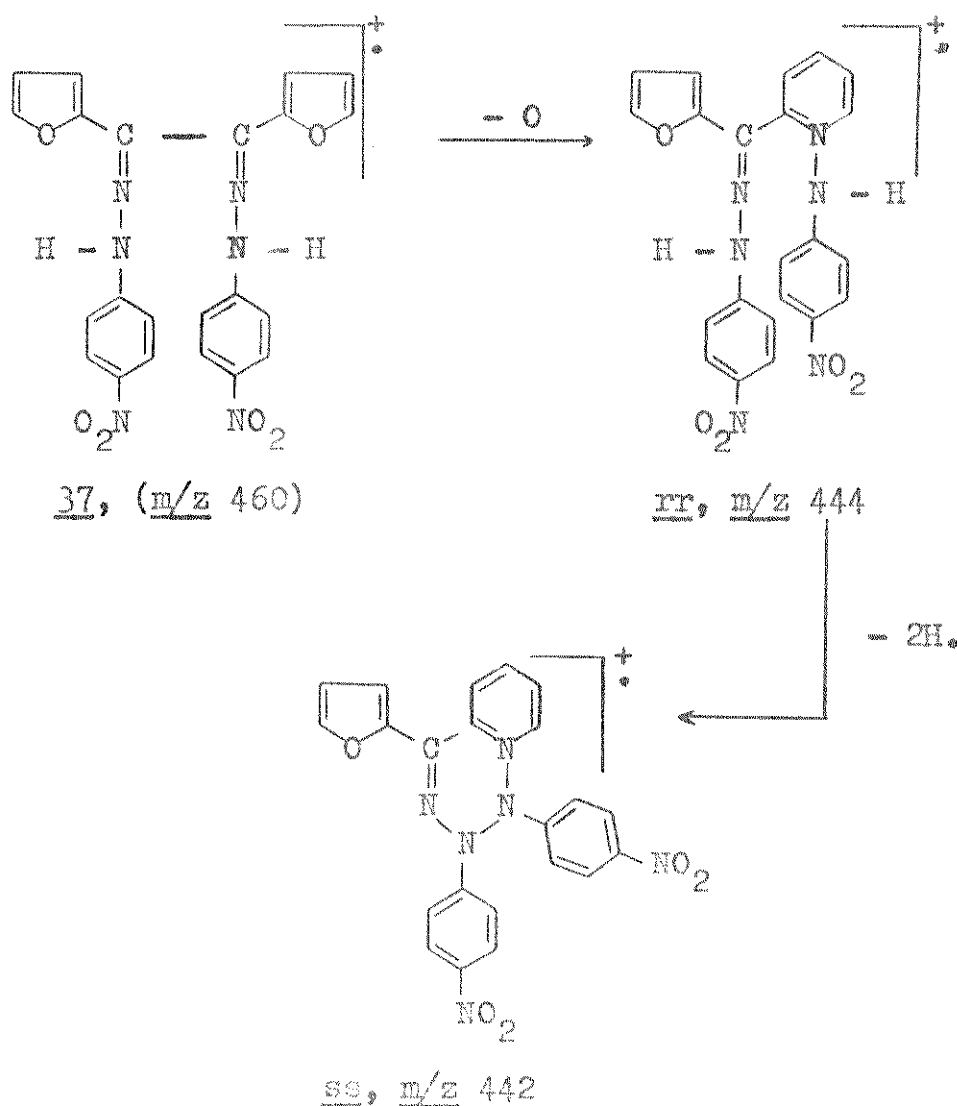


FIGURA 18 - Espectro na região do infravermelho do produto da Fração B.

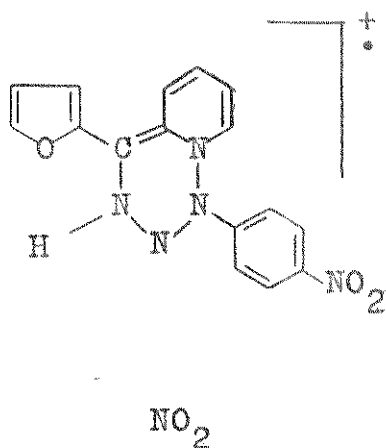
Uma nova reação de furoína (27) com cloridrato de p - ni - trofenilhidrazina(35), nas mesmas condições, forneceu uma mistura de compostos a qual foi denominada de Fração C. A análise desta fração por espectrometria de massa (ver e.m. Figura 19), mostra picos intensos em m/z 444, 443 e 442. O estudo dessa mistura não foi feito, mas podemos sugerir possíveis estruturas para os

picos em m/z 444 e 442, representadas por rr e ss. Possivelmente eles são formados a partir da fenilosazona (37), cujo íon molecular não aparece no e.m..

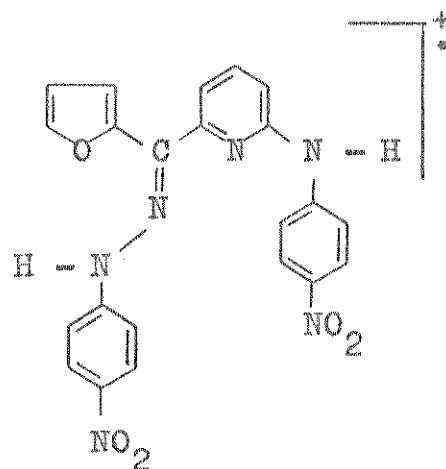


A perda de um átomo de oxigênio às vezes é observada em espectrometria de massa, mas não é muito comum. Outras estruturas possíveis para os compostos em m/z 444 e 442 podem ser representadas pelos íons tt, un, vv, ww, xx e yy. O espectro i.v. dos produtos componentes da Fração C (m/z 444 e 442) encontra-se na Figura 20. Os dados apresentados não permitem uma conclusão sobre o

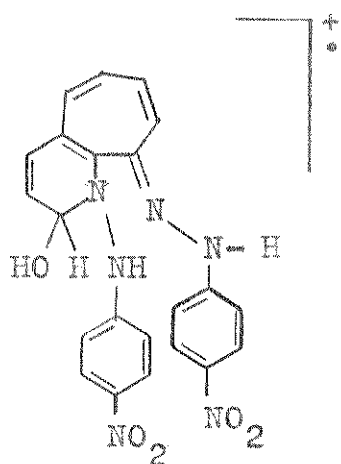
curso dessa reação. O composto desejado não foi obtido, porém os outros formados parecem ser interessantes. Provavelmente resultam de rearranjos ocorridos durante a reação.



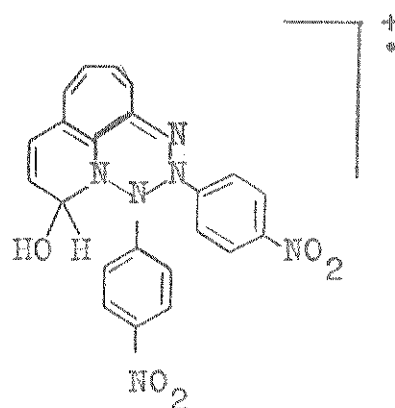
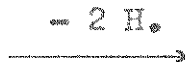
tt, m/z 444



uu, m/z 444



vv, m/z 444



ww, ($M - 2 \text{ H}$)

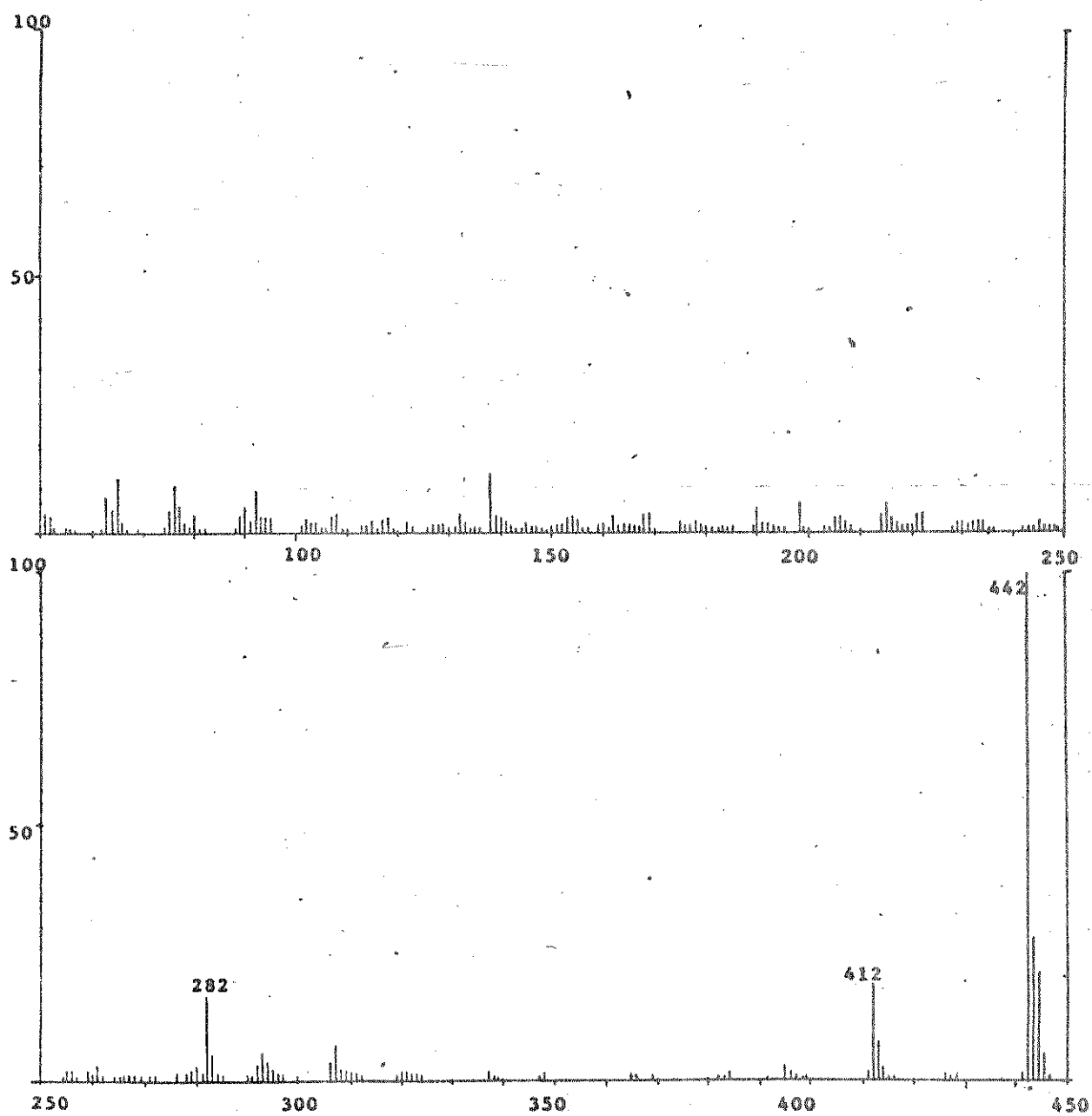


FIGURA 19 - E.M. da Fração C (m/z 442 e m/z 444).

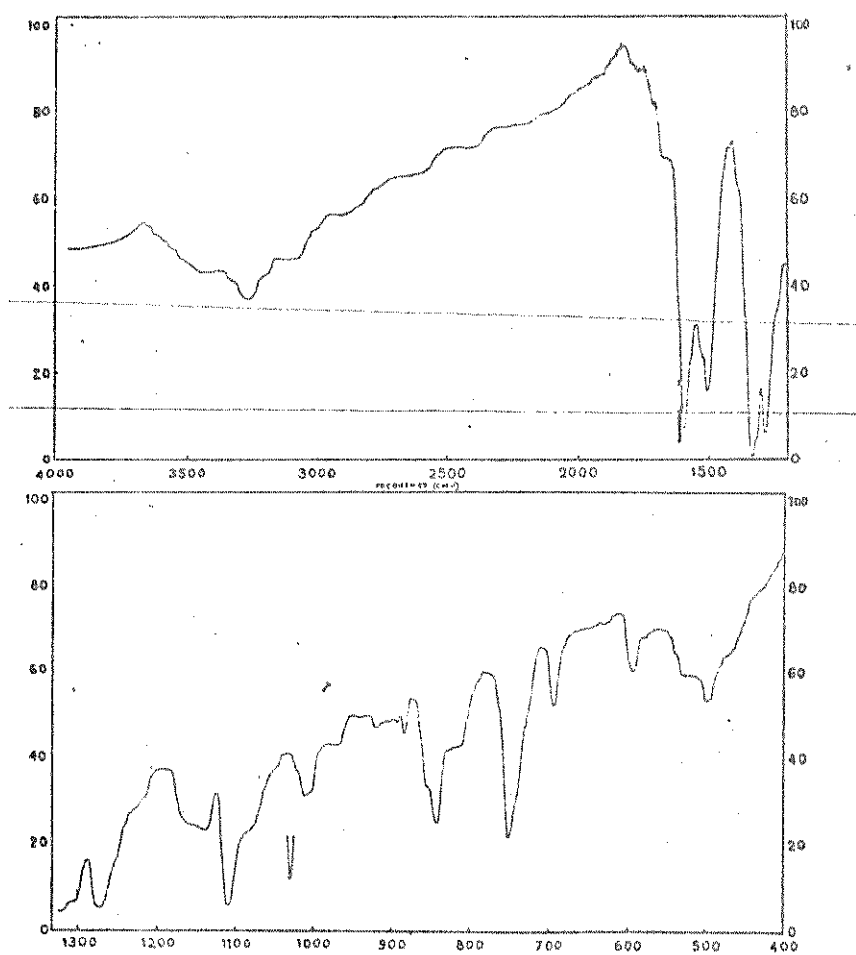
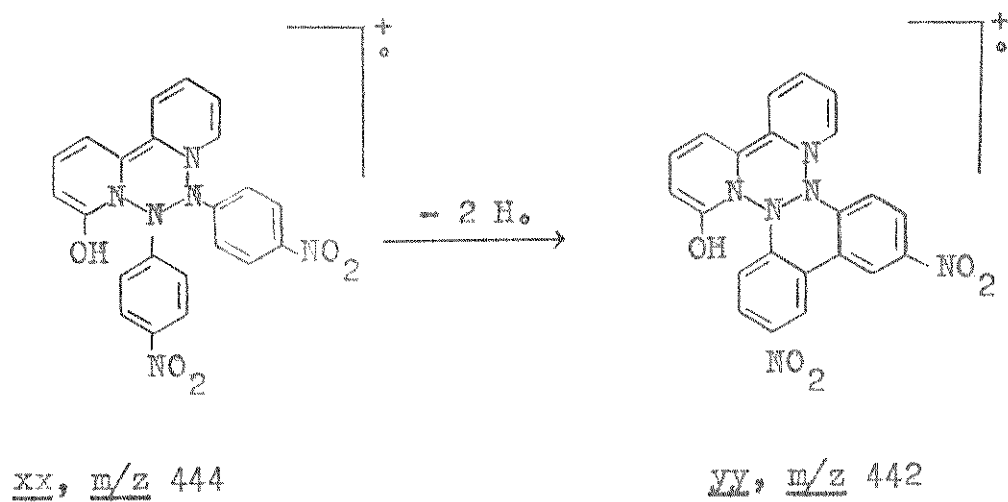
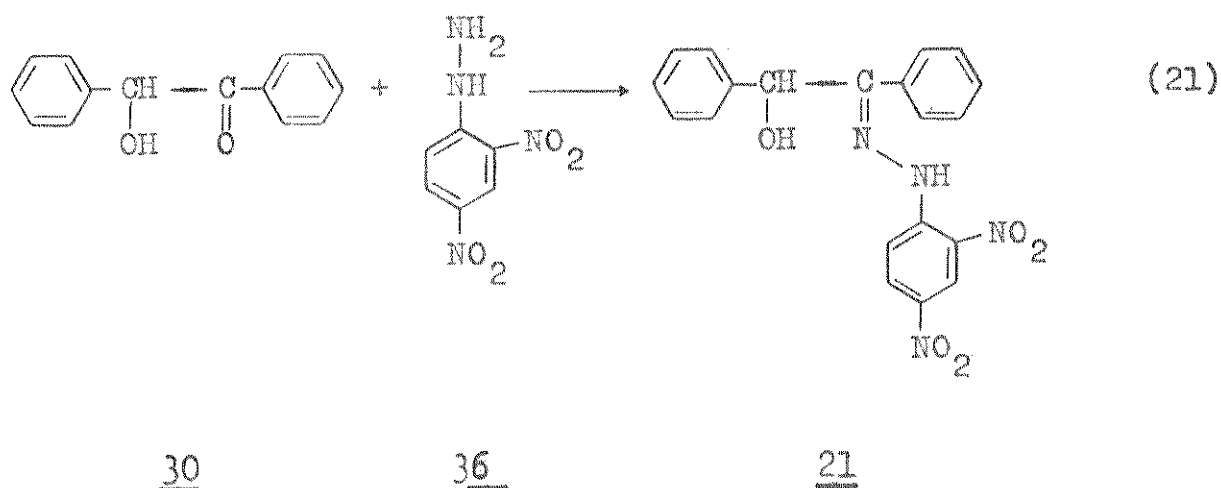


FIGURA 20 - Espectro na região do infravermelho dos compostos em m/z 444 e m/z 442

XV - PREPARAÇÃO DE 2,4 - DINITROFENILHIDRAZONA DE BENZOÍNA (21)



O composto 36 (0,238 g; 0,012 moles) foi dissolvido em 2 5 ml de metanol quente, acrescentando 1 ml de ácido clorídrico concentrado para facilitar a dissolução. A seguir a benzoína (0,25g; 0,0012 moles) foi adicionada, aquecendo a mistura até a ebulição. A reação foi deixada em repouso durante 3 dias na geladeira para cristalização. O produto se apresentou na forma de cristais laranja - avermelhados que foram recristalizados em metanol.

Rendimento : 112,3 mg (0,28 milimoles; 2,4%)

Ponto de Fusão : 243 - 244°C (lit.¹⁷ P.F. = 245°C)

$\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}^{19}$ (cm^{-1}) (Figura 21) : 3400(-OH); 3240(N - H); 3100(C - H) ;
1640(Ar - CO); 1450(Ph-tri subst.) ;
1520, 1360(C - NO₂); 750(C-N-O)

e.m. (Figura 29, Result. e Disc.; Tabela VIII, Apêndice 2): m/z 392 (M.⁺).

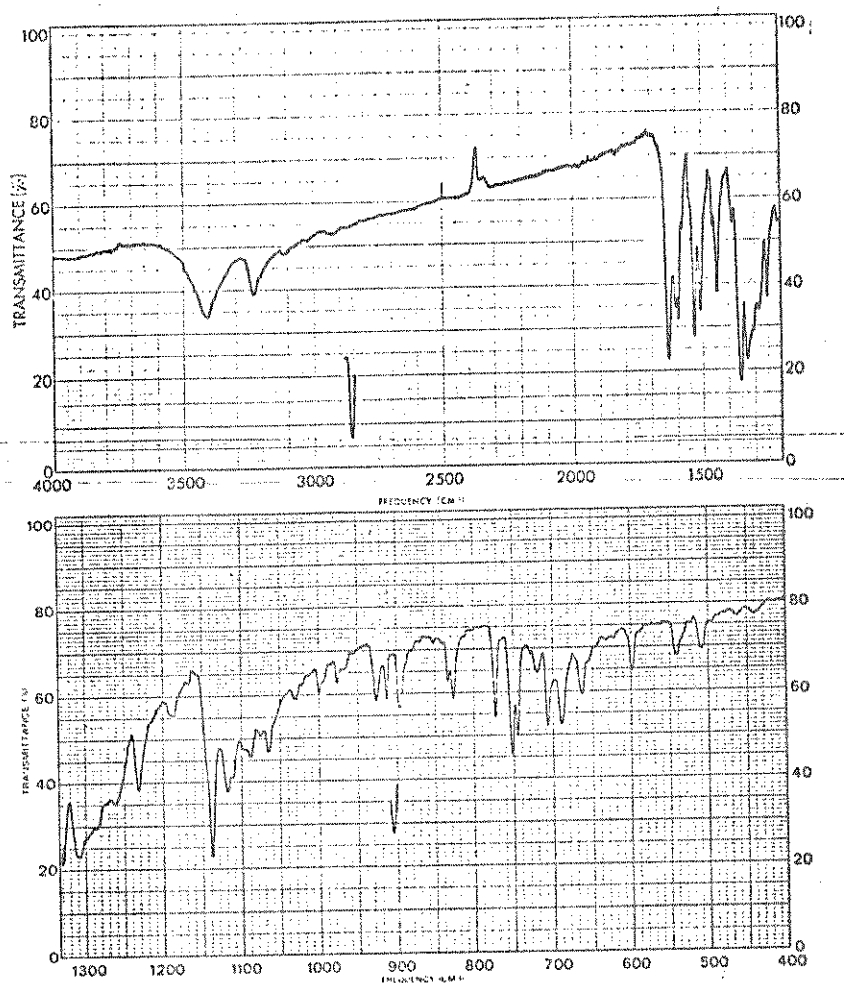
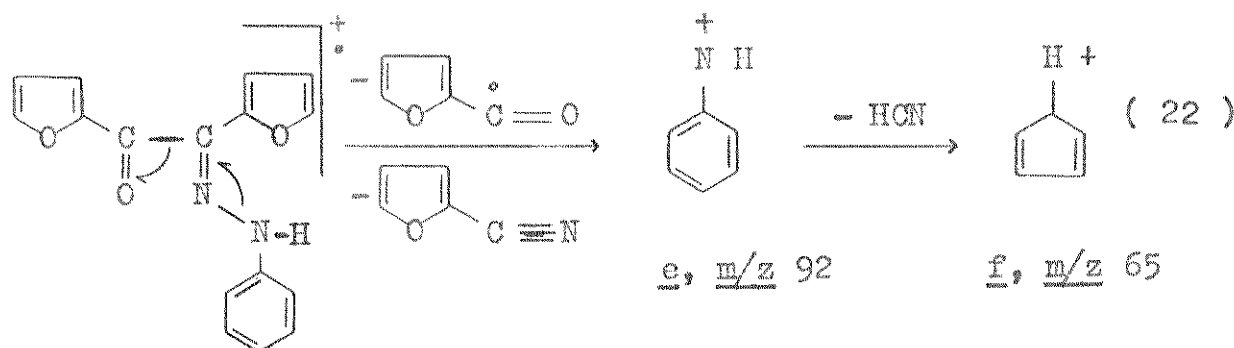


FIGURA 21 - Espectro na região do infravermelho de 2,4 - dinitrofenilhidrazona de benzoína (21).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Já é conhecido o fato de que as fenilhidrazonas fragmentam-se sob impacto eletrônico, principalmente por clivagem da ligação N - N⁵. O espectro de massa da fenilhidrazona de furila (14, Figura 22), contém apenas dois picos que resultam da clivagem inicial da ligação N - N, e que correspondem a m/z 92 (41,6%) e m/z 65 (29,9%), íons e e f respectivamente, cuja formação pode ser representada pela equação 22 *.



14, M⁺, m/z 280

Comparando o e.m. da fenilhidrazona de furila (14, Figura 22), com o espectro da tosilhidrazona correspondente (10, Figura 2), verifica-se que existem algumas semelhanças e algumas di-

* NOTA : Todas as estruturas aqui apresentadas para os íons separados no espectrômetro de massa são especulações feitas com o objetivo de facilitar a visualização do processo de fragmentação. Uma estrutura exata para esses íons, só poderia ser proposta fazendo-se um estudo dos íons metaestáveis.

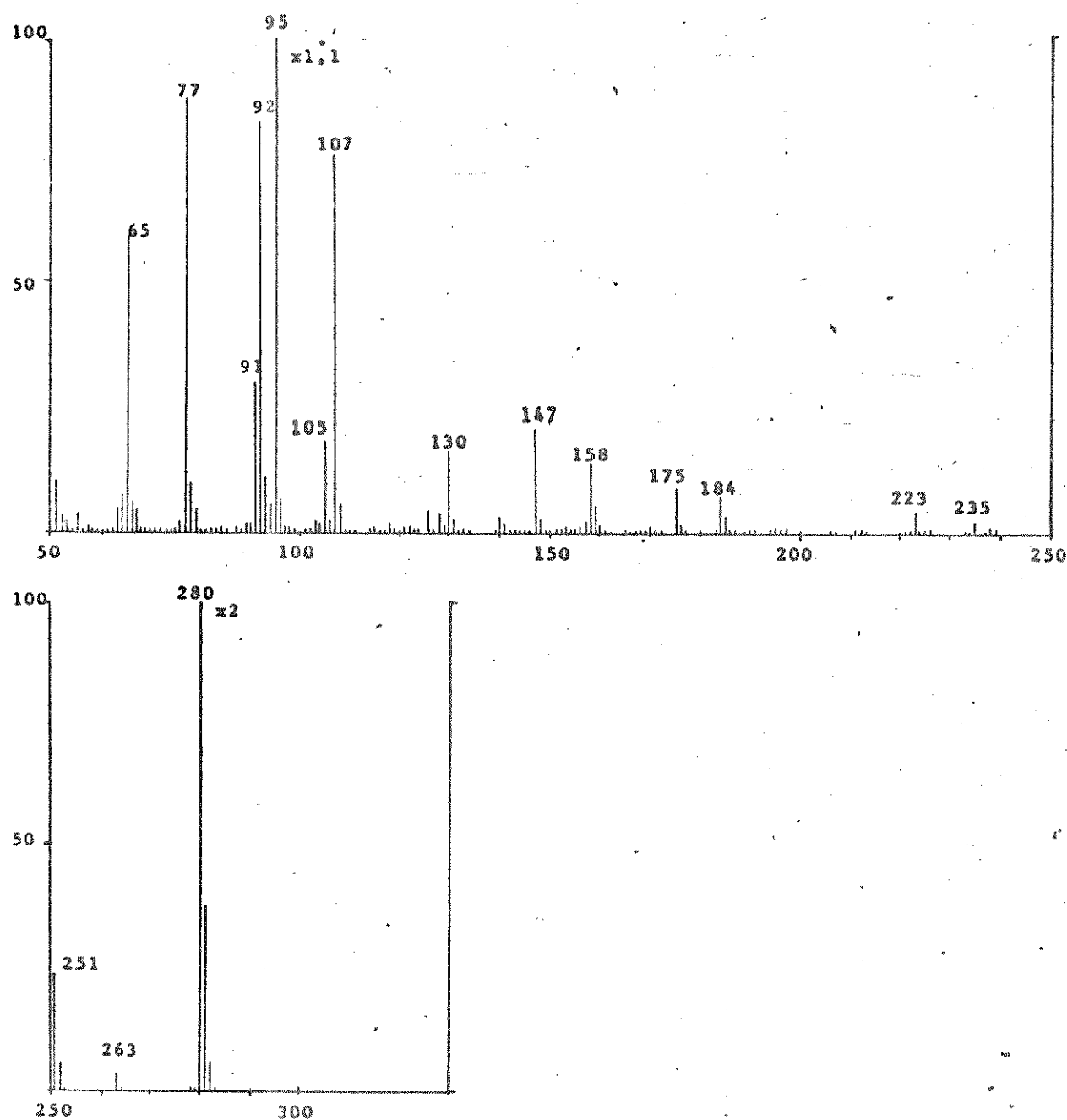
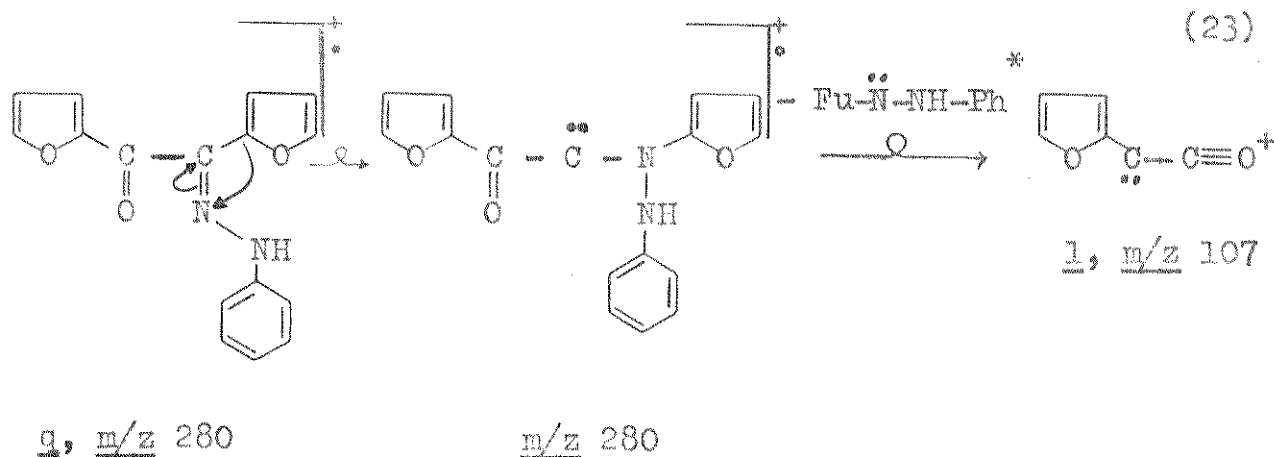


FIGURA 22 - E.M. da fenilhidrazona de furila (14) (70 eV) .
 A escala vertical representa a abundância relativa de 0 a 50%. Para obter a intensidade de m/z 280 deve-se multiplicar por um fator de 2, e para obter m/z 95 de ve-se multiplicar por um fator de 1,1.

ferências no comportamento dos dois compostos. No caso da fenilhidrazona 14, o íon molecular é o pico base do espectro (m/z 280); no caso da tosilhidrazona 10, este não aparece no e.m.. Isto indica que sob impacto eletrônico o composto 14 é realmente muito mais estável do que o composto 10.

No espectro de massa da tosilhidrazona 10, o fragmento de massa maior em m/z 203, formado pela perda do grupo toсила, apresenta uma intensidade baixa ($< 1\%$). Este íon fragmenta-se através de perdas sucessivas de N_2 e de furila dando os íons em m/z 175 e m/z 107 respectivamente (Esquema 9). Este último por sua vez, corresponde ao pico base do espectro do composto 10. No e.m. da fenilhidrazona de furila (14) também se observa um pico intenso em m/z 107. Este íon, assim como no caso da tosilhidrazona de furila (10), pode se originar do íon em m/z 175 pela perda de um anel furano como mostrado pelo Esquema 10. Neste caso o íon em m/z 175 forma-se diretamente a partir do íon molecular, e supõe-se que esta fragmentação seja facilitada pela tautomeria prototrópica do íon molecular, originando o íon g (Esquema 10). Outra possibilidade é que o íon molecular formado, íon q, sofra rearranjo pela migração de um grupo furila ao átomo de nitrogênio e a seguir forme o íon em m/z 107 por uma clivagem simples da ligação C - N, como mostrado na Equação 23.

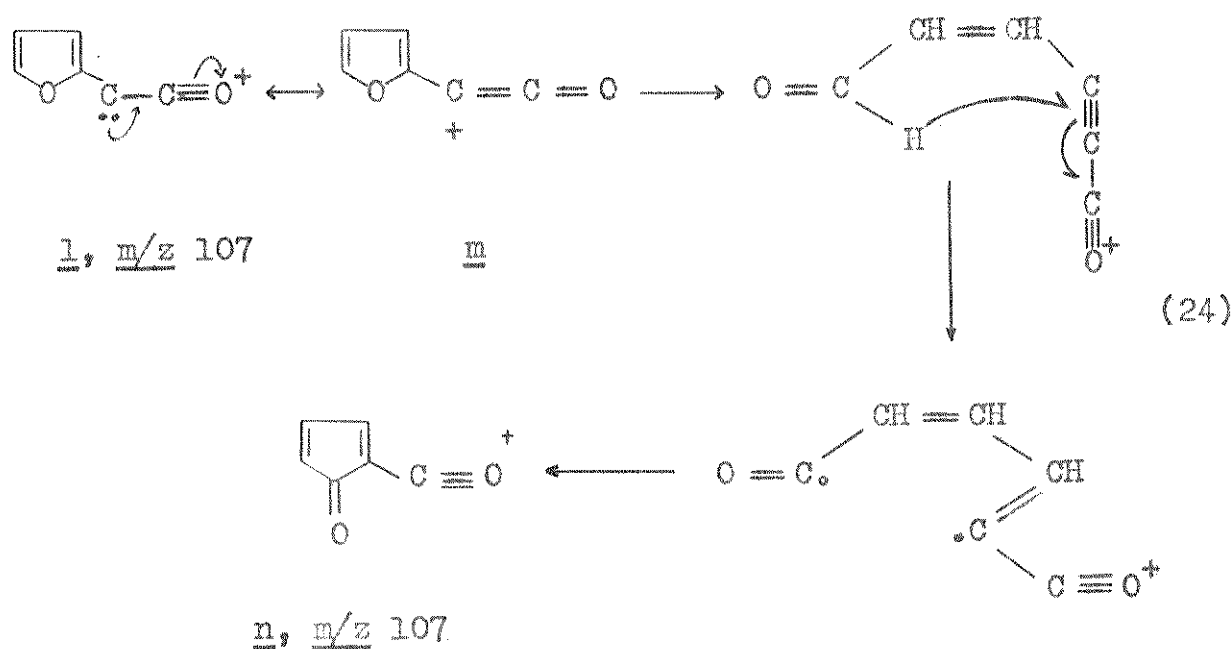


* ou $\text{Fu-N-N-Ph} + \text{H}_2$



ESQUEMA 10 - Fragmentação da fenilhidrazona de furila (14), íon g.

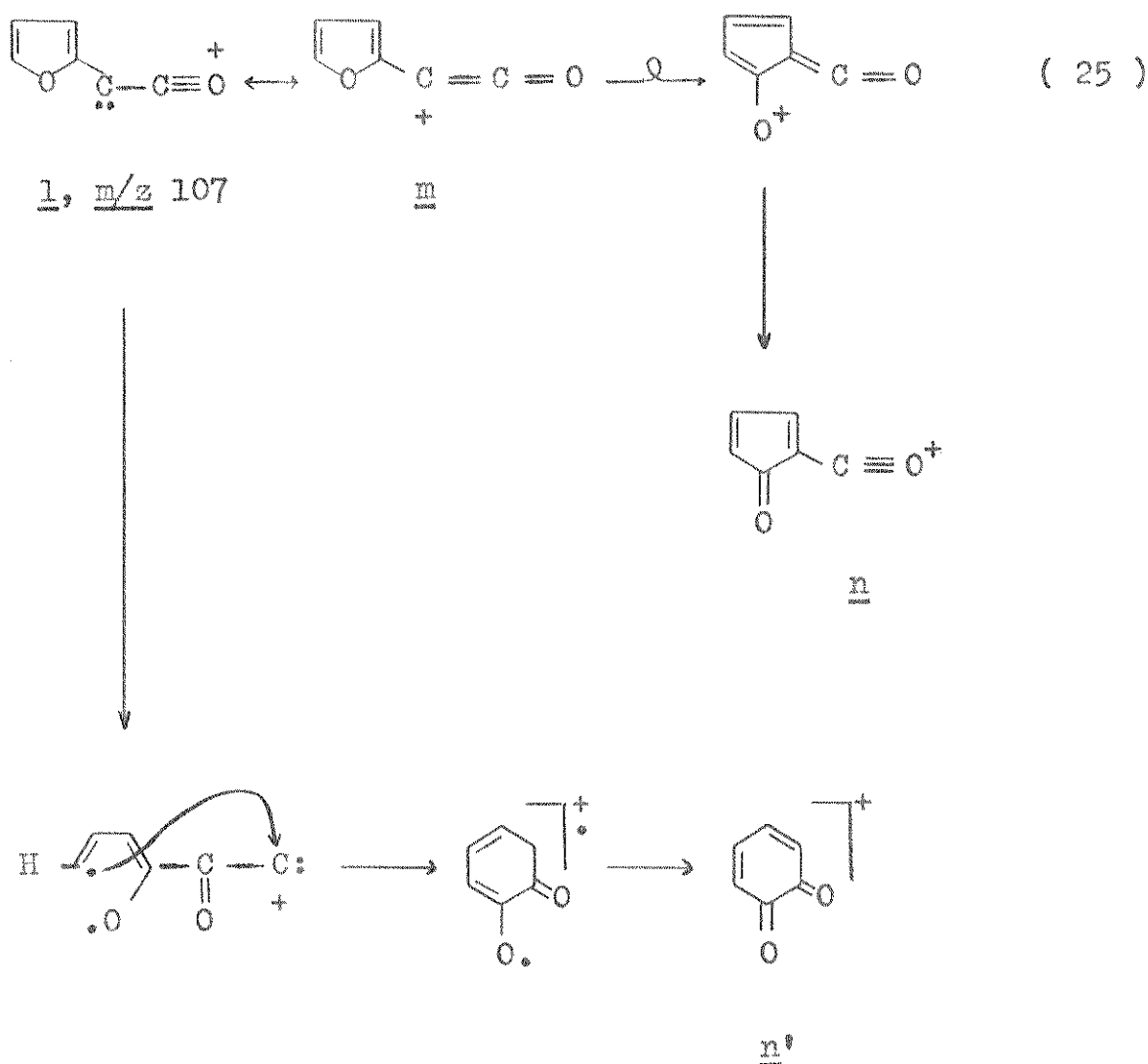
No seu trabalho, Kascheres¹¹ sugeriu que a grande estabilidade do íon em m/z 107, pode ser atribuída à formação do íon l, o qual por um rearranjo de Wolff, produz o íon m. A seguir, m sofre abertura do anel e se rearranja formando finalmente o íon n (Equação 24). Na Equação 25 apresenta-se outra alternativa para es



te tipo de rearranjo, a qual resultaria na formação do íon n e/ou n', ambos com estruturas estáveis.

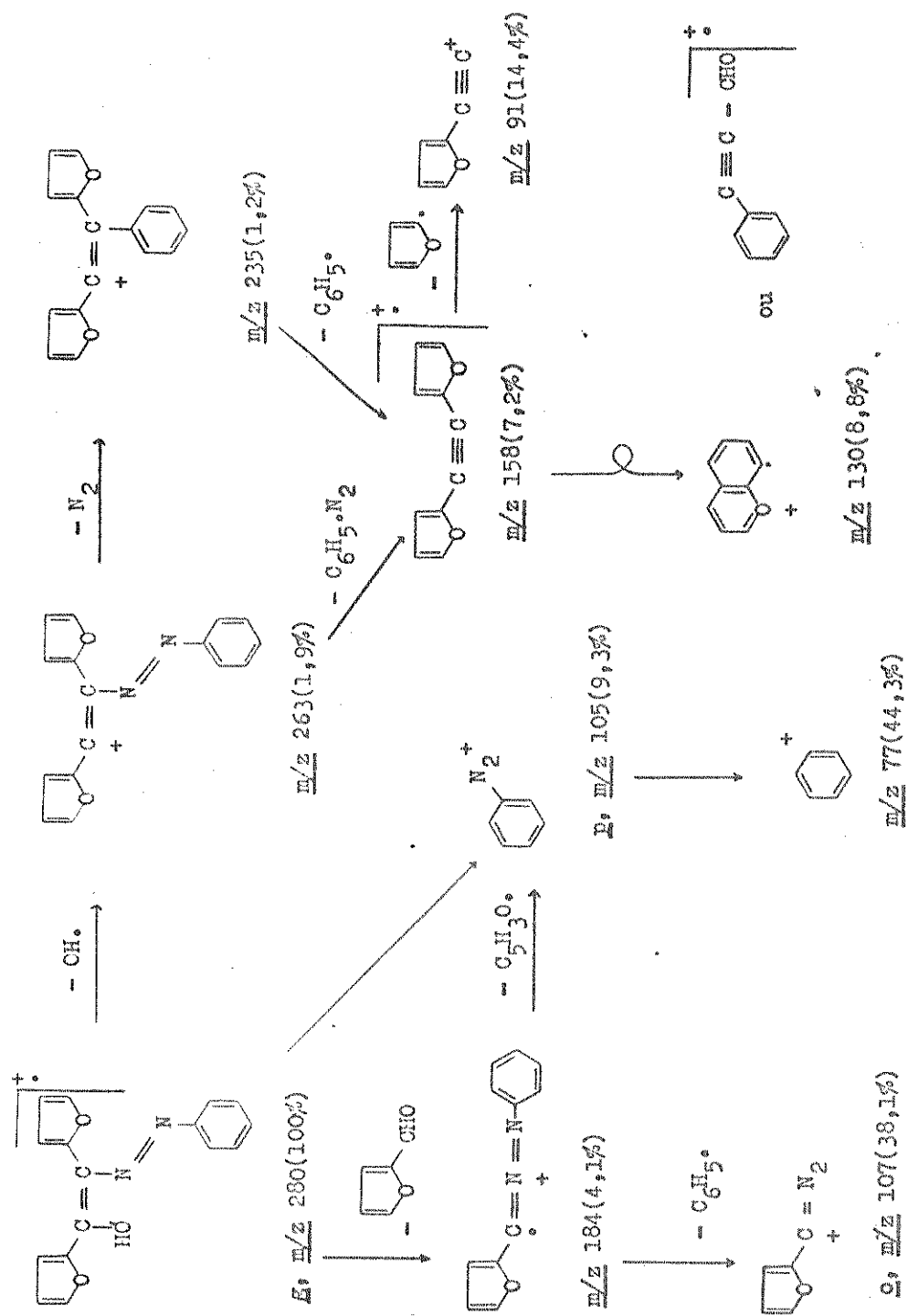
Existem algumas diferenças na fragmentação dos compostos 10 e 14. Uma delas seria a formação do íon em m/z 175, proveniente da fenilhidrazona de furila, pela clivagem do íon molecular, como mencionado anteriormente.

Por outro lado, o íon em m/z 175 da tosilhidrazona de furila (10), resulta, pelo menos em parte, da perda do grupo arila, dando m/z 203, o qual em seguida perde uma molécula de nitrogênio formando m/z 175. O pico em m/z 203, não é observado no e.m. de 14. Outra diferença a ser notada entre a fragmentação dos compostos 10 e 14, seria no caso da tosilhidrazona de furila, onde os



caminhos mostrados no Esquema 9 correspondem à fragmentação principal; já para o composto 14 este caminho é apenas uma das possibilidades existentes.

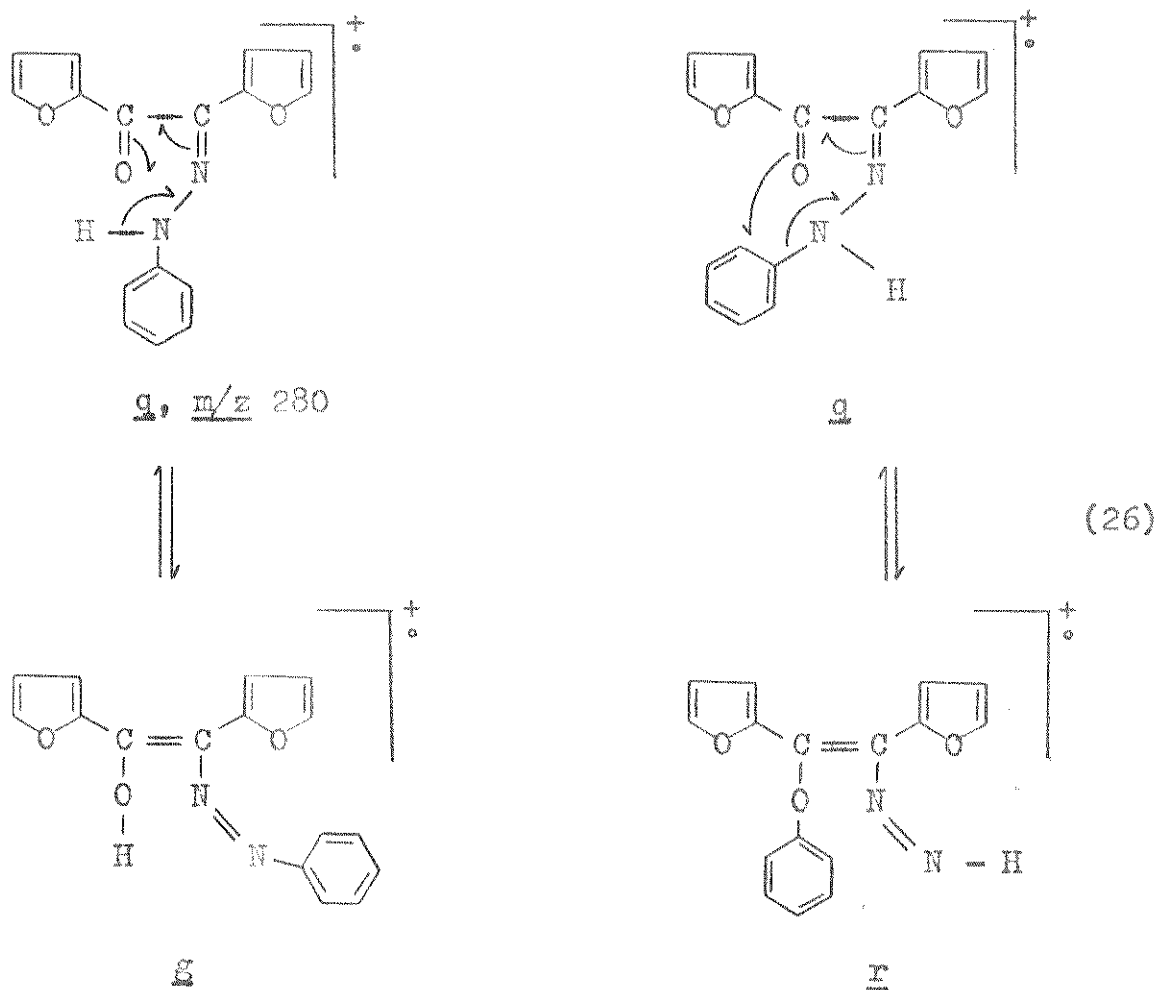
O íon g também pode explicar a formação dos íons em m/z 263 e m/z 184 no e.m. da fenilhidrazona de furila (Esquema 11). A saída de um radical hidroxila do íon g dará m/z 263, o qual pode perder $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ e N_2 numa única etapa, dando o íon em m/z 158; ou então pode eliminar N_2 dando o íon em m/z 235 que forma a seguir o íon em m/z 158 (Esquema 11). Por outro lado, o íon g pode perder uma molécula de furfural formando o íon em m/z 184, que pela eliminação de $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ dá um íon em m/z 107 (íon o) o qual possui



ESQUEMA 11 - Fragmentação do composto 14 a partir do íon g.

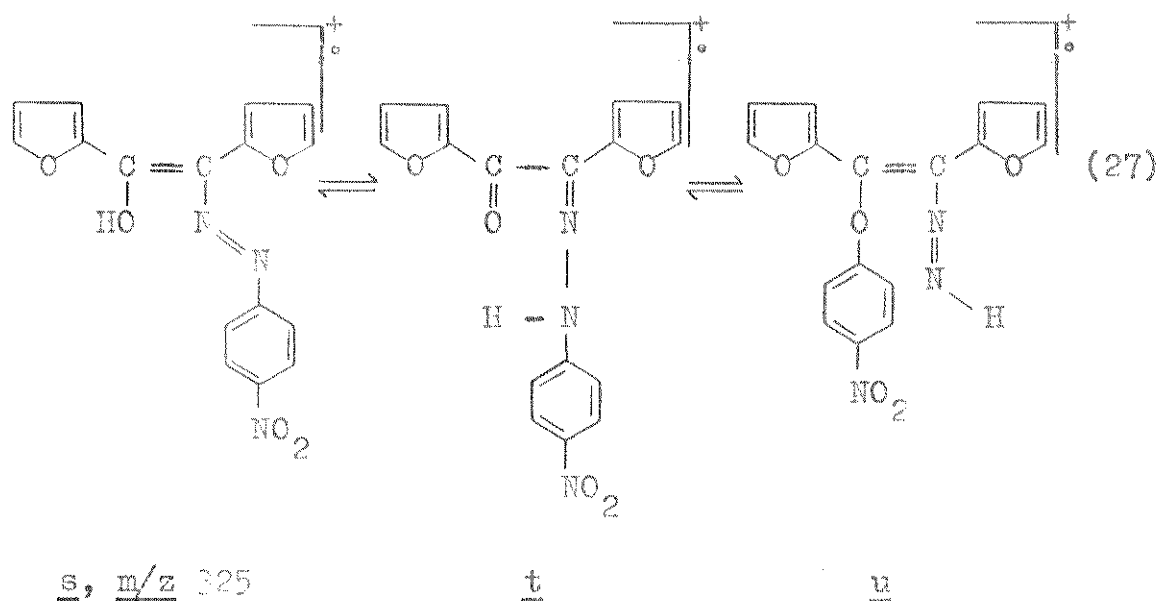
uma estrutura diferente daquelas propostas na discussão anterior. No caso do composto 14, é muito provável que m/z 107 seja uma mistura de íons com as estruturas propostas (l, m, n, n' e o). Outra alternativa para o íon em m/z 184 é a clivagem da ligação C-N com formação do íon p em m/z 105, que com eliminação subsequente de uma molécula de nitrogênio apresenta um pico intenso em m/z 77, como indicado no Esquema 11. Outra possibilidade para a formação do íon em m/z 105 será a partir da clivagem primária do íon molecular

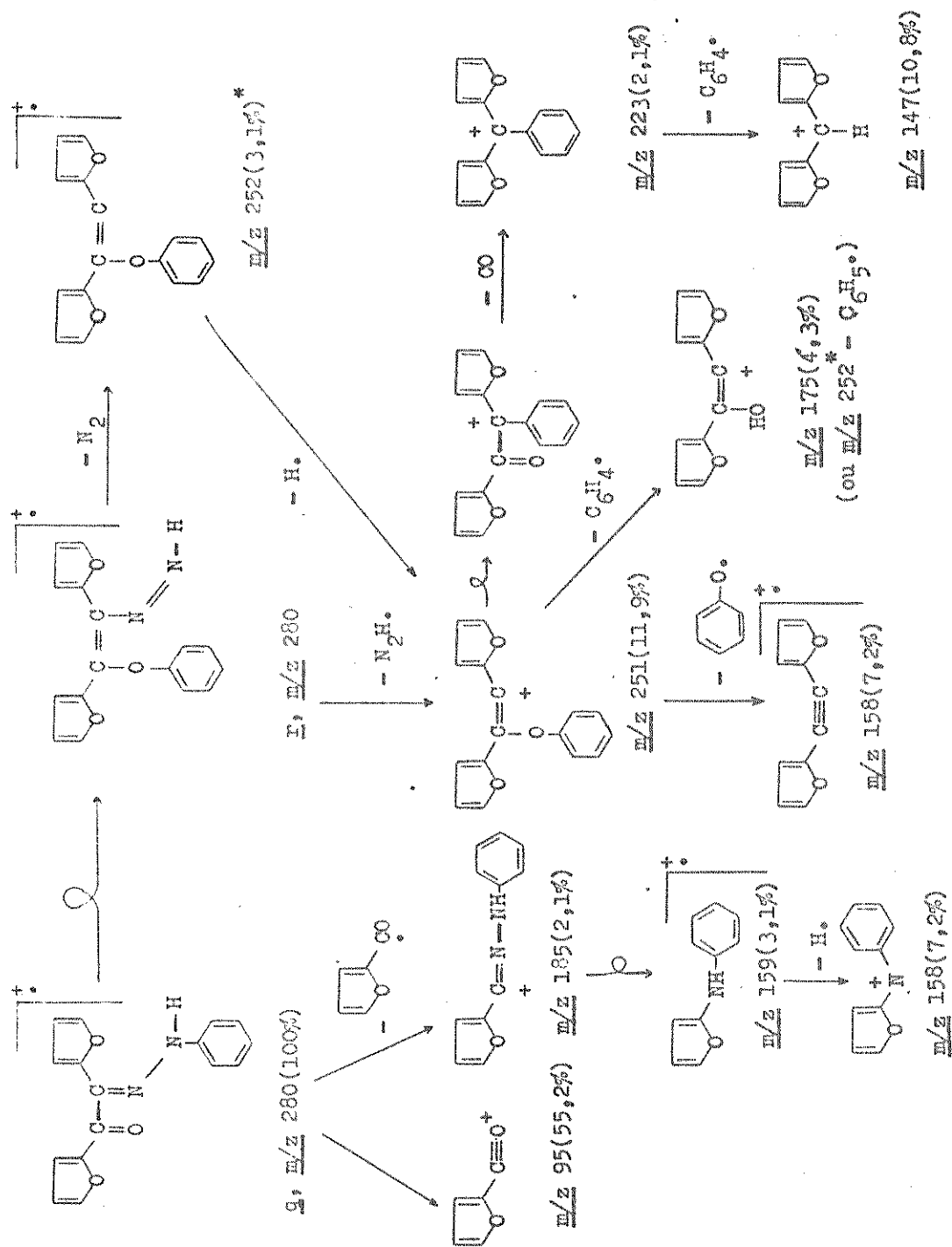
Na realidade, podemos imaginar outras estruturas para o íon molecular da fenilhidrazona de furila (14). Além da estrutura representada pelo íon g, o íon molecular pode ter as estruturas q ou r. Estas são interconvertíveis por um rearranjo prototrópico como indica a Equação 26. É provável que o íon molecular de 14



seja uma mistura desses três íons, sendo que o íon g justifica as fragmentações apresentadas nos Esquemas 10 e 11. O íon g é responsável pela clivagem mostrada na Equação 22. A formação dos íons em m/z 95 e m/z 135 também pode ser explicada pela clivagem simples da ligação $-\alpha$ da carbonila deste íon (ver Esquema 12). Todos os outros picos do espectro de massa do composto 14 (Figura 22), podem ser justificados pela fragmentação do íon r, como se apresenta no Esquema 12. Podemos observar ainda , que no caso de 14, o grupo carbonila na posição- α controla a fragmentação induzida pelo impacto eletrônico. Devido à presença desta carbonila, o íon molecular apresenta-se na forma de uma mistura dos íons g, g e r, cada um dos quais é responsável por diferentes caminhos de fragmentação.

O espectro de massa da p - nitrofenilhidrazona de furila (15, Figura 23) contém muitos picos em comum com o espectro de massa da fenilhidrazona de furila (14, Figura 22). Entre estes encontram-se os picos em m/z 184, 175, 147, 107 e 95. Podemos justificar a formação destes íons e dos outros observados na Figura 23, se considerarmos que o íon molecular também sofre rearranjos resultando numa mistura dos íons s, t e u como apresentado na Equação 27.





ESQUEMA 12 - Fragmentação do composto 14 a partir dos íons g e i.

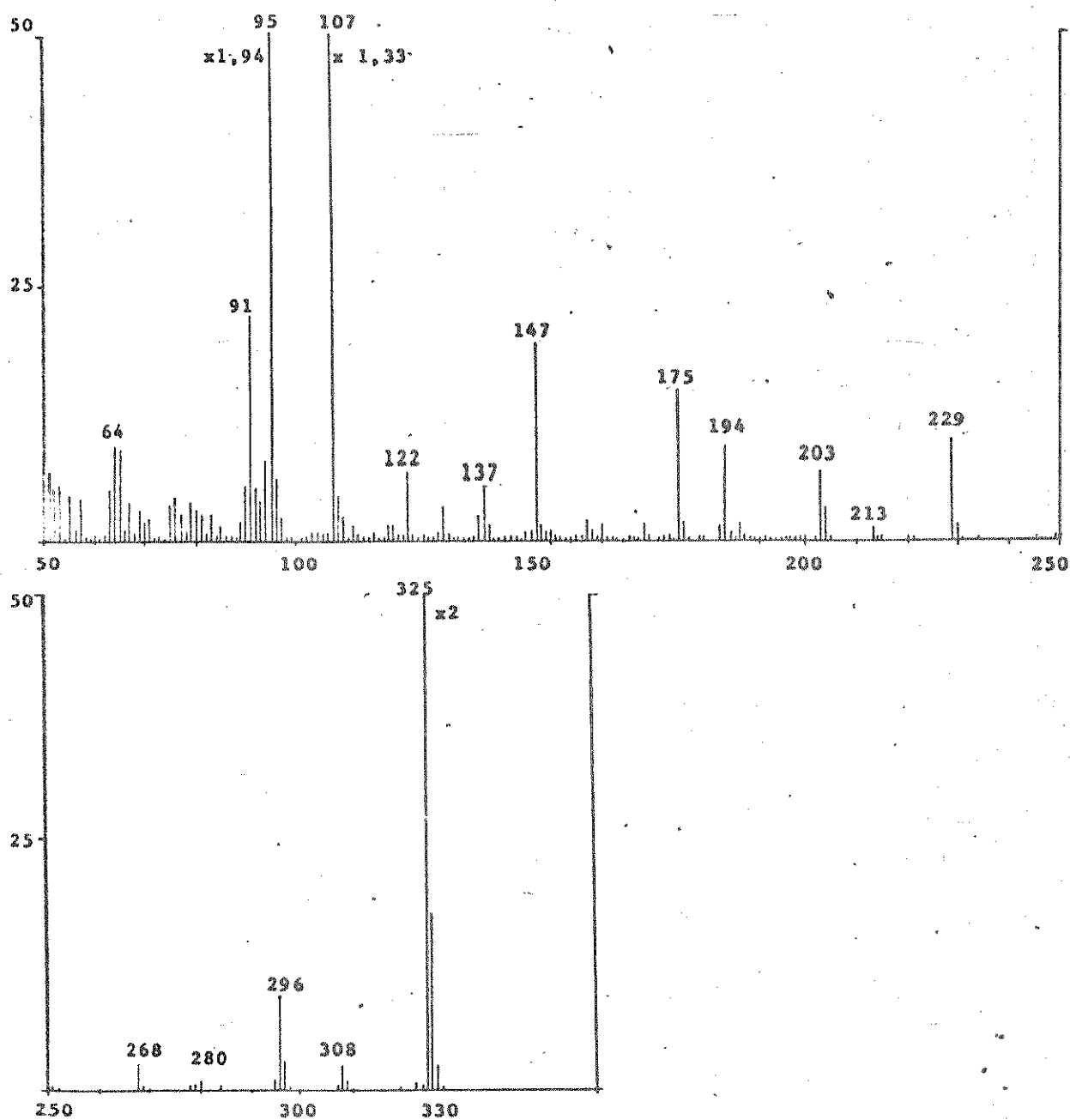
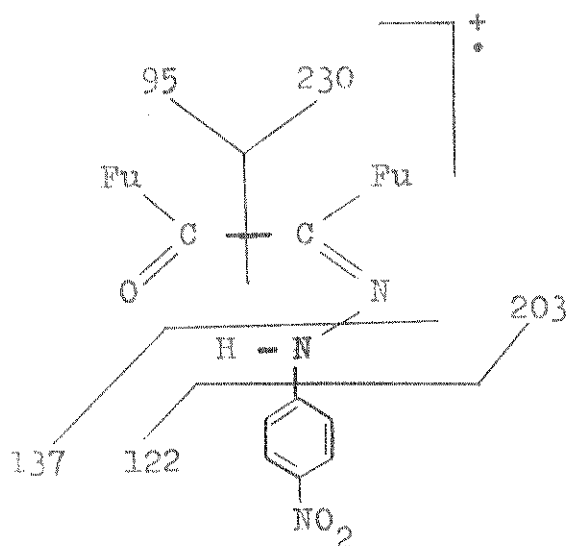


FIGURA 23 - E.M. da p - nitrofenilhidrazona de furila. (15)(70 eV).

A escala vertical representa a abundância relativa de 0 a 50%. As intensidades reais de m/z 325, 107 e 95, podem ser obtidas multiplicando-se pelos valores indicados no espectro.

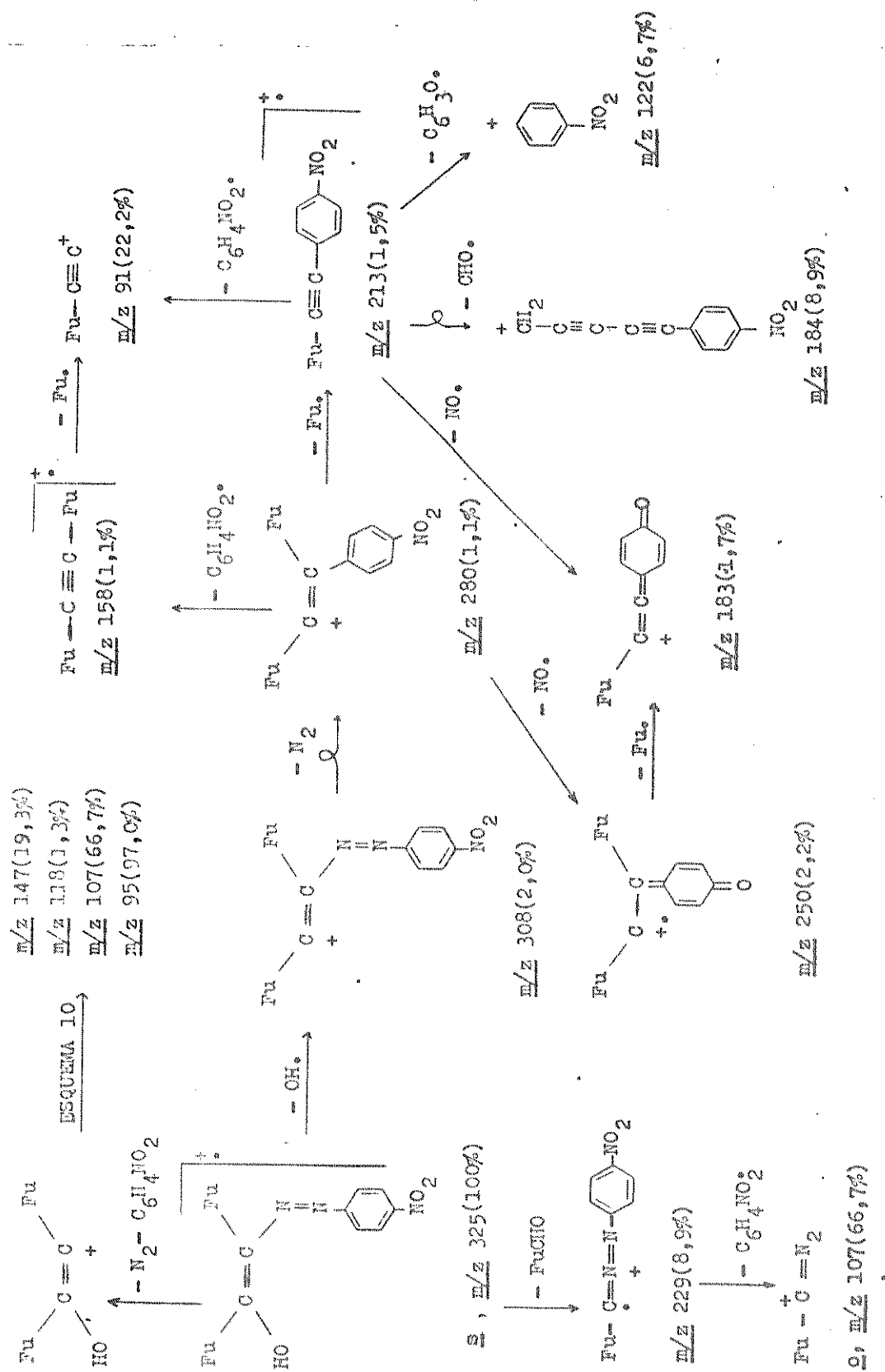
A clivagem da ligação C - N do íon s resulta na formação do íon em m/z 175, o qual sofre uma subsequente fragmentação, semelhante àquela mostrada no Esquema 10. O íon s, também pode-se fragmentar pela perda de um radical OH[•], dando o íon em m/z 308 ; ou por eliminação de uma molécula de furfural dando o íon em m/z 229 (Esquema 13)^{*}. Estas clivagens são análogas às observadas para a fenilhidrazona de furila (14) no Esquema 11. O íon m/z 308 provavelmente perde nitrogênio, e as fragmentações seguintes envolvem a saída do grupo furila, ou do grupo p - NFH, ou ainda do radical NO, como indicado no Esquema 13.

O íon molecular t, através de clivagens simples, dá os íons em m/z 230, 203, 137, 122 e 95 .



t, m/z 325

* A partir daqui usaremos a abreviação " Fu " para representar o anel furano.



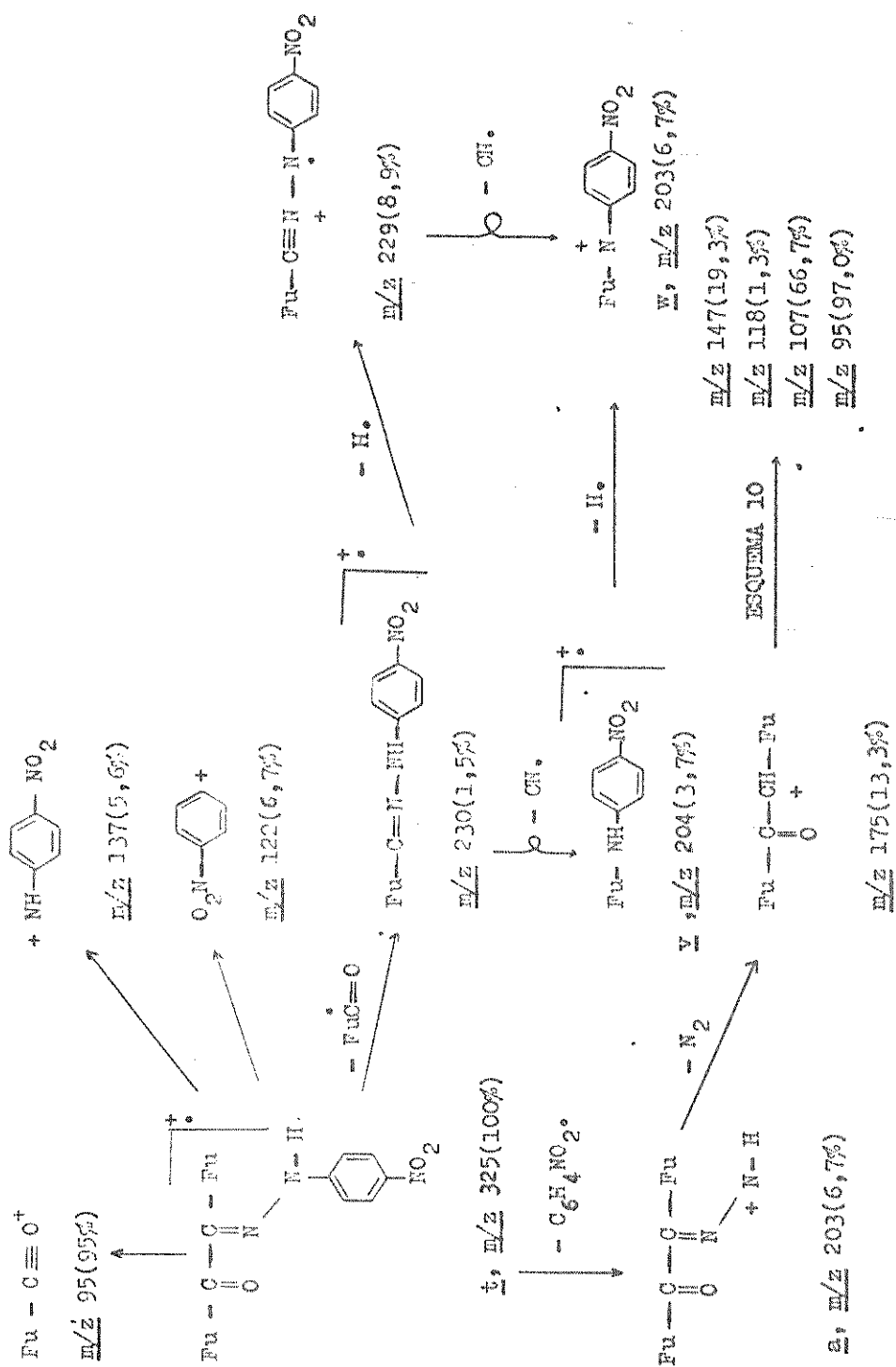
ECUPLA 13 - Fragmentação do composto 15, a partir do ion s.

O íon em m/z 203 é relativamente intenso (6,7%) neste espectro. Nota-se que no e.m. da tosilhidrazona de furila (10) reportado por Kascheres¹¹, a intensidade do íon a em m/z 203 é menor do que 1%, porém no espectro de massa da fenilhidrazona de furila (14) a presença desse íon não é observada. É provável portanto, que no caso do composto 15 a alta intensidade do íon em m/z 203 possa ser explicada pela formação de um outro íon de estrutura diferente, mas com a mesma massa. Além disso podemos notar, que a intensidade do íon em m/z 204 é mais do que 50% da intensidade do íon em m/z 203. Assim, não é possível que m/z 204, seja um pico isotópico de m/z 203, mas deve corresponder também a um fragmento. Estes dois íons podem resultar da perda do radical $\cdot C \equiv N$ de m/z 230 e m/z 229. Deste modo a estrutura de m/z 204 pode ser representada pelo íon v e a estrutura de m/z 203 pelo íon w (Esquema 14).

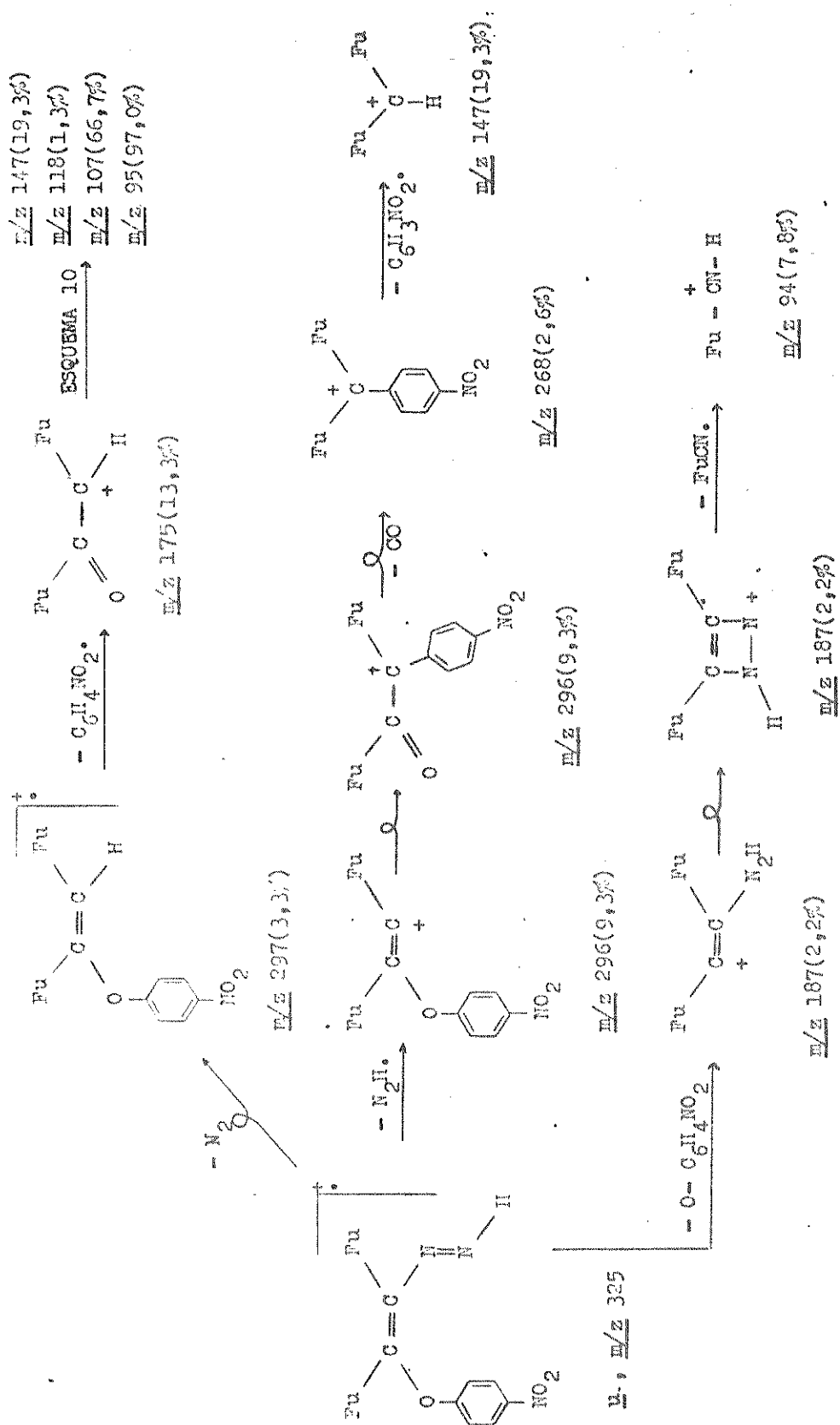
O íon u também se fragmenta de modo esperado. Assim as perdas de N_2 , N_2H . e de $\cdot O - C_6H_4 - NO_2$ dão os picos em m/z 297, 296 e 187 respectivamente como se pode verificar através do Esquema 15 .

Até aqui, vimos que as fragmentações da fenil e p - nitrofenilhidrazona de furila são muito semelhantes. Para verificar, se estas fragmentações são gerais para esta classe de compostos, decidiu-se preparar as p - nitrofenilhidrazonas de benzila (16) e de p - anisila (17), cujos espectros de massa são mostrados nas Figuras 24 e 25 respectivamente.

Os e.m. dos compostos 16 e 17, contém picos intensos para os íons moleculares e para os grupos arila - carbonila ($Ar = C=O^+$) correspondentes. Assim as fragmentações podem ser explicadas supondo que o íon molecular seja uma mistura dos íons mostrados na Equação 28. Comparando estes dois compostos (16 e 17) com a tosilhidrazona de benzila (9), é evidente que os e.m. das p - NPH são mais complexos do que o da tosilhidrazona correspondente. Assim, os caminhos mostrados no Esquema 16 são paralelos aos indi -



ESQUEMA 14 - Fragmentação do composto 15 a partir do íon t.



ESQUEMA 15 - Fragmentação do composto 15 a partir do íon u.

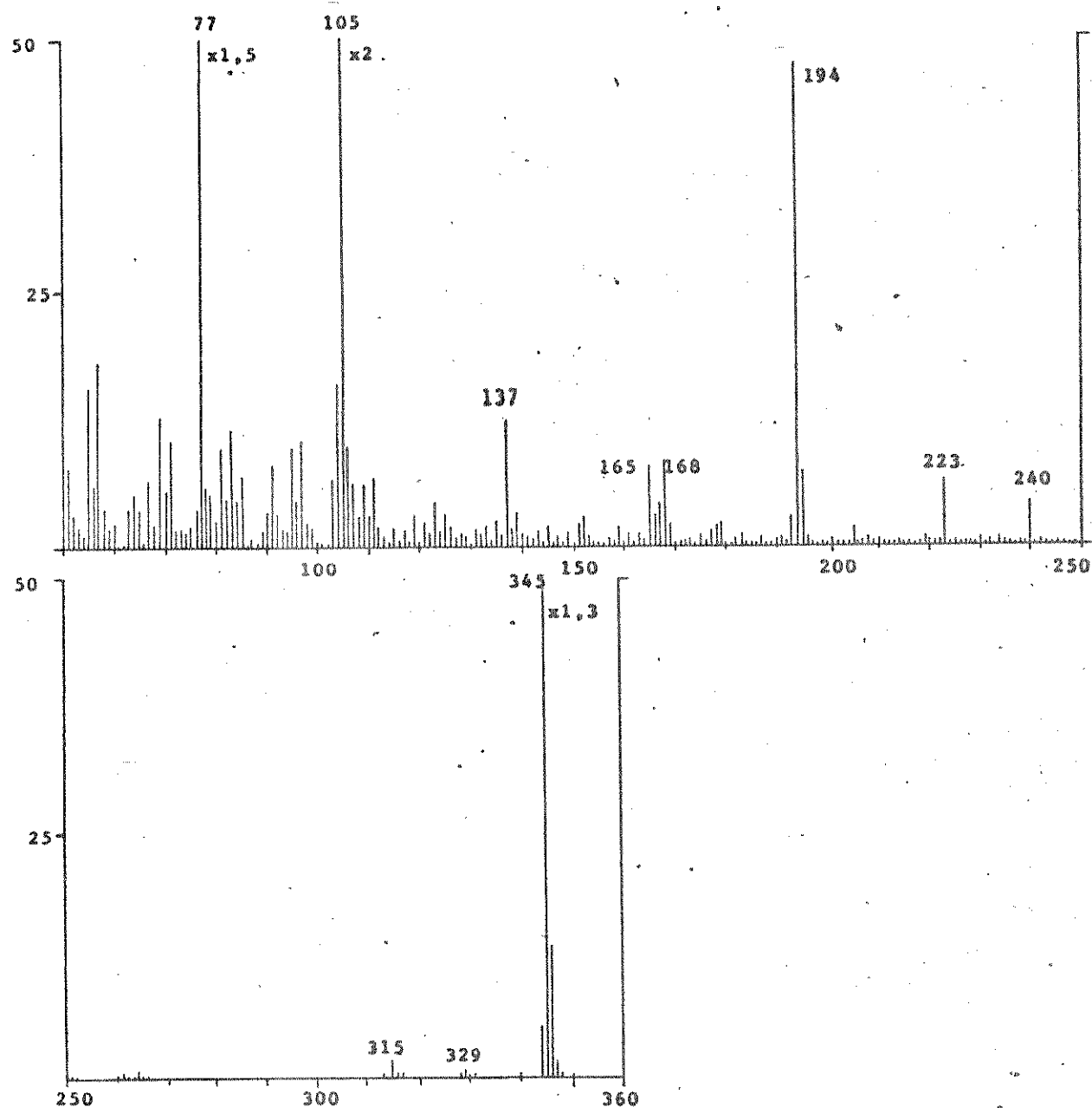


FIGURA 24 - E.M. da p - nitrofenilhidrazona de benzila (16)(70eV).
As intensidades dos picos m/z 345, 105 e 77 podem ser obtidas multiplicando a intensidade mostrada (50%) pe los fatores 1,3; 2 e 1,5 respectivamente.

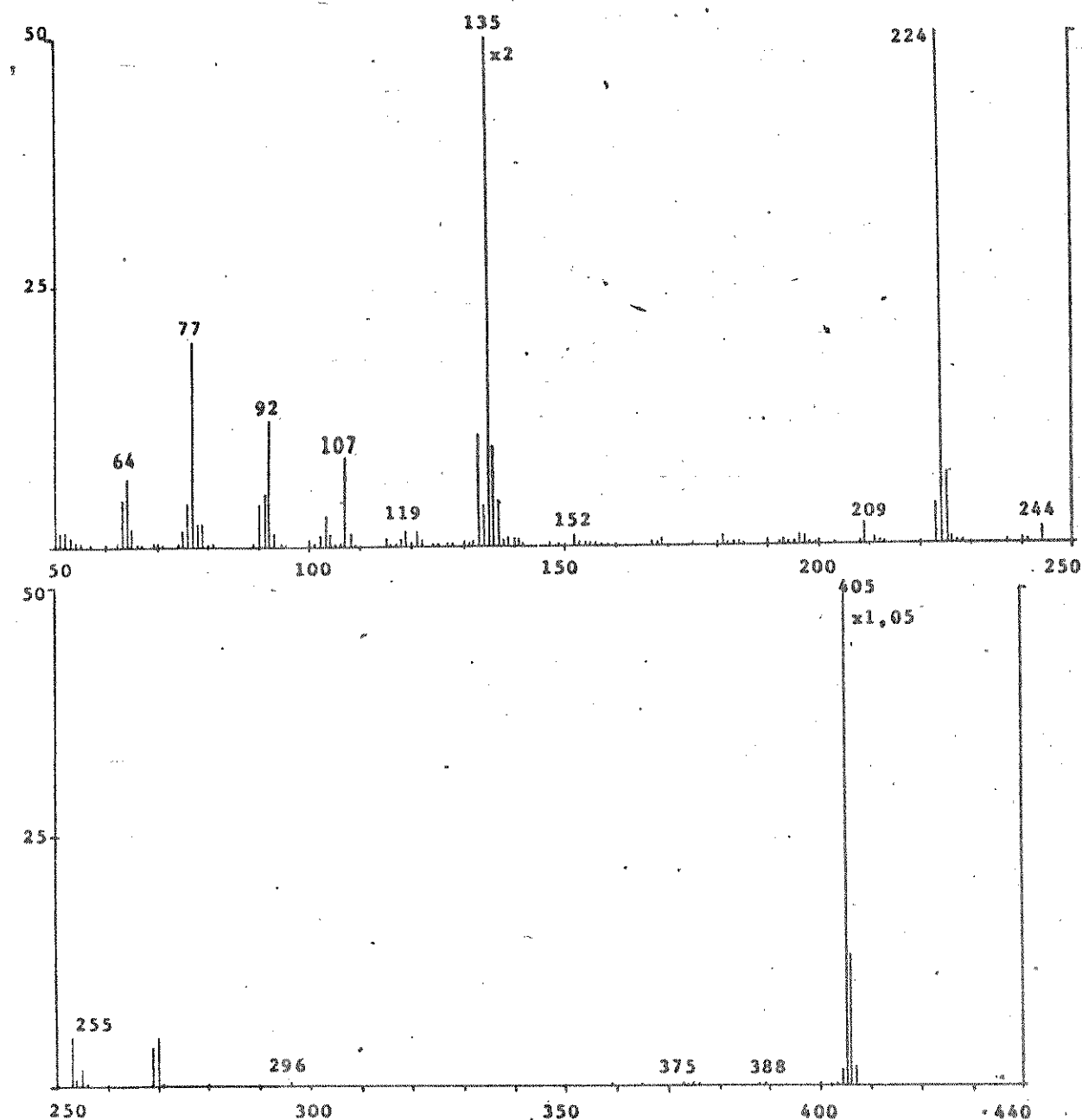
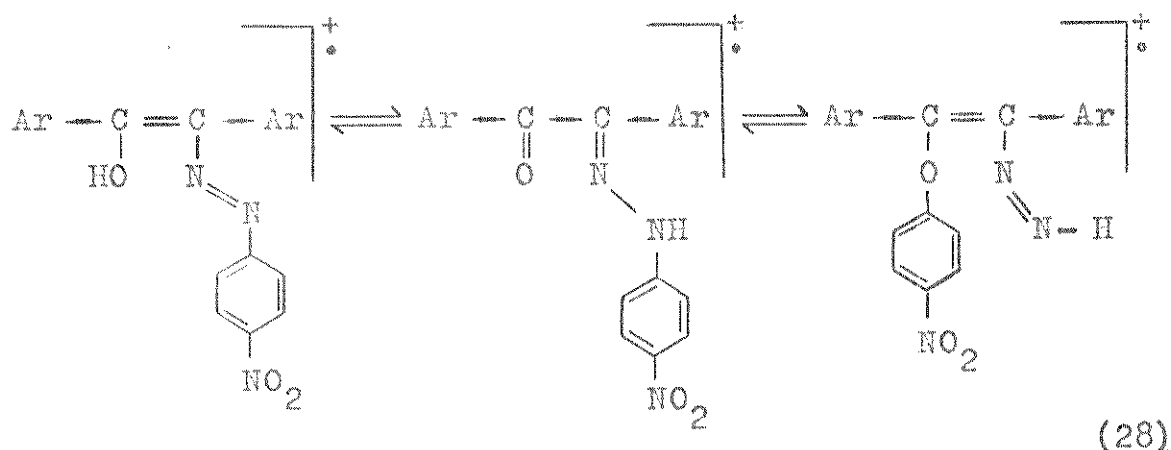


FIGURA 25 - E.M. da p - nitrofenilhidrazona de p - anisila (17) - (70 eV). As intensidades dos picos em m/z 405 e m/z 135 são obtidos multiplicando a intensidade mostrada (50%) pelos fatores 1,05 e 2 respectivamente.



16, x, m/z 345

16, y

16, z

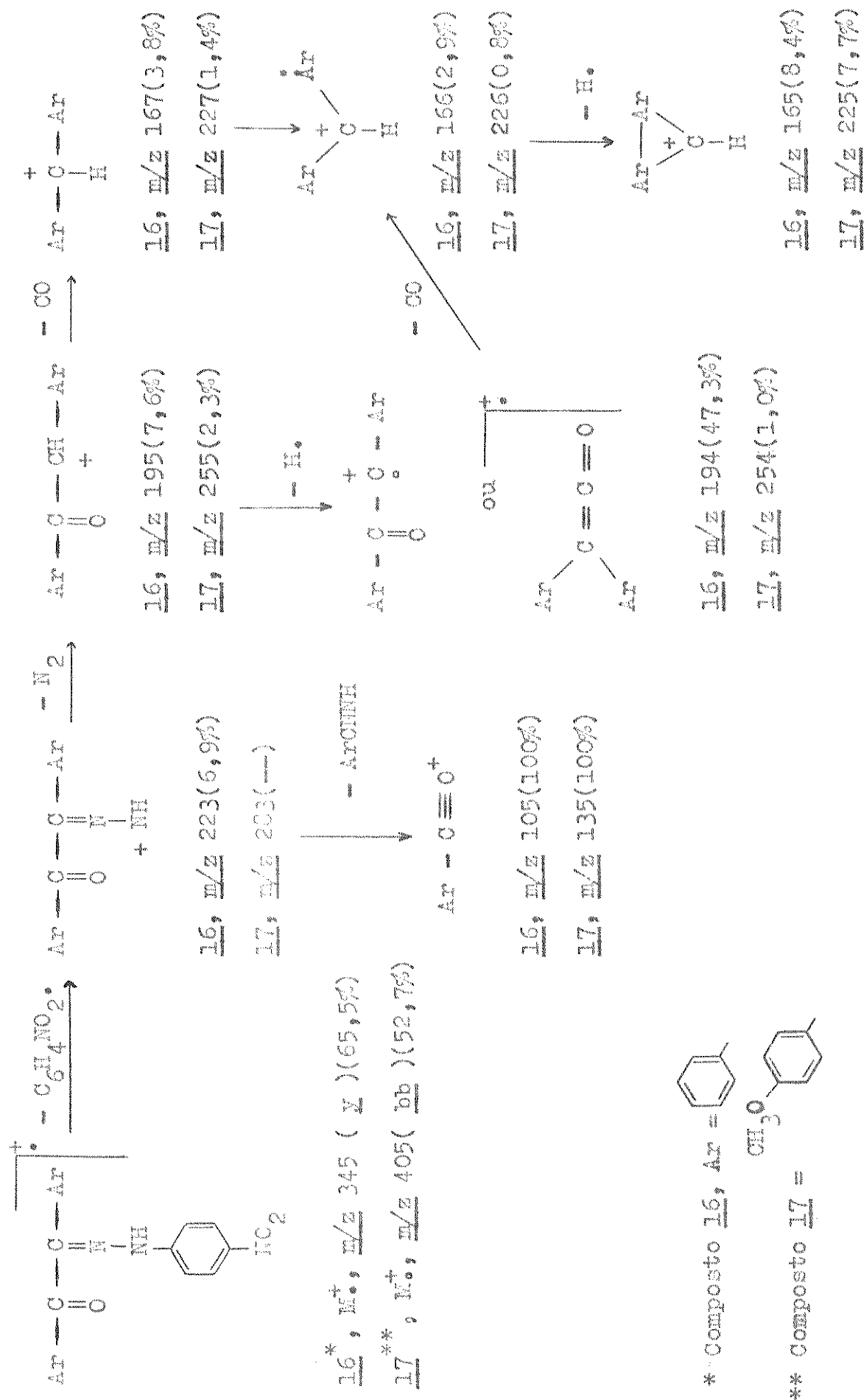
17, aa, m/z 405

17, bb

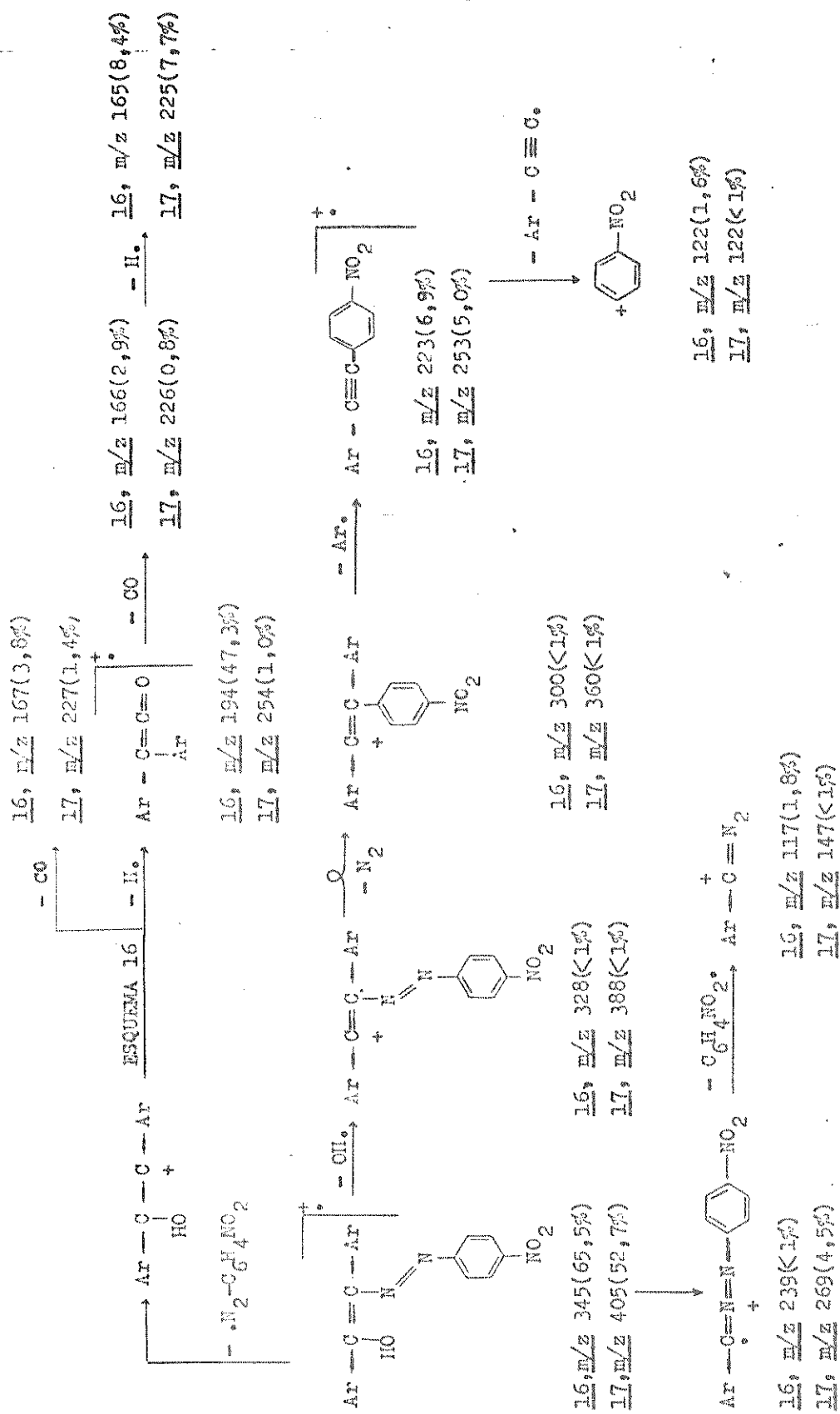
17, cc

cados no Esquema 8 para o composto 9, mas eles representam apenas uma parcela das fragmentações observadas. No caso do composto 17, a p - NH de p - anisila, os íon formados por aqueles caminhos mostrados são de intensidade muito baixa, indicando que o substituinte p - metoxi, influencia a fragmentação. Por exemplo, a perda de $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^+$ dá um pico em m/z 223 na p - NH de benzila, que é relativamente intenso. Já para o composto 17, o pico correspondente não é observado. Assim, parece que o íon em m/z 255 (do composto 17) provavelmente resulta da clivagem direta (ver Esquema 17) e não pelo caminho mostrado no Esquema 16. Além disso, o íon em m/z 223 no espectro de massa do composto 16 é muito mais intenso do que o mesmo íon no e.m. da tosilhidrazona de benzila (9)¹¹. Esta alta intensidade pode ser explicada, em parte, pela formação de um íon em m/z 223 com uma estrutura diferente como é sugerido no Esquema 17.

Na Figura 26 encontra-se o espectro de massa da 2,4 - dinitrofenilhidrazona de furila (18). Neste espectro são observados poucos picos com uma intensidade relativa acima de 10%. Os picos de maior intensidade incluem o íon molecular em m/z 370 (30,3%) ,

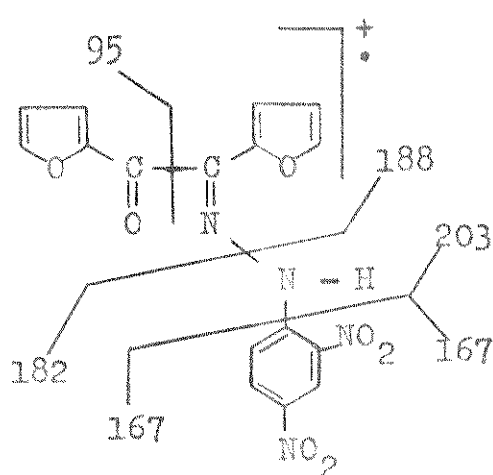


ESQUEMA 16 - Fragmentação do composto 16 a partir do íon Y e do composto 17 a partir do íon bb.

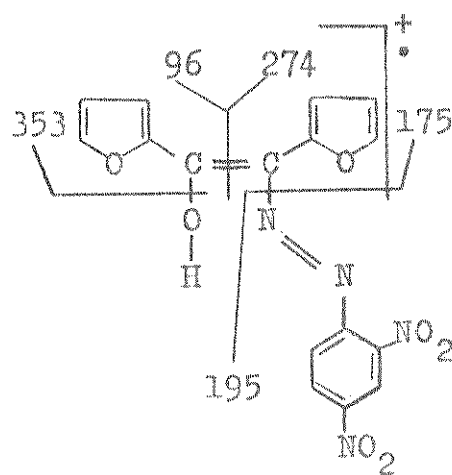


ESQUEMA 17 - Fragmentação do composto 16 a partir do íon z, e do composto 17 a partir do íon aa.

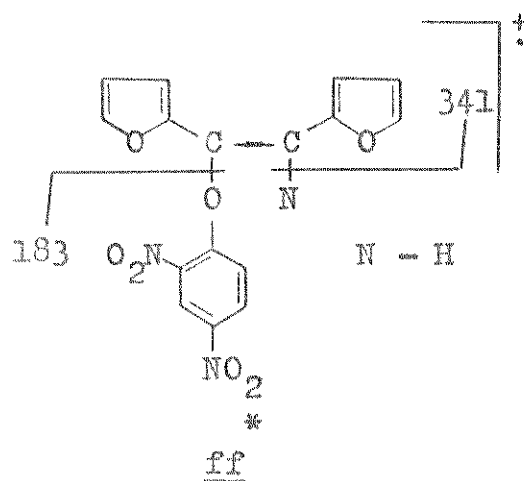
e os íons fragmentos em m/z 107 (15,0%) e m/z 95 (100%), que podem ser explicados pela mesma sequência de fragmentação mostrada no Esquema 10. Os outros picos contidos no espectro de massa, apesar de pequena intensidade, podem ser considerados importantes. Para justificar a formação destes pode-se considerar o íon molecular como uma mistura dos íons: dd, ee e ff, como já foi feito para as hidrazonas anteriores. Desta forma, a formação dos íons em m/z 353, 341, 274, 203, 195, 188, 183, 182, 175, 167, 96 e 95, pode ser explicada através de clivagens simples. Os picos restantes, podem ser explicados por caminhos análogos aos ilustrados



*
dd, m/z 370



*
ee



*
ff

* Íons referentes à 2,4 - dinitrofenilhidrazona de furila (18)

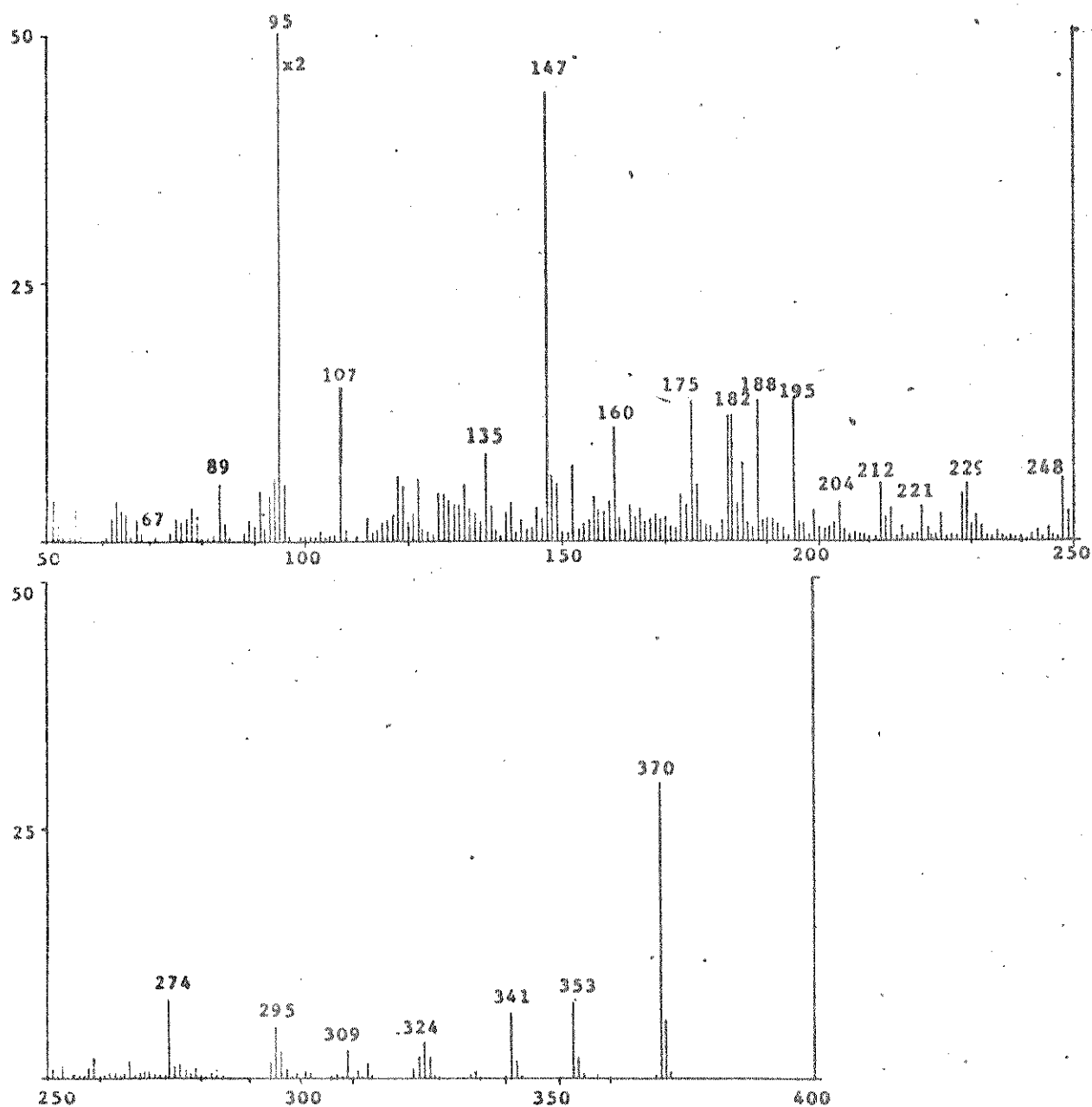


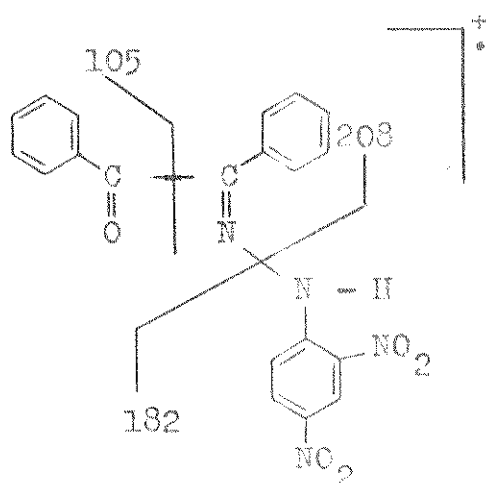
FIGURA 26 - E.M. da 2,4 - dinitrofenilhidrazona de furila (18) (70 eV). A intensidade mostrada (50%) para o pico em m/z 95 deve ser multiplicada por um fator de 2 para se obter o valor real. Entre os picos em m/z 110 e 357, as intensidades foram multiplicadas por um fator de 10.

nos Esquemas 11 e 12 para a fenilhidrazona de furila (14), e nos Esquemas 13, 14 e 15 para a p - nitrofenilhidrazona de furila (15).

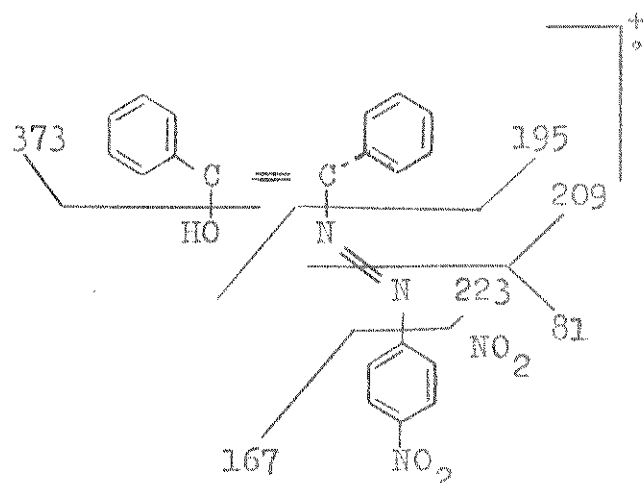
A semelhança entre os e.m. destes três compostos (14, 15 e 18), sugere que a estrutura do grupo imino, tem pouca influência sobre a fragmentação sendo que os picos de maior importância são devidos à fração furila da molécula. Os Esquemas 18 e 19 resumem as fragmentações da 2,4 - DNP de furila (18).

É interessante notar que no espectro de massa do composto 18 existe um pico em m/z 185 com um pico isotópico em m/z 185,5. Estes picos correspondem ao íon molecular com carga dupla. Os outros compostos também possuem picos de baixa intensidade, que correspondem a íons duplamente carregados. Provavelmente as cargas estão localizadas em anéis diferentes.

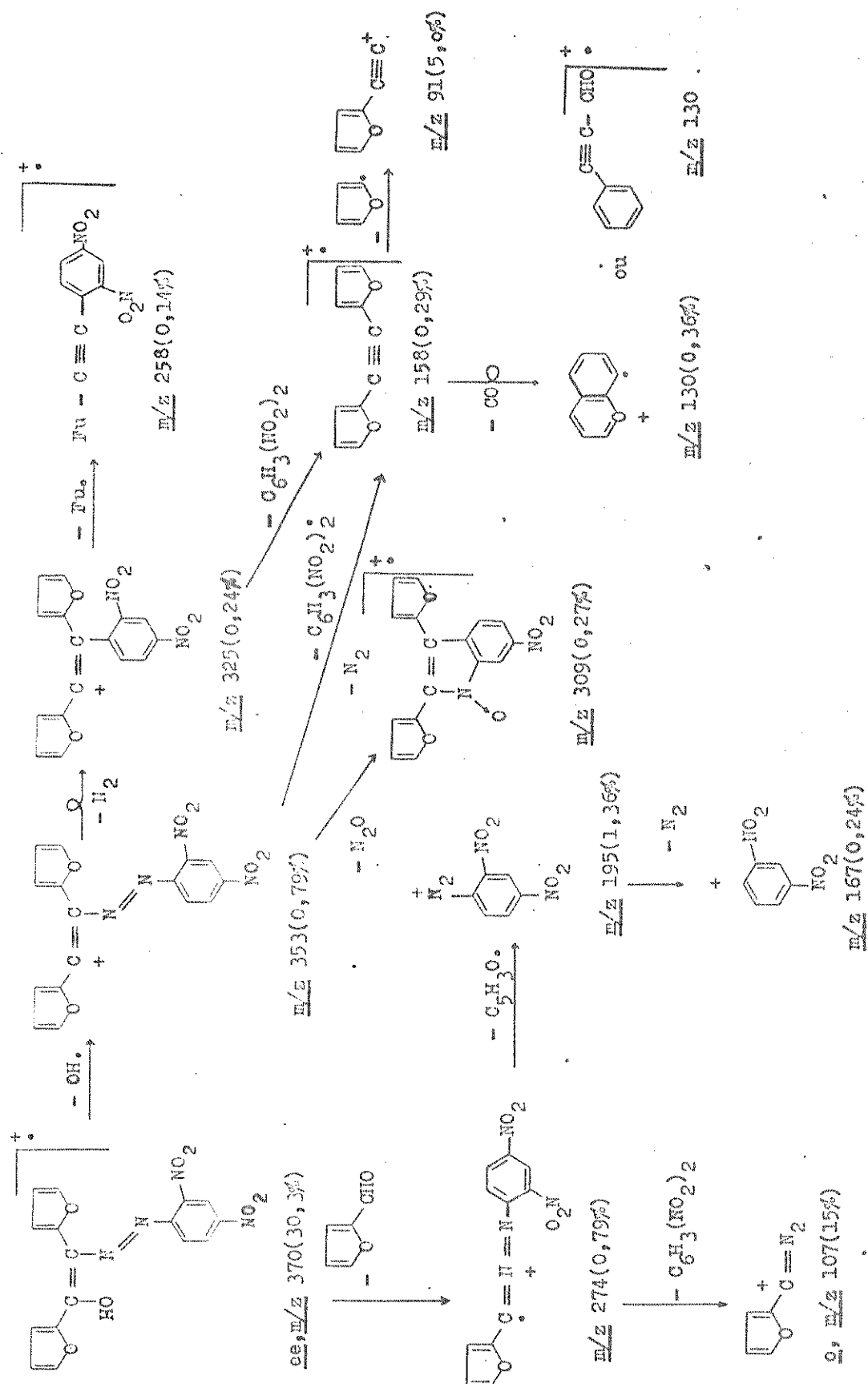
O espectro de massa da 2,4 - dinitrofenilhidrazona de benzil (19, Figura 27), também pode ser explicado se se considerar o íon molecular como uma mistura dos íons : gg, hh e ii. Assim, a



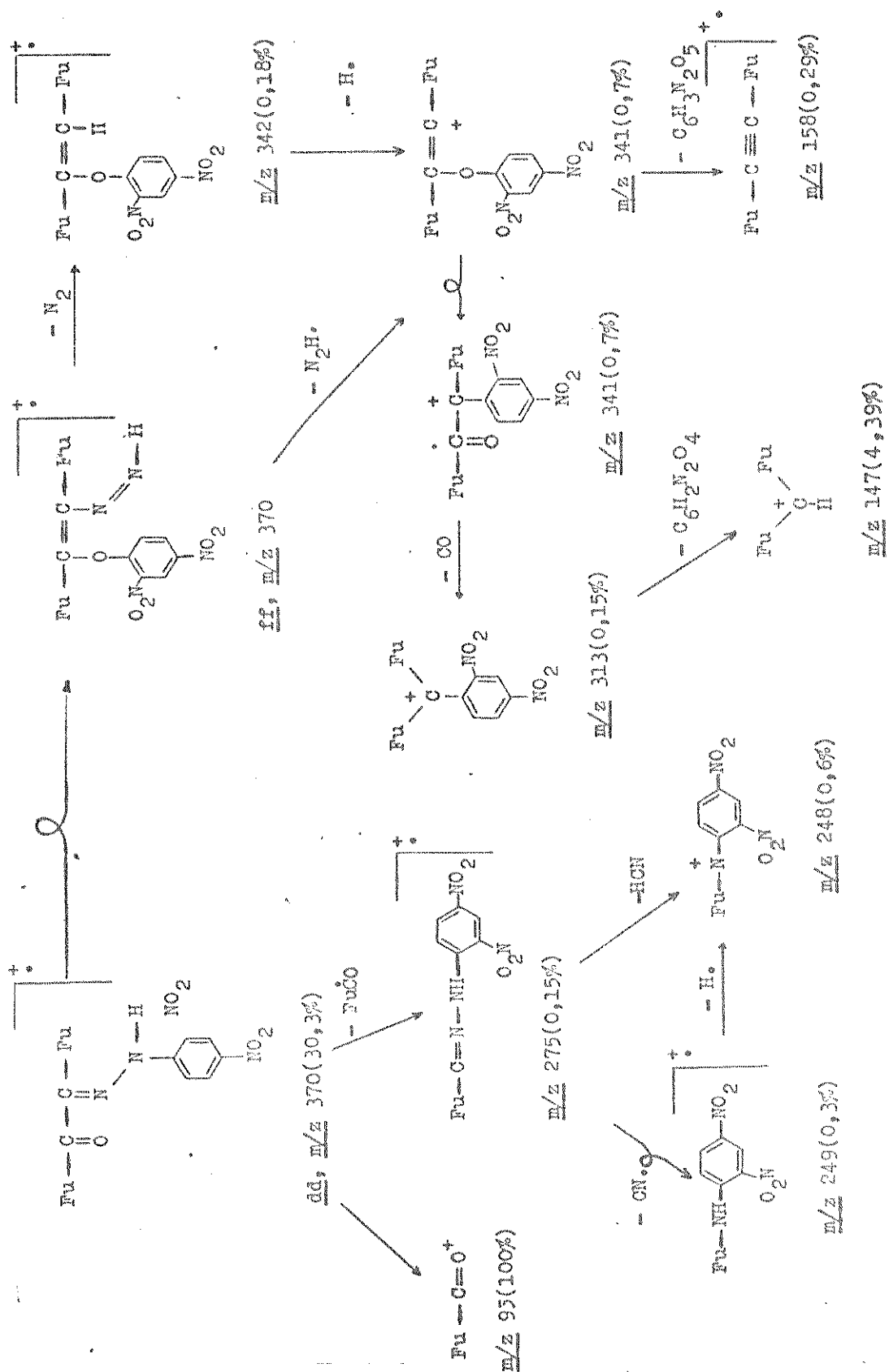
gg * m/z 390



hh *



ESQUEMA 18 - Fragmentação do composto 18 a partir do íon ee.



ESQUEMA 19 - Fragmentação do composto 18 a partir dos íons dd e ff.

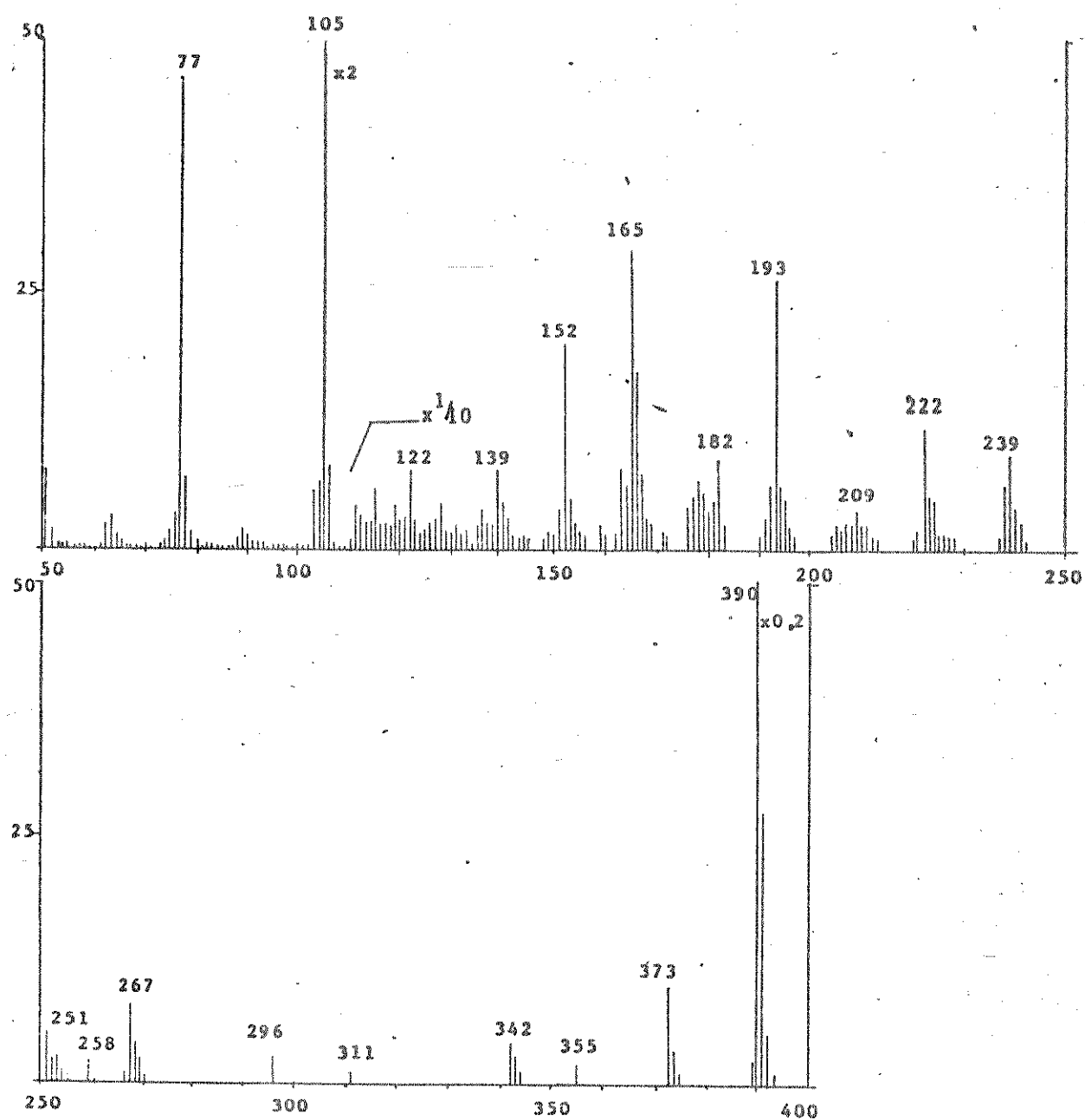
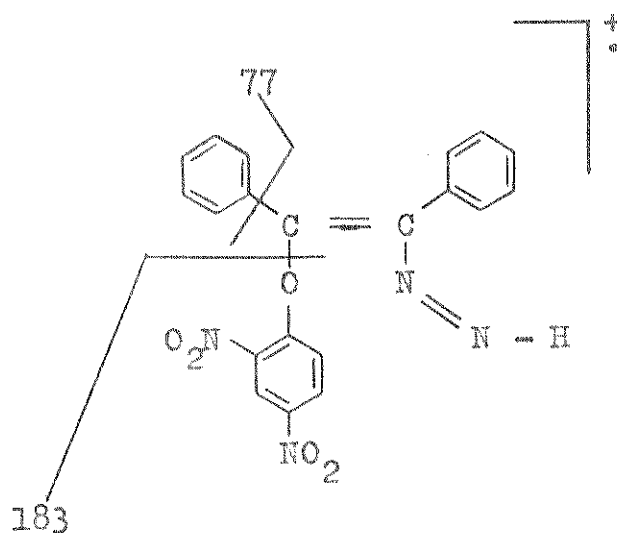


FIGURA 27 - E.M. de 2,4 - dinitrofenilhidrazona de benzila (19) (70 eV). Os picos acima de m/z 110 foram multiplicados por um fator de 10, exceto m/z 390, o qual teve sua intensidade multiplicada por um fator de 5.



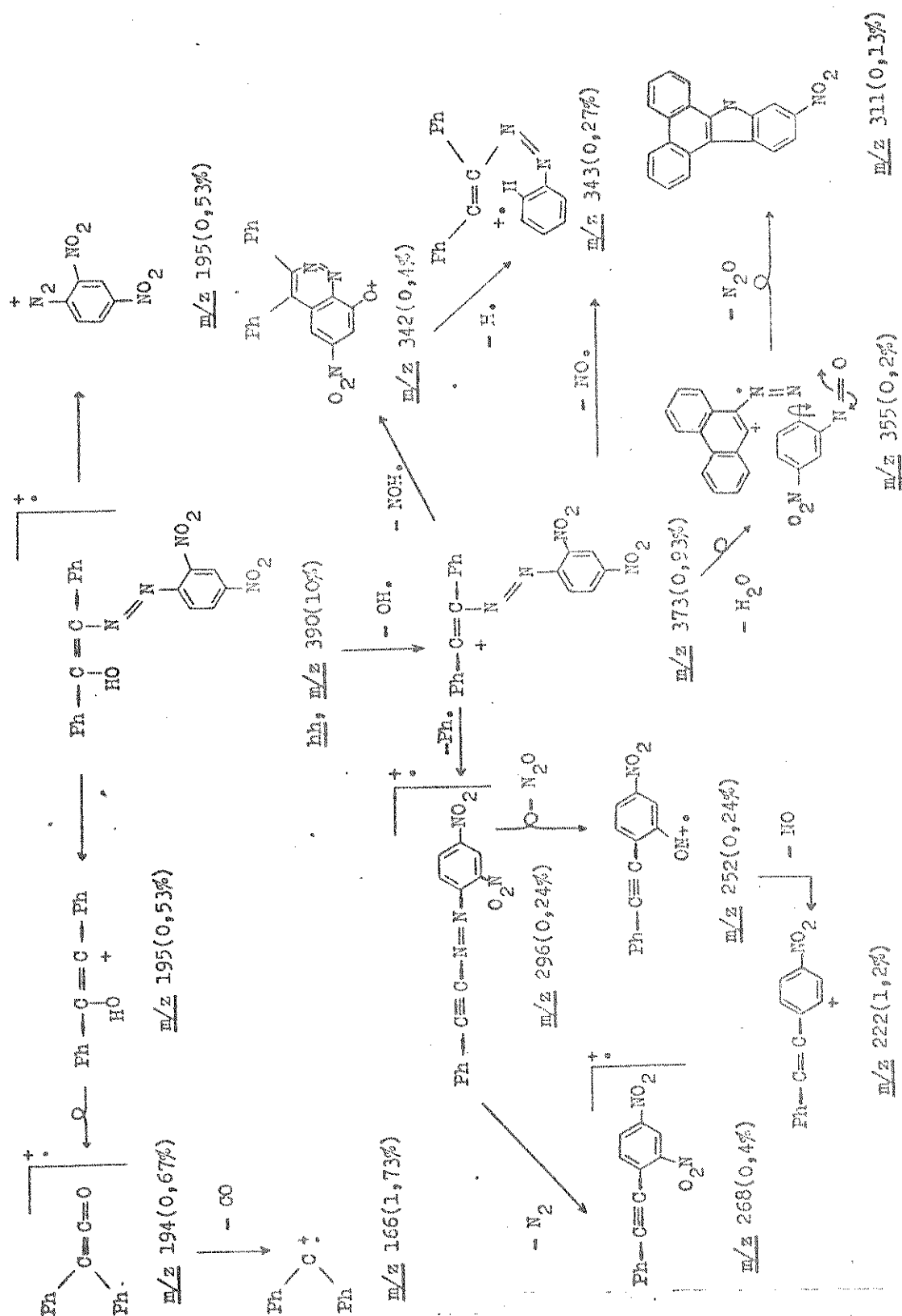
ii *

* Íons referentes à 2,4 - DNP de benzila (19).

formação dos íons observados nas razões de massa - carga indicadas a seguir, resulta de clivagens simples do íon molecular a partir das estruturas propostas. Também, como já foi observado anteriormente, o espectro deste composto (19), contém picos intensos que correspondem ao íon molecular (m/z 390, 10%), ao íon benzoíla (m/z 105, 100%) e ao íon fenila (m/z 77, 46,7%), picos característicos aos derivados benzênicos deste tipo.

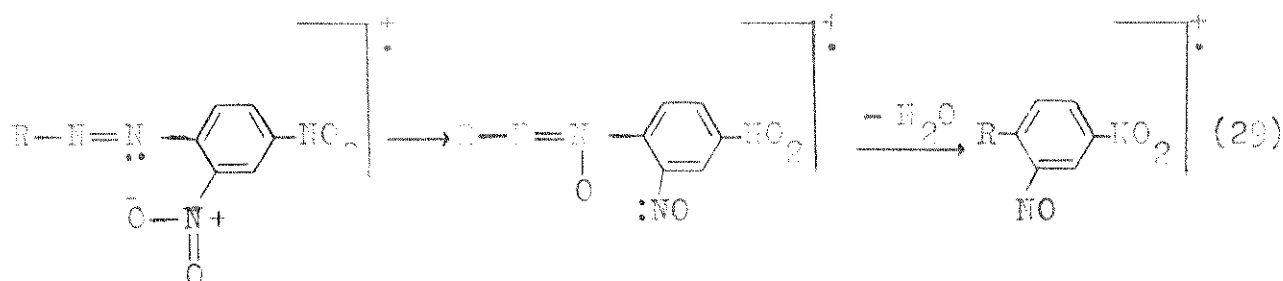
Os fragmentos de baixa intensidade são de maior importância porque são influenciados por pequenas mudanças na estrutura do composto. Assim, observamos algumas clivagens resultantes da presença de um grupo nitro na posição orto, do anel aromático. Por exemplo, os íon em m/z 355 e m/z 342 podem ser justificados pela perda de água e NOH respectivamente do íon em m/z 373.

A eliminação de N_2O de vários fragmentos (m/z 296, 373, 355 e 311), é devida a um rearranjo que envolve o grupo nitro na posição orto. A formação destes íon é destacada no Esquema 20, no qual se pode ver que a migração de um átomo de oxigênio para um



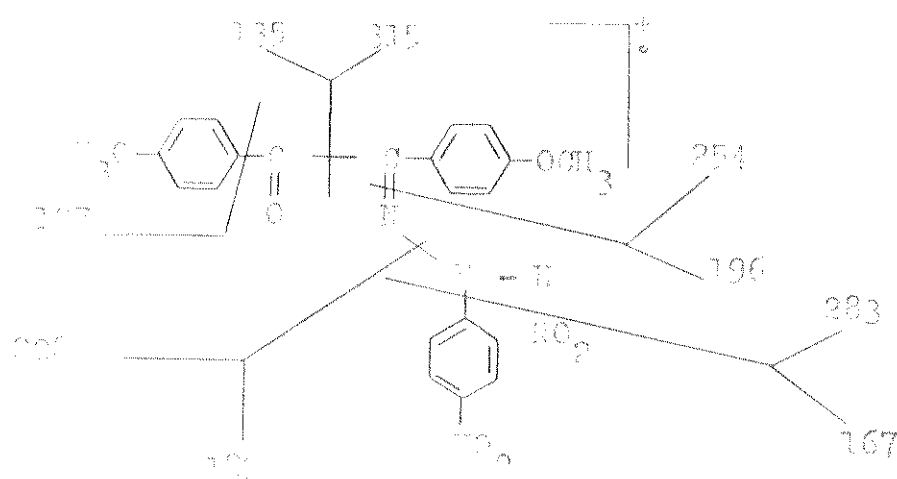
ESQUEMA 20 - Fragmentação do composto 19 a partir do íon hh.

libera do nitrogênio, do grupo imino, é seguida pela simples expulsão do grupo H_2O (Figura 29). Esta mesma fragmentação, é obser-



vada no e.m. da 2,4 - DNP do furilo (18); na formação do íon em m/z 309 (Esquema 18). Além dos picos mostrados no Esquema 20, observa-se a presença dos picos em m/z 283, 222, 195, 194, 167, 165, 137 e 105, os quais também foram observados nos espectros de massa das outras hidrazonas de benzila (ver Esquema 8), já anteriormente estudadas¹¹.

No espectro de massa da 2,4 - dinitrofenilhidrazona de p-aminil (20, Figura 28), o grupo metoxi parece ter uma grande influência na fragmentação deste composto. Existem, no espectro, picos resultantes da fragmentação simples dos íons jj, kk e ll, mas os



m/z 105

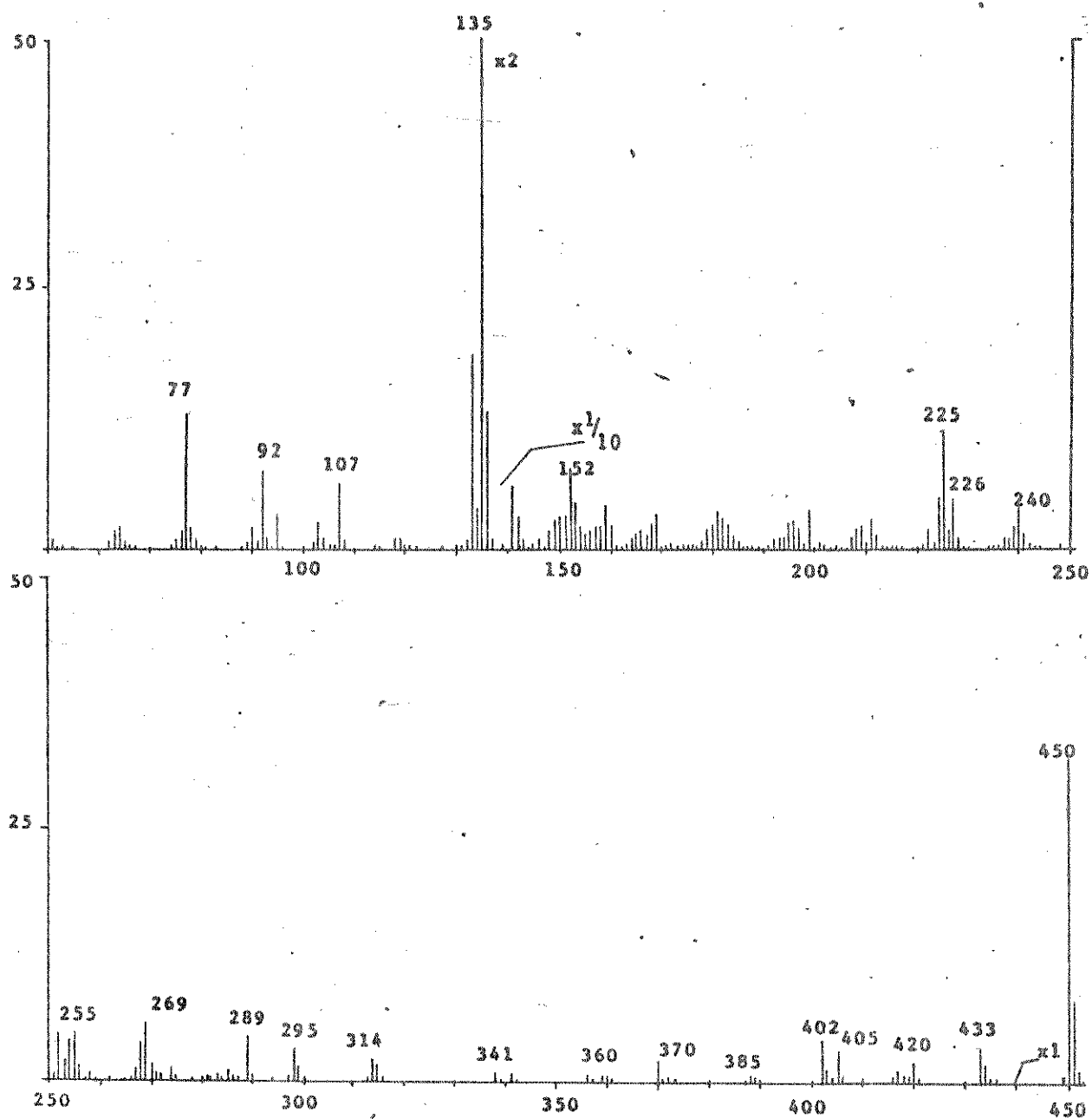
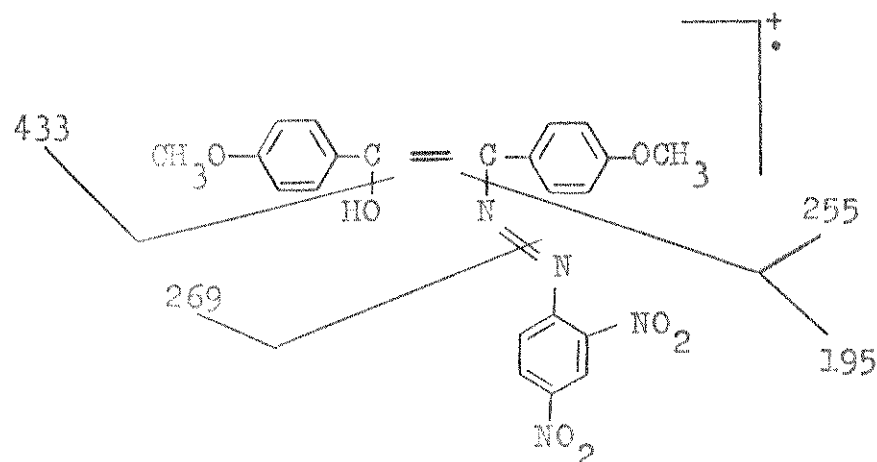
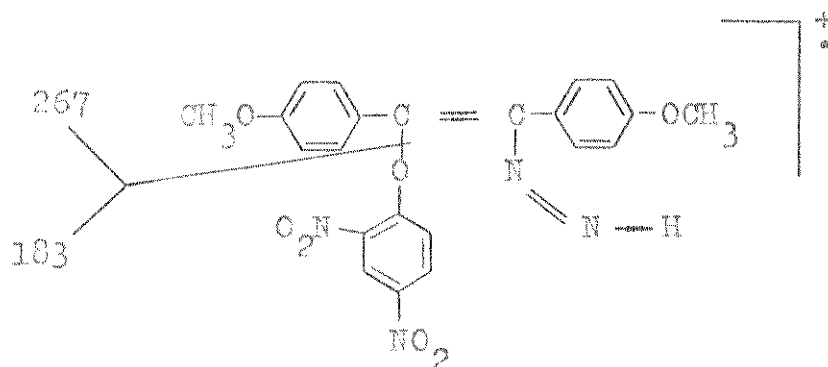


FIGURA 28 - E.M. da 2,4 - dinitrofenilhidrazona de p-anisila(20) (70 eV). Os picos entre 140 e 440 foram multiplicados por um fator de 10. Todos os outros picos correspondem ao tamanho indicado.



kk *

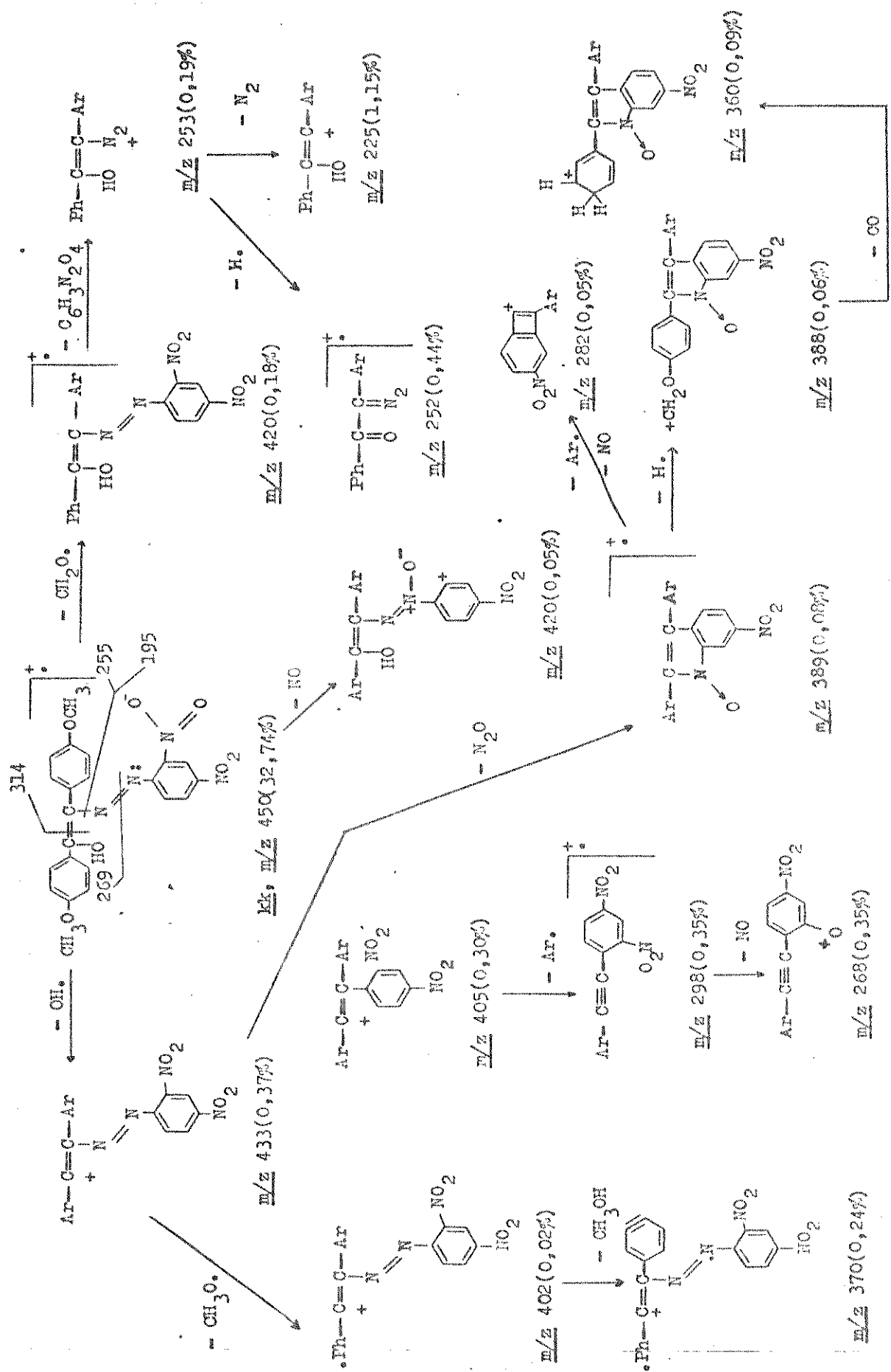


ll *

* Íons referentes à 2,4 - dinitrofenilhidrazona de p - anisila

caminhos de fragmentação já observados para os compostos 18 e 19 são dificultados pela perda de CH_2O ; CH_3O e CH_3OH , como se pode verificar através do Esquema 21.

Quando se compara o e.m. da 2,4 - DNP de benzila (19, Figura 27), com o da 2,4 - DNP de benzoína (21, Figura 29), nota-se que apesar da semelhança na estrutura, os espectros destes



ESQUEMA 21 - Fragmentação do composto 20 a partir do íon Kk.

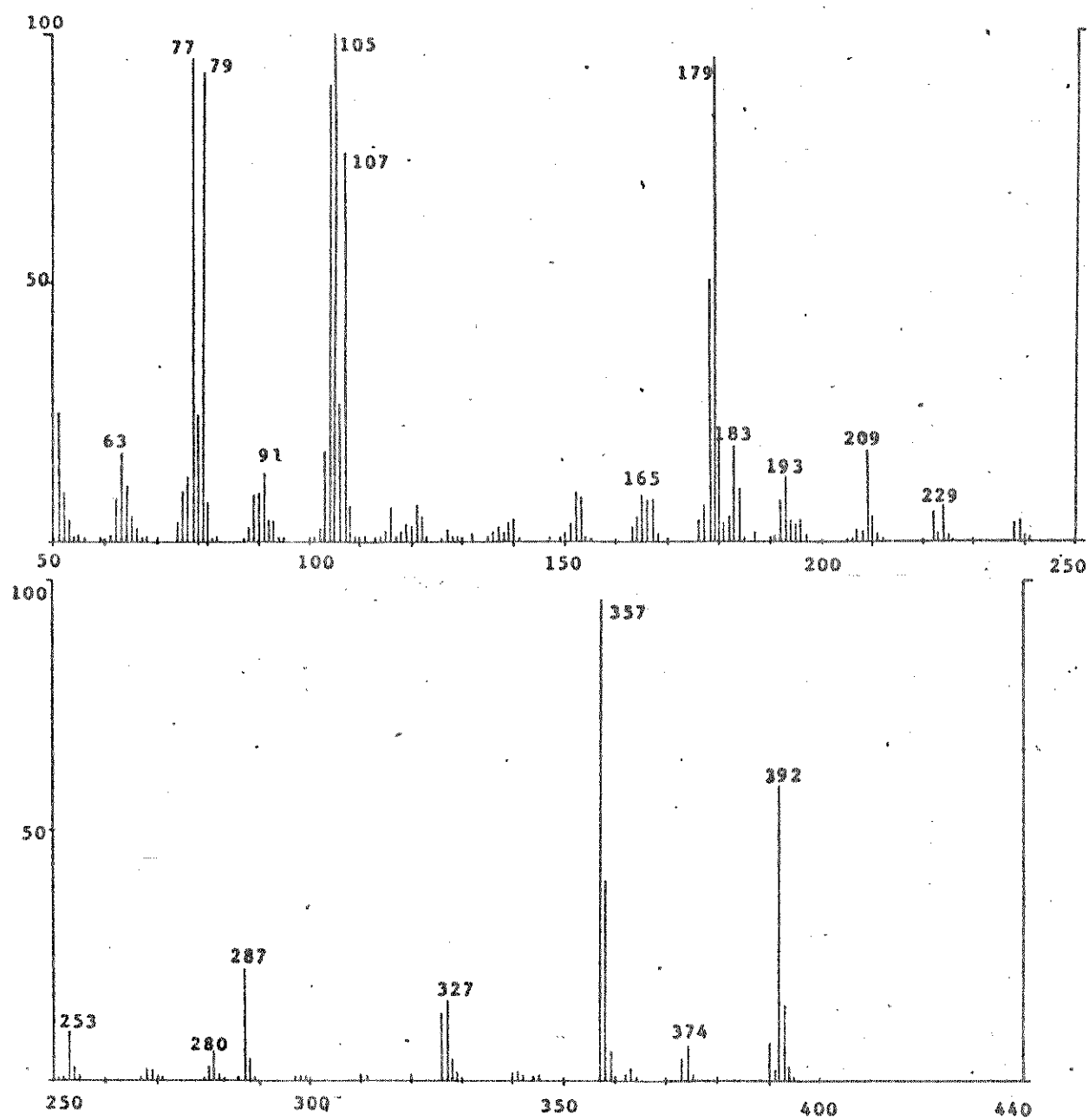
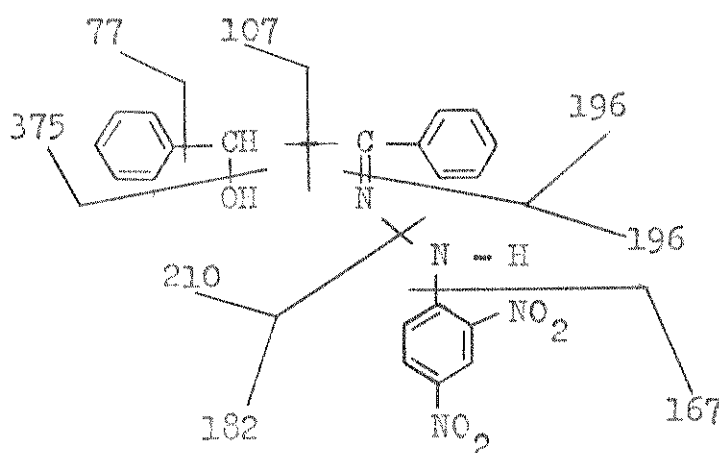


FIGURA 29 - E.M. da 2,4 - dinitrofenilhidrazona de benzoína (21)
(70 eV).

compostos são muito diferentes. Assim, o composto 19, apresenta , um espectro de massa que contém picos intensos em m/z 390, 105 e 77. Todos os outros picos são de baixa intensidade. Por outro lado, o espectro do composto 21, além destes, contém picos de alta intensidade em m/z 390, 357, 179, 107 e 79.

A presença de um carbono saturado no grupo etilênico do composto 21 evita o tipo de rearranjo observado no íon molecular da 2,4 - DNP de benzila (19), o que resulta na mistura dos íons moleculares gg, hh e ii. Os hidrogênios ligados ao átomo de nitrogênio, oxigênio e carbono tetraédrico, possuem bastante mobilidade, facilitando a perda de água e $\text{OH}^\bullet$. Estes hidrogênios são facilmente removidos do íon molecular em m/z 392, dando os picos em m/z 391 e 390, e de vários íons fragmentos. Na varredura original observou-se uma elevação da linha base dos grupos de picos em : m/z 356 e 360; m/z 325 e 329; m/z 176 e 180 e m/z 139 e 142, como mostrado na Figura 30. Este fenômeno é característico de fragmentações no setor magnético do espectrômetro de massa. Neste composto, estas clivagens resultam das perdas de átomos de hidrogênio.

Alguns dos picos intensos observados no e.m. da Figura 30 , são provenientes de clivagens simples do íon molecular, representado pela estrutura mm, abaixo indicada :



mm, m/z 392

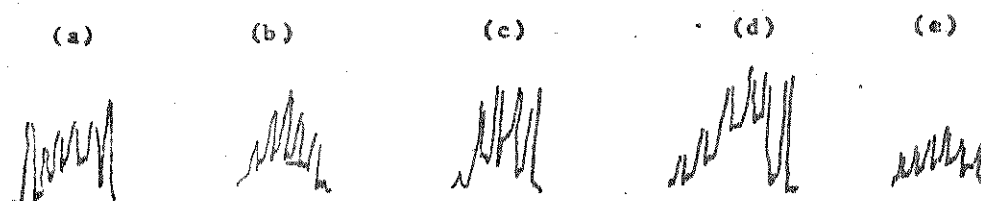
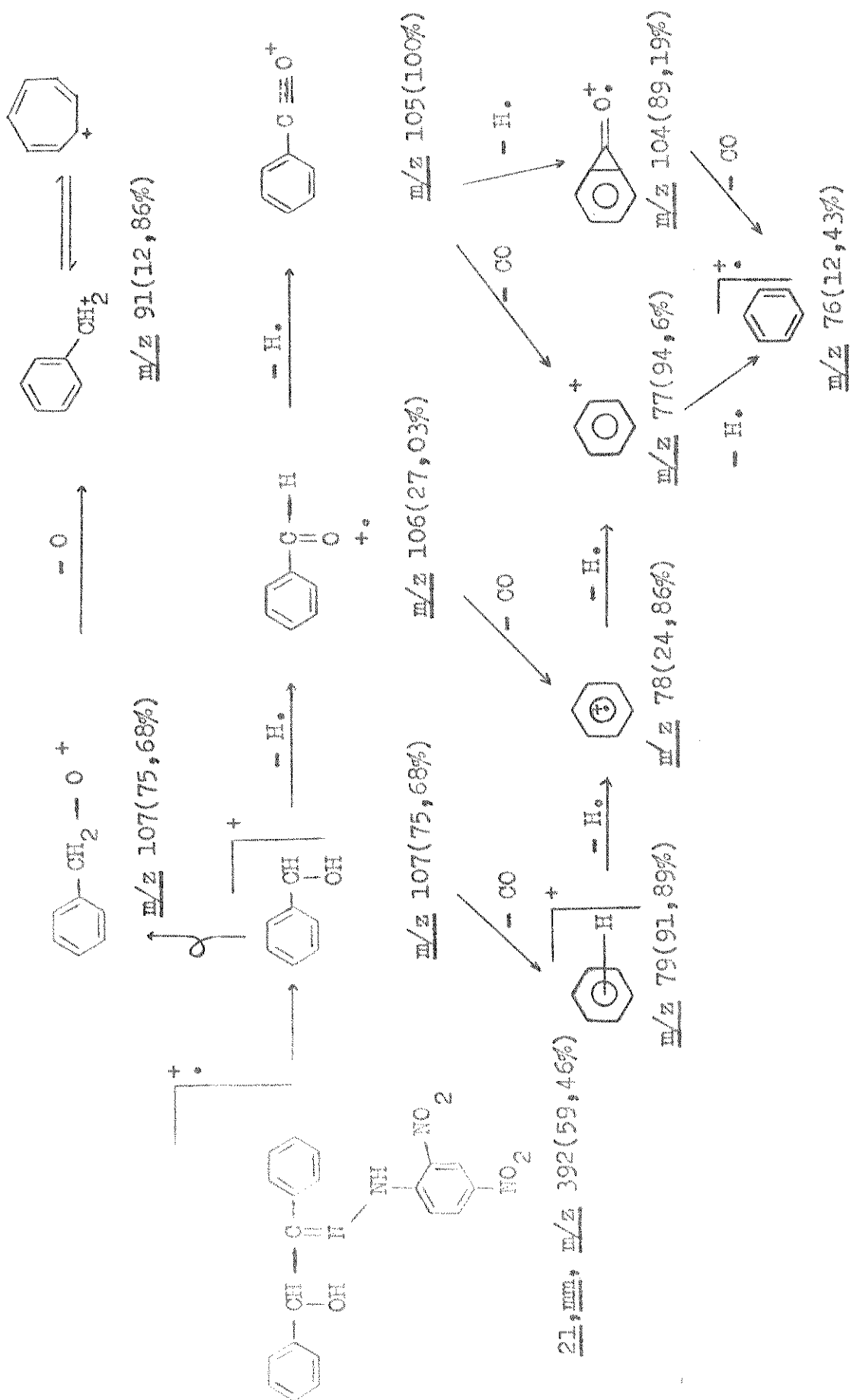


FIGURA 30 - Grupos de picos do e.m. da 2,4 - DNP de benzoína (21) entre: (a) m/z 390 e 395; (b) m/z 356 e 360; (c) m/z 325 e 329; (d) m/z 176 e 180 e (e) m/z 139 e 142, mostrando perdas de átomos de hidrôgenio no setor magnético do espectrômetro de massa.

O íon formado em m/z 107, decompõe-se pela perda de hidrôgenio dando m/z 106, 105 e 104, e pela perda de CO dando o íon em m/z 79. Este, por sua vez, perde átomos de hidrôgenio formando m/z 78, 77, 76 e 75. Além disso, m/z 107, também sofre rearranjo, eliminando um átomo de oxigênio e dando o pico em m/z 91 (ver Esquema 22).

O íon molecular de 21 (mm), forma os íons em m/z 391 e 390 como resultado da perda de um e de dois átomos de hidrogênio, respectivamente. A perda de OH e água de m/z 391 e de hidroxila, de m/z 390 resulta na formação de m/z 374 e 373. Em seguida as



ESQUEMA 22 - Fragmentação da 2,4 - dinitrofenilhidrazona de benzofina (21)

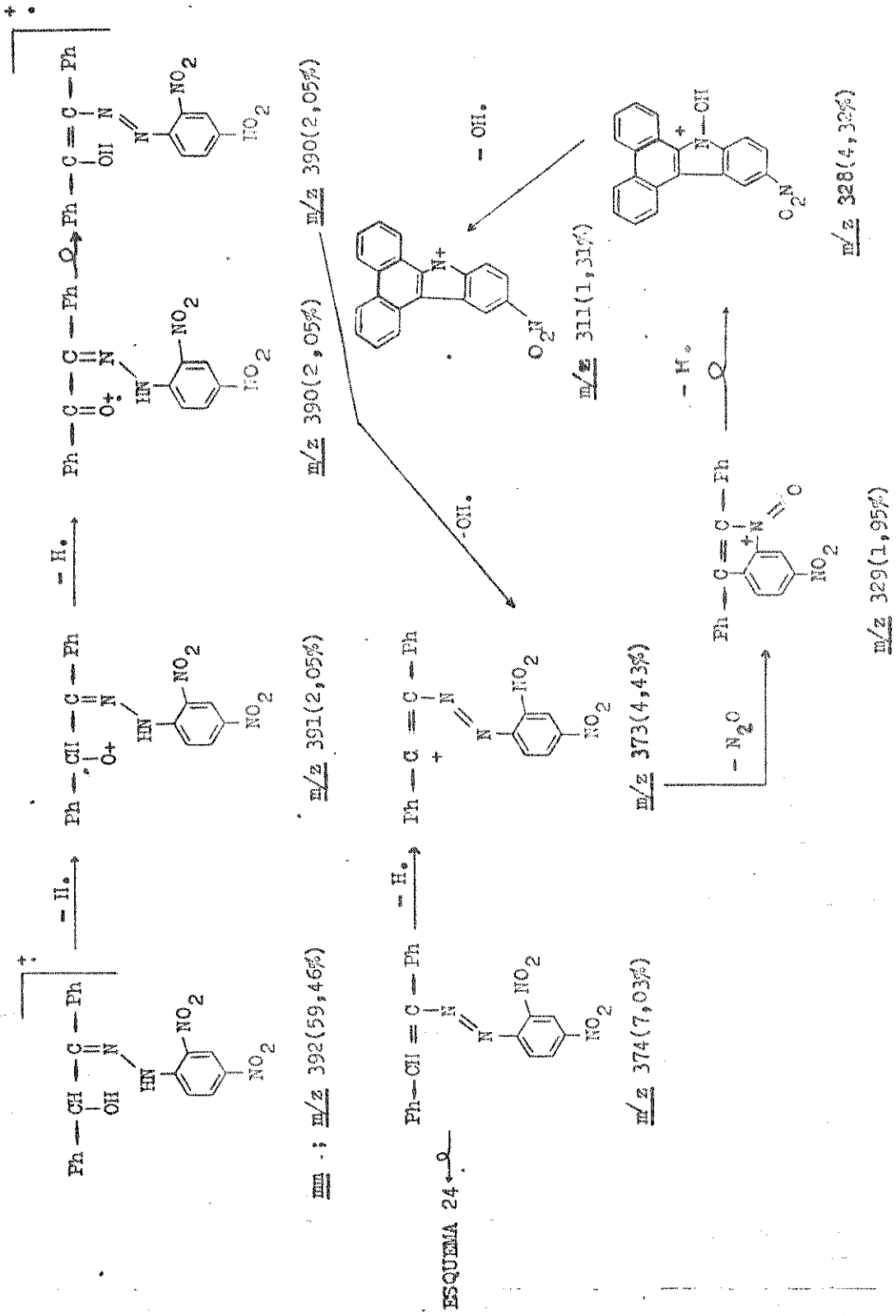
perdas de N_2O , H^+ e OH^+ dão picos que também já foram observados' no espectro de massa da 2,4 - DNP de benzila (Figura 27). A formação destes íons pode ser vista no Esquema 23.

O íon molecular da 2,4 - dinitrofenilhidrazona de benzoína (21) também sofre rearranjos de vários tipos. Por exemplo, a migração do hidrogênio ligado ao nitrogênio, para o átomo de oxigênio, resulta numa estrutura que pode facilmente perder uma molécula de água, dando m/z 357 (95,68%), como mostrado no Esquema 24. Um outro rearranjo envolve a migração de um átomo de hidrogênio para um átomo de nitrogênio do grupo imino. Alternativamente, poderia ocorrer o rearranjo do átomo de oxigênio para o átomo de nitrogênio dando, por subsequente fragmentação, os íons indicados no Esquema 25. Neste esquema , sugerimos um caminho diferente para os íons formados em m/z 104 e 103, em relação àquela mostrada no Esquema 22. A possibilidade de formação desses íons por vários caminhos, explica a alta intensidade dos picos em m/z 104 e 103 , do composto 21 em comparação com as intensidades desses íons no espectro de massa do composto 19 (2,4 - DNP de benzila).

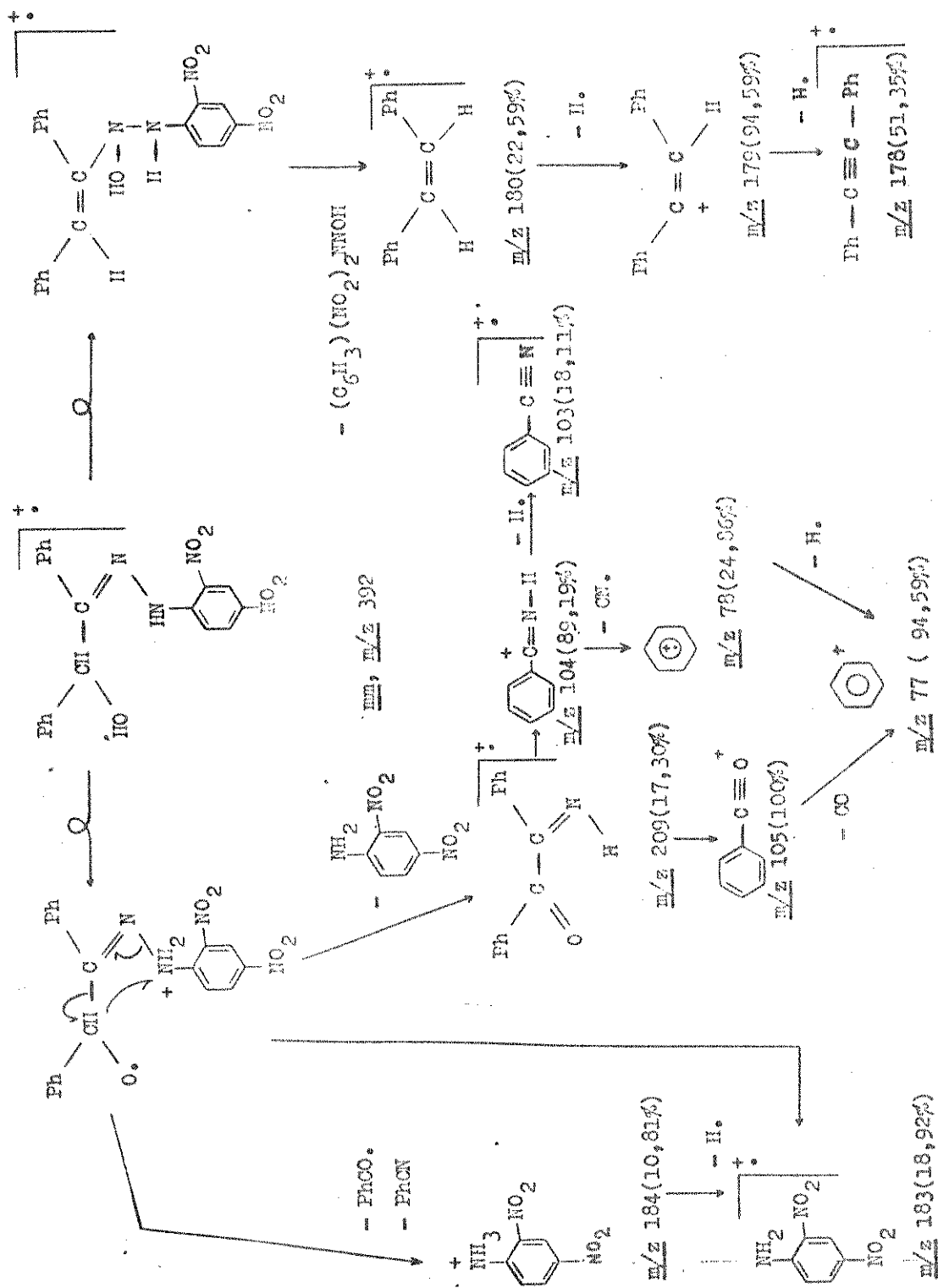
Existe ainda um grupo de picos em m/z 222, 223 e 224 a serem explicados. Se existe a migração simultânea de um grupo fenila e de um grupo hidroxila, de um carbono para outro, podemos justificar a presença destes picos, da forma sugerida no Esquema 26.

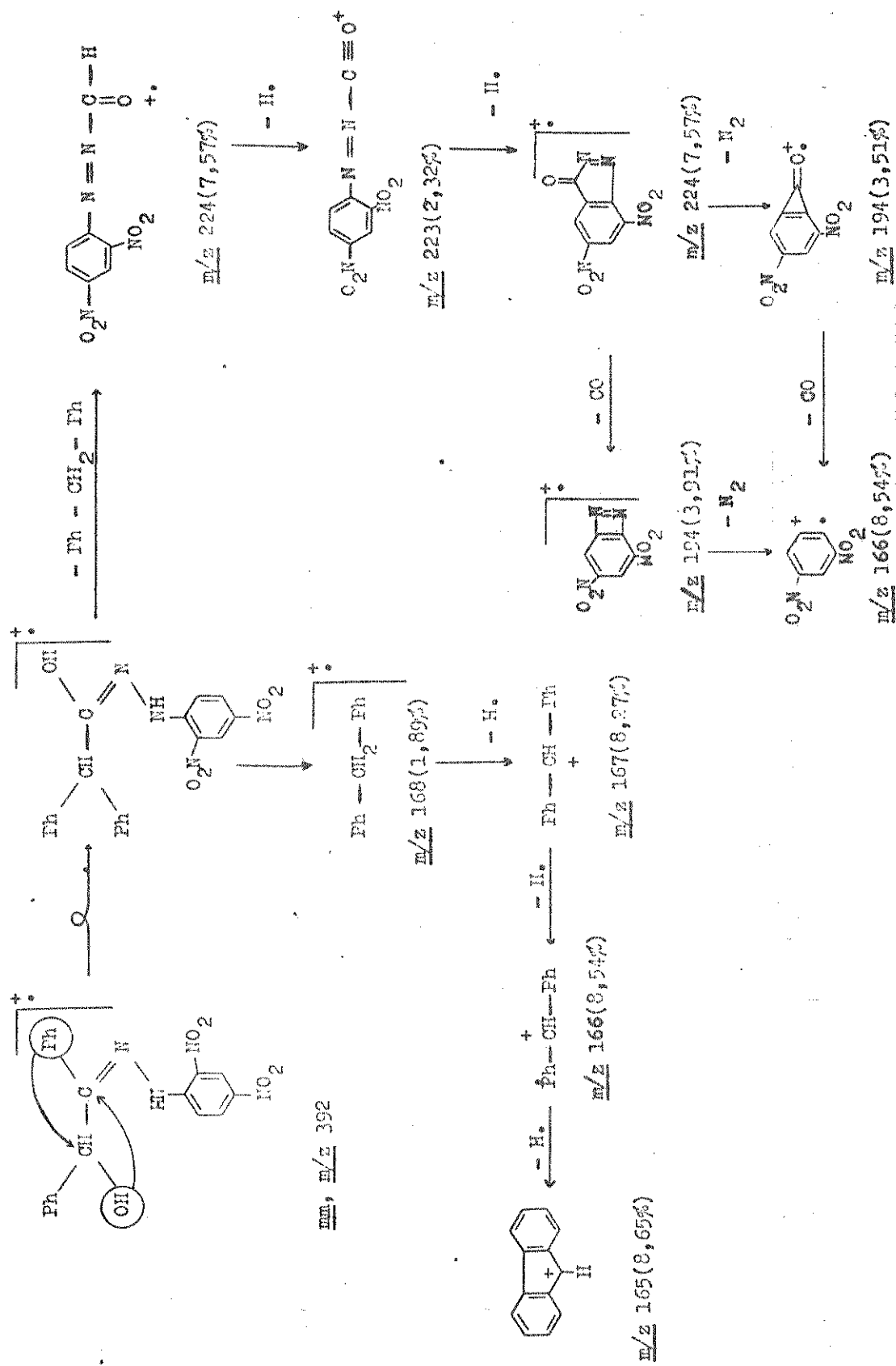
No espectro de massa da p - nitrofenilhidrazona de O - metilbenzoína (22, Figura 31), observamos picos fortes em m/z 361 (-ion molecular, m), 330, 329, 328, 180, 179, 178, 121, 107, 105, 79 e 77, representados no Esquema 27. Estes íons resultam de fragmentações semelhantes àsquelas que ocorrem no e.m. da 2,4 - DNP de benzoína (21). Dessa forma, a perda de OCH_3^+ e CH_3OH produz os íons em m/z 330 e 329, os quais podem, por sua vez, perder átomo de hidrogênio dando m/z 328. Logo a seguir, estes íons fragmentam-se da mesma maneira mostrada no Esquema 23 para o composto 21 .

Os picos em m/z 121 e 77 resultam da clivagem simples do íon molecular. A formação dos íons em m/z 107 e 105 não deve resultar da decomposição de m/z 121, porque estes fragmentos não



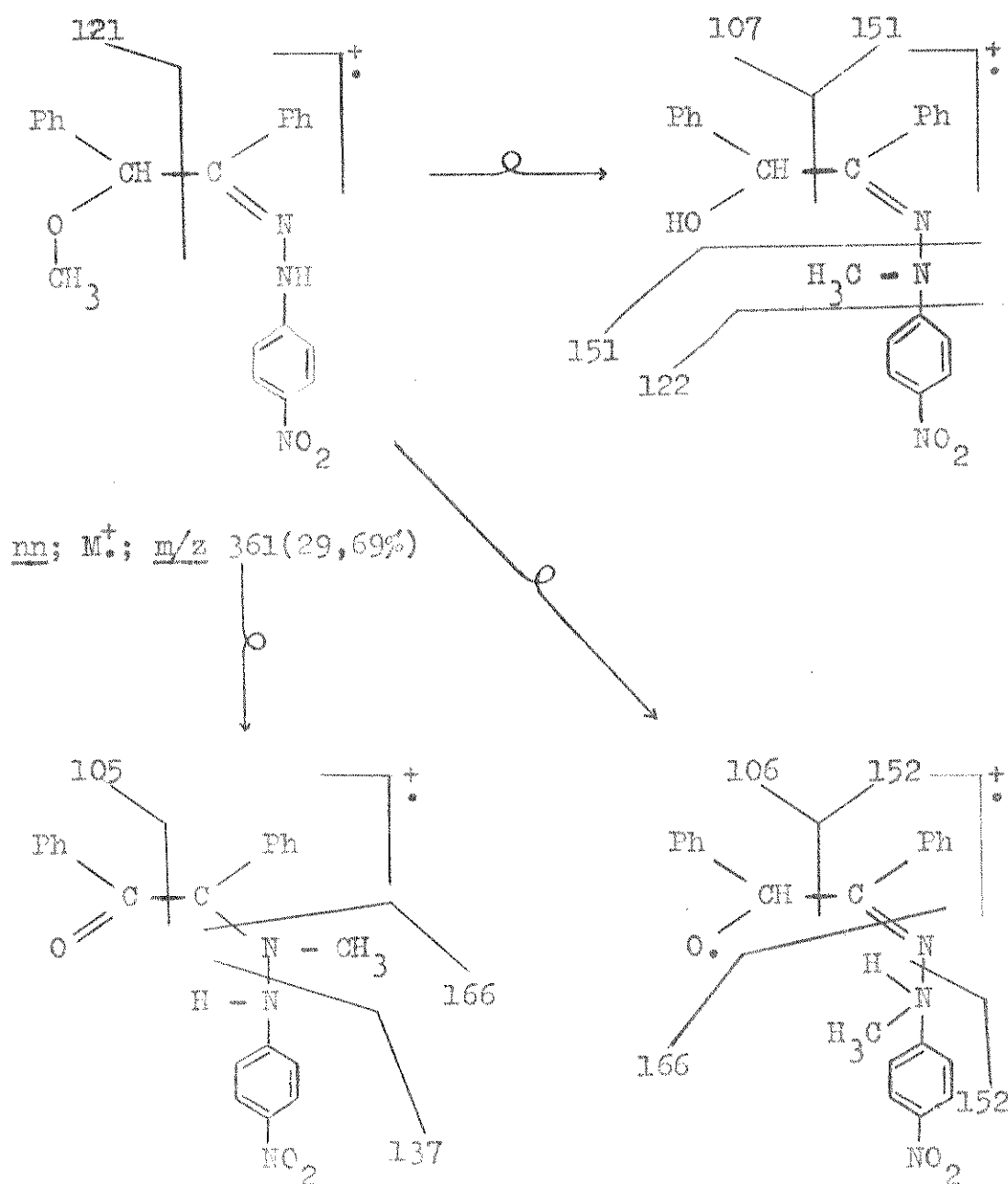
ESQUEMA 23 - Fragmentação do composto 21 a partir do íon m/z 392.

ESQUEMA 25 - Fragmentação do composto 21 a partir do íon m/z 392.



ESQUEMA 26 - Fragmentação do composto 21 a partir do íon mm

são observados no espectro de massa da O - metilbenzoína²⁵. Assim parece provável, que estes devem ser produzidos por rearranjo do íon nn como indicado no Esquema 27 logo a seguir.



ESQUEMA 27 - Fragmentação da p - nitrofenilhidrazona de O - metilbenzoína (22) a partir do íon molecular nn .

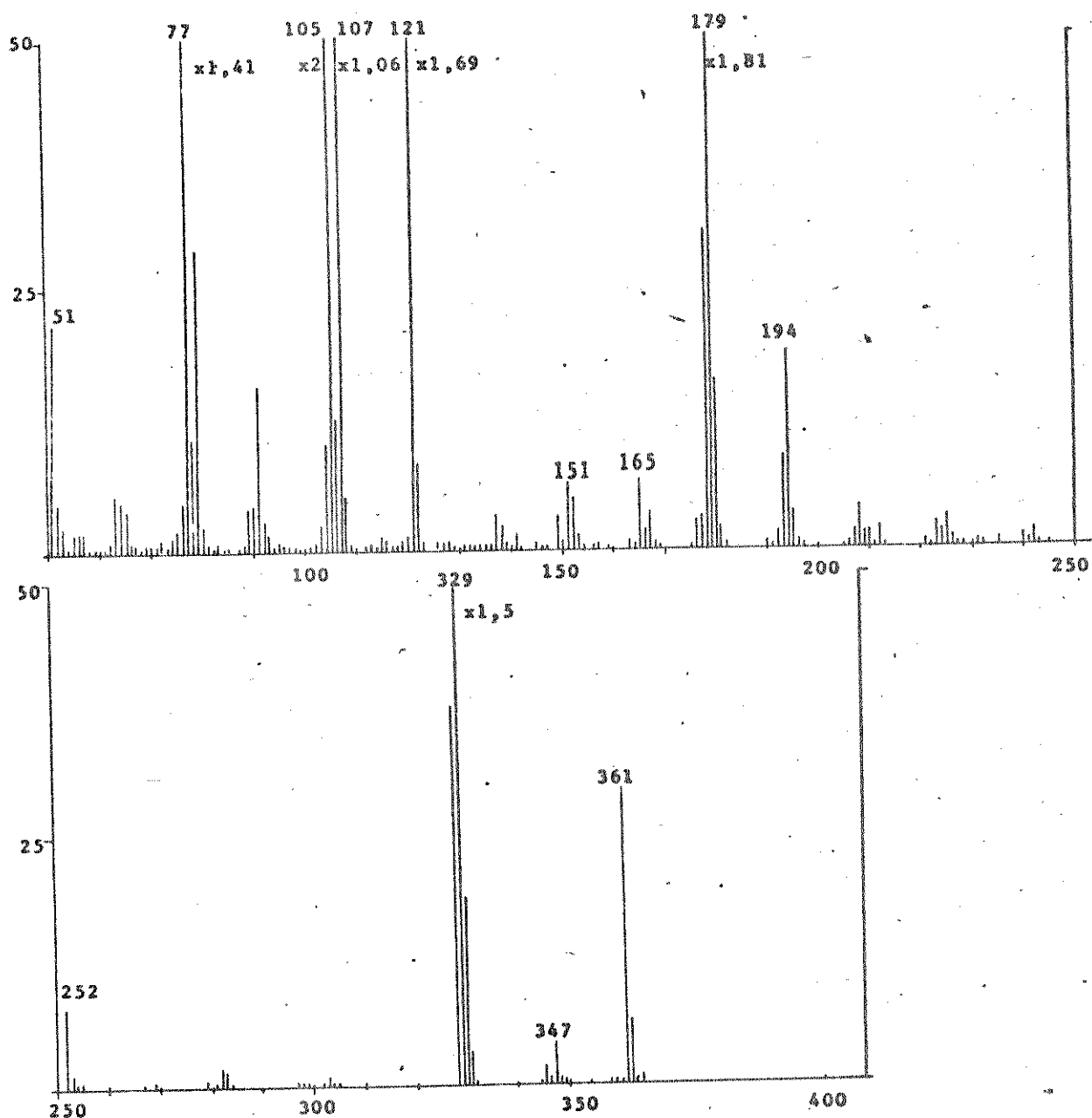
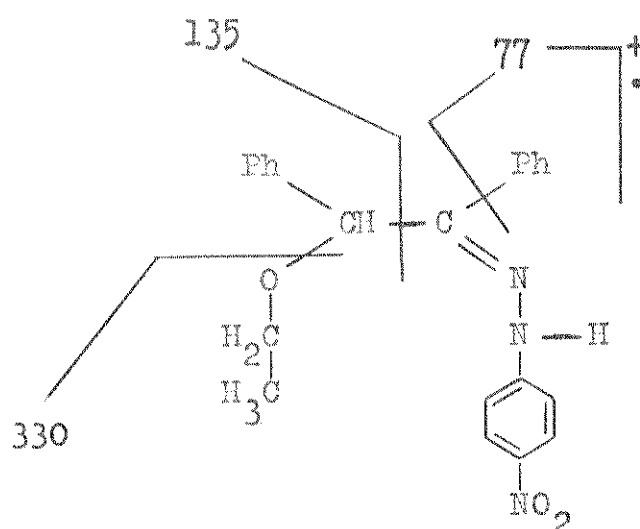


FIGURA 31 - E.M. da p - nitrofenilhidrazona de O - metilbenzoína (22) (70 eV). Os picos em m/z 77, 105, 107, 121, 179 e 329, tiveram sua intensidade multiplicada pelos fatores 1,41; 2; 1,06; 1,69; 1,81 e 1,5 respectivamente.

Na Figura 32 encontra-se o espectro de massa da p - nitrofenilhidrazona de O - etilbenzoína (23). A fragmentação deste composto é equivalente à observada para a p - nitrofenilhidrazona de O - metilbenzoína (22). Assim, temos picos em m/z 194, 179, 107, 105, 79 e 77 que podem ser justificados pelos mesmos rearranjos mostrados nos Esquemas 26 e 27. Além destas fragmentações o íon molecular (oo) elimina uma molécula de etanol dando m/z 329, o qual perde um grupo fenila dando um fragmento em m/z 252. O íon oo também produz m/z 330 por dois caminhos distintos: um é a perda dire



oo , m/z 375

ta do grupo etoxi ; o outro é a perda de NO dando o íon em m/z 345 seguido pela perda de um radical $CH_3^{\cdot}$.

A p - nitrofenilhidrazona de furoína (24) e a p - nitrofenilhidrazona de O - metilfuroína (25), foram obtidas em pequenas quantidades numa mesma reação. Por este fator, obteve-se apenas o e.m. da mistura desses compostos (ver Figura 33). Nele observam-se os íons moleculares pp do composto 25 e qq do composto 24, em m/z 341 e 327 respectivamente. Os fragmen -

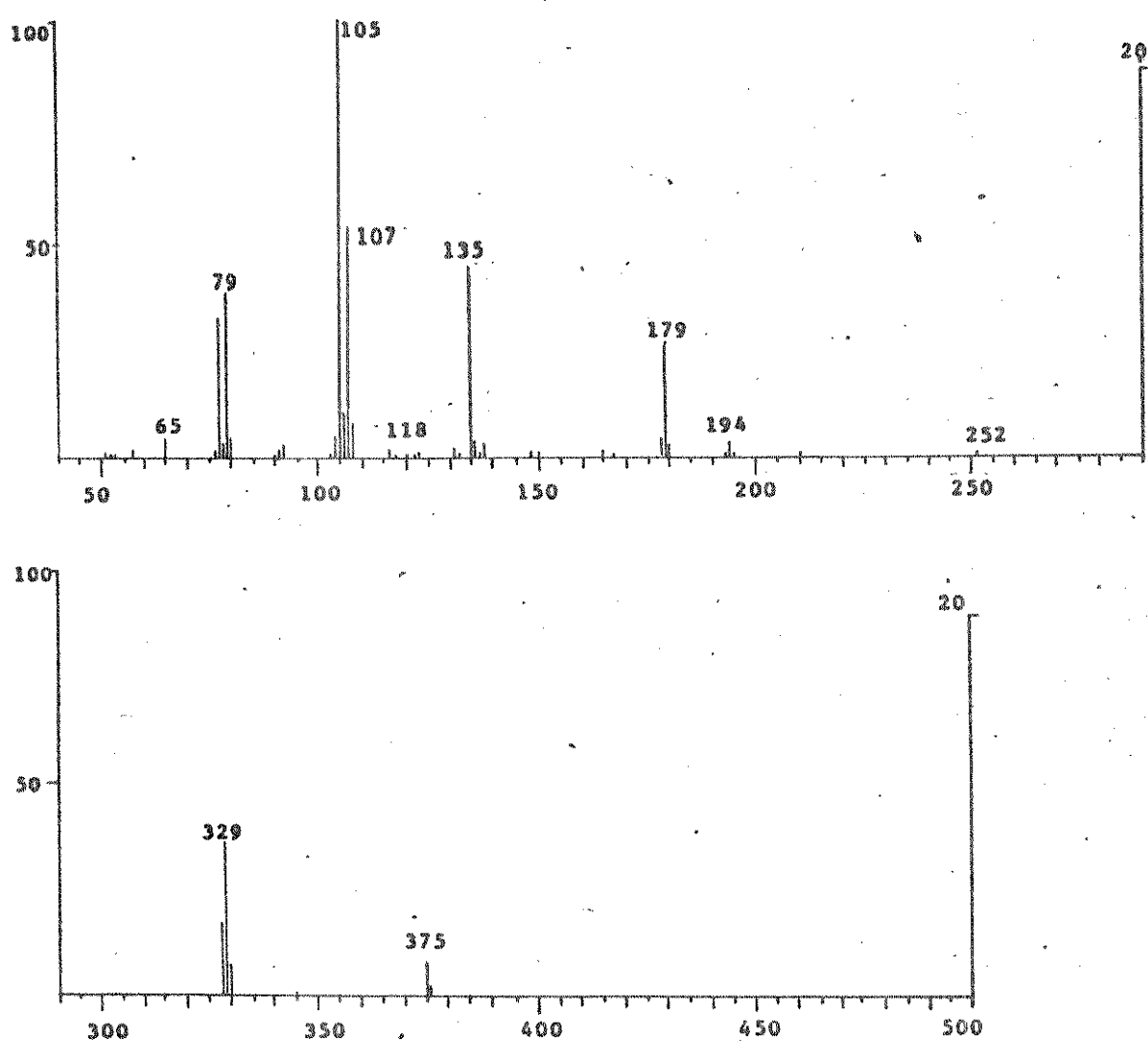


FIGURA 32 - E.M. da p - nitrofenilhidrazona de O - etilbenzoína
(23) (20 eV).

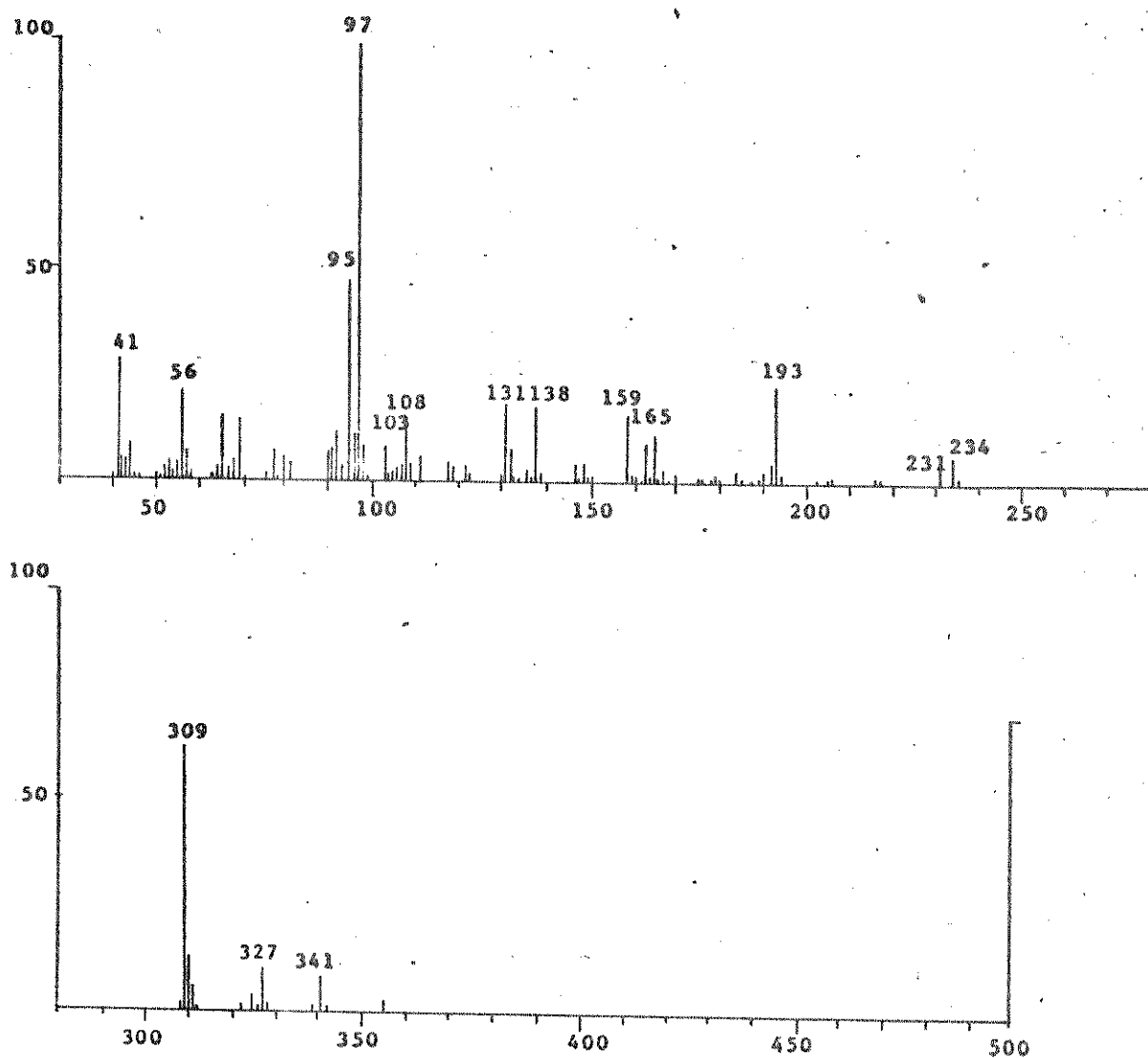
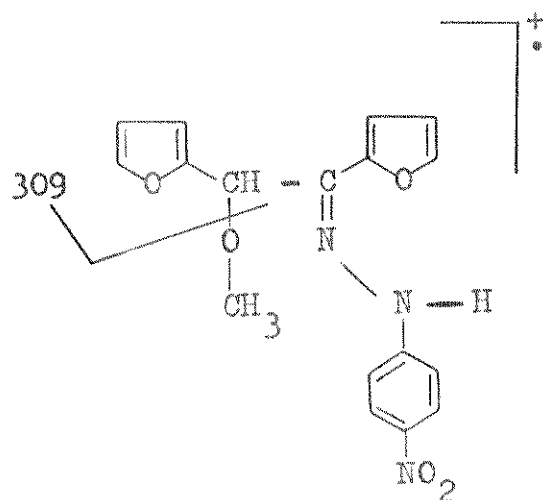
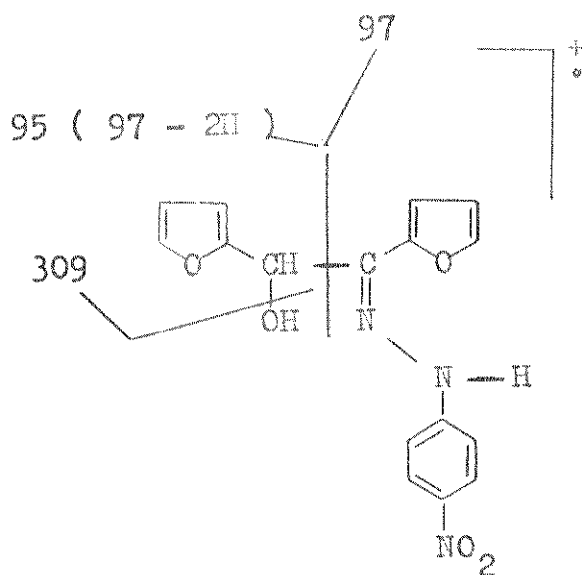


FIGURA 33 - E.M. da mistura de p - nitrofenilhidrazona de furoí-
na (24) e p - nitrofenilhidrazona de O - etilbenzoí-
na (25).

tos mais intensos correspondem a m/z 309, decorrente da perda de água e metanol dos íons qq e pp, e em m/z 97 e m/z 95, o primeiro devido à clivagem simples do íon qq e o segundo que resulta perda de dois átomos de hidrogênio em m/z 97.



pp, 25, m/z 341

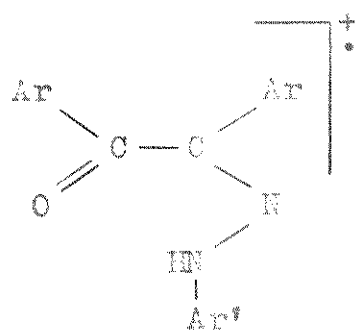
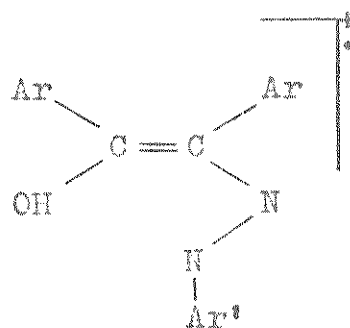
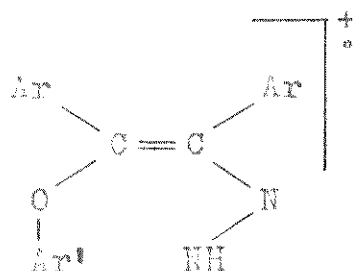


qc, 24, m/z 327

5 - CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se o comportamento, sob impacto eletrônico de várias α - ceto-hidrazonas e compostos relacionados, com o objetivo de determinar a influência na fragmentação do grupo funcional, na posição - alfa. Observou-se que as arilhidrazonas de furila, benzila e p - anisila possuem uma estabilidade maior no espectrômetro de massa, do que as tosilhidrazonas semelhantes. Isto sem dúvida, é devido à maior labilidade da ligação N - SO₂ do que a ligação N - C.

Baseando-se nas fragmentações observadas, conclui-se que os íons moleculares das α - ceto-hidrazonas, formados pelo bombardeamento eletrônico, podem sofrer rearranjos dando uma mistura de pelo menos três íons isoméricos, os quais podem ser representados pelas estruturas ab, ac e ad.

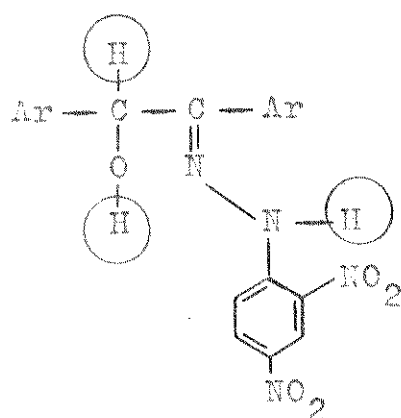
abacad

Desta maneira a presença de um grupo carbonila na posição - alfa modifica consideravelmente a fragmentação desses compostos em com paração às hidrazonas já estudadas anteriormente⁵.

Na fragmentação dos compostos analisados, no espectrômetro de massa, notou-se que a estrutura do grupo arila ligado ao nitro gênio, tem pouca influência sobre a fragmentação global da molécula, principalmente nos derivados de furano onde o anel heterocí - clico controla a fragmentação. Porém, ocorre uma exceção, nos com postos onde o grupo arila ligado ao átomo de nitrogenio, contém um grupo nitro na posição - orto. Neste caso, evidencia-se um " e feito orto ", que resulta na migração de um átomo de oxigênio e consequente eliminação de um grupo N_2O .

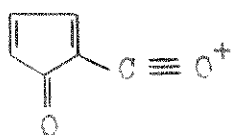
A redução da carbonila provoca uma modificação tridimensio-
nal na estrutura da molécula, porque o carbono - α muda sua hibri
dização de sp^2 para sp^3 . Assim, os arranjos observados nos espec-
tros de massa das α - ceto-hidrazonas, não são possíveis para as α -
hidroxi, α - metoxi e α - etoxihidrazonas. Isto provoca uma gran
de diferença no processo de fragmentação sob impacto eletrôni-
co. Por exemplo, a 2,4 - dinitrofenilhidrazona de benzila (19),
apresenta apenas três picos de alta intensidade, sendo estes: m/z
390 (íon molecular), m/z 105 (íon benzila) e m/z 77 (íon fe-
nilo). Os demais picos possuem uma intensidade inferior a 10%. Já
no espectro de massa da 2,4 - dinitrofenilhidrazona de benzoína
(21) há pelo menos 26 picos com uma intensidade superior a
10%; alguns dos mais importantes são: m/z 392 (íon molecular),
m/z 358 e 359 (formados pelas perdas de OH . e H_2O); m/z 179 e
178; m/z 107, 105, 104 e m/z 79 e 77. Muitos destes íons resultam
da grande mobilidade dos átomos de hidrogênio (ligados ao carbono-
alfa, ao nitrogênio e ao oxigênio) assinalados na estrutura ae.

Em todos os espectros de massa dos compostos estudados, ve-
rifica-se a formação de picos que se poderiam originar de misturas
de íons com diferentes estruturas. Um exemplo disto é o pico em
m/z 107 observado nos espectros de todos os compostos que contém
anel furano. Para explicação deste fato são propostas as estrutu-

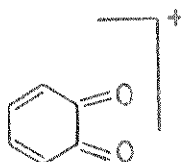


ae

ras n, n' e o, representadas a seguir.



n



n'



o

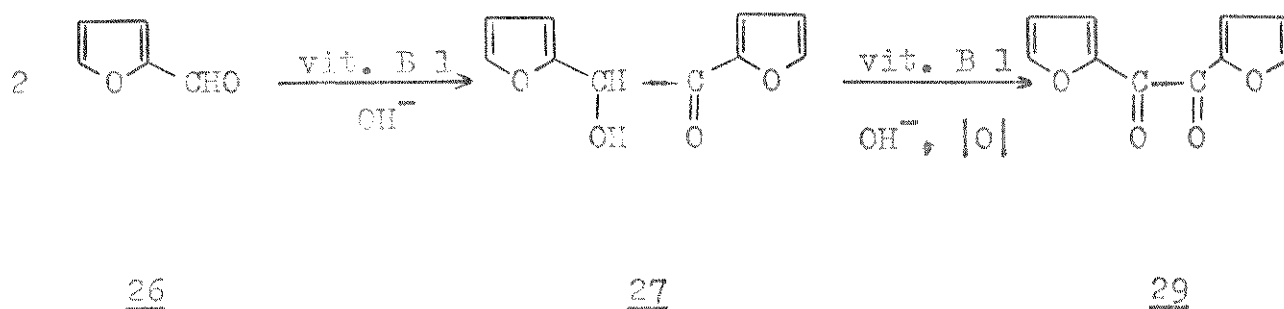
Com os dados obtidos neste estudo, não se pode afirmar com certeza que o pico em m/z 107 seja realmente uma mistura destes íons ou não. Em prosseguimento a este trabalho, sugere-se um estudo dos íons metaestáveis, em particular MIKES, e estudos de alta resolução que poderão resolver esta dúvida, e assim definir ainda mais os caminhos de fragmentação.

Durante o transcorrer do trabalho foram encontradas algumas dificuldades na preparação de alguns dos compostos estudados. A reação de furoína com cloridrato de p - nitrofenilhidrazina (35)

por exemplo, resultou numa mistura de produtos, cujos espectros de massa sugerem a possibilidade de rearranjos durante a reação. O estudo desta reação não foi concluído, porém seria interessante fazê-lo futuramente, identificar e analisar os seus produtos.

Na preparação de furila (29), benzila (31) e p - anisila (33), utilizamos a vitamina B - 1 (tiamina) para efetuar a oxidação das benzoínas correspondentes. A idéia de usar este composto numa reação de oxidação, surgiu da verificação experimental durante a condensação do furfuraldeído na presença de vitamina B-1. Esta reação forneceu uma mistura de furoína e furila²⁰, mas a reação não foi estudada. Apenas foi analisada, no sentido de verificar a possibilidade de controlar a reação na produção de furoína e furila. Para isto fez-se uma série de reações em condições variadas (Tabela 1, Experimental). Dos resultados obtidos pôde-se concluir que realmente é possível obter um bom rendimento de furila aumentando apenas o tempo de reação. Pode ser que nesta reação a furoína se forme inicialmente por uma condensação benzoínica e o produto a seguir sofre oxidação com a vitamina B - 1, como indicado na Equação 30¹⁸. Este último passo é confirmado pela

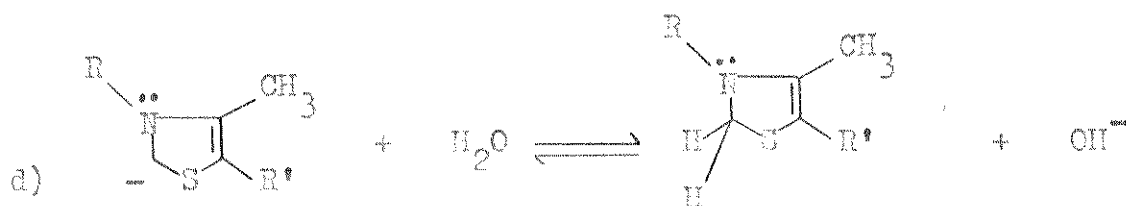
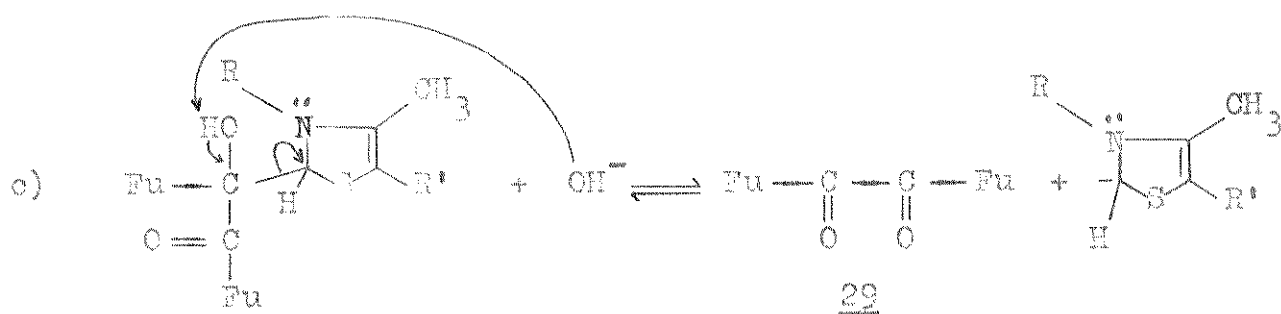
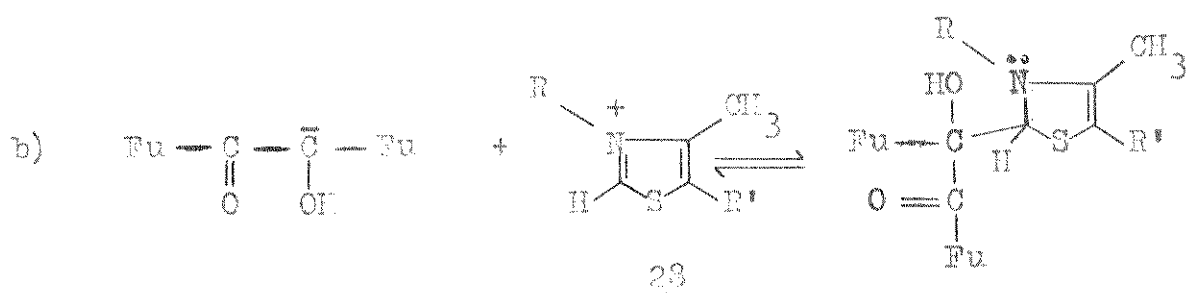
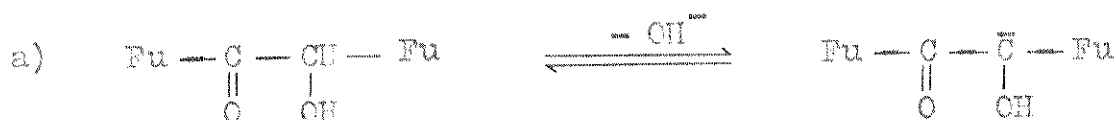
(30)



reação de furoína na presença de vitamina B - 1 (Tabela 2, Experimental).

Observou-se que a benzoína (30), assim como a p - anisoína (38), cuja formação foi constatada apenas por cromatografia em camada delgada devido à rapidez da oxidação, também sofrem oxidação na presença de vitamina B - 1 e base (KOH), mas a quantidade de dicetona formada depende principalmente da quantidade de vitamina B - 1 usada.²⁶

Apesar dos dados obtidos não permitirem uma conclusão definitiva sobre o curso desta reação, pode-se sugerir um mecanismo possível para a mesma :



onde:



A comprovação deste mecanismo porém, requer um estudo mais aprofundado da reação. Uma sugestão para isto, seria a realização desta oxidação em atmosfera inerte, para verificar qual a influência do oxigênio molecular no andamento da reação. Poderia ser feita também uma análise das estruturas dos outros produtos formados na reação, cuja presença foi constatada apenas por cromatografia em camada delgada.

Neste trabalho, apesar de algumas perguntas, sobre o comportamento dos compostos estudados, terem sido respondidas, muitas outras não o foram, sugerindo a continuação do trabalho para estudos mais aprofundados.

A tese apresenta um estudo exploratório, abrindo caminhos, para pesquisas futuras, pois não se esgota em si mesma. Na realidade, este é um dos objetivos de qualquer pesquisa, abrir novos caminhos a serem investigados.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - H. Pyysalo e E. Honkanen, Acta Chem. Scand., B, 30, 792(1976)
- 2 - C. Djerassi e S. Sample, Nature, Lond., 208, 1314, (1965);
R.J.C. Kleipool e J.T. Heins, idem, 203, 1280, (1964).
- 3 - A. Bhati, R.A.W. Johnstone e B.J. Millard, J. Chem. Soc. (C),
358(1966).
- 4 - K.G. Das, P.S. Kulkarni e C.A. Chinchwadkar, Indian J. Chem.,
7, 140(1969).
- 5 - H. Budzikiewicz, C. Djerassi e D.H. Williams, "Mass Spectrometry of Organic Compounds", Holden - Day, Inc., São Francisco, (1967).
- 6 - D. Goldsmith e C. Djerassi, J. Org. Chem., 31, 3661(1966).
- 7 - S.K. Bhasin e D.N. Sen, J. Indian Chem. Soc., 50, 155(1973).
- 8 - Ref. 5, Cap. 10, p. 400 a 405.
- 9 - Ref. 5, Cap. 3, p. 155 a 162.
- 10- J.B. Stanley, V.J. Senn, D.F. Brown e F.G. Dollear, Applied Spec., 27, 143(1973).
- 11- C. Kascheres, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, (1975).
- 12- R. Hüttenrauch e U. Olthoff, Pharmazie, 24, 238(1969).

- 13- E.B. Mano e A.P. Soabra, "Práticas de Química Orgânica", EDART, São Paulo, (1969), p. 232.
- 14- A.I. Vogel, "Practical Organic Chemistry", 3ª Edição, Longman ' Group Ltd., Londres, (1970), p. 835.
- 15- A.J. Lapworth, J. Amer. Chem. Soc., 83, 995(1903);
J.P. Kuebrich, R.L. Schwen, M.Wang e M.E. Lupes, J. Amer. Chem. Soc., 93, 1214(1971).
- 16- J.D. Roberts e M.C. Caserio, "Basic Principles of Organic Chemistry", W.A. Benjamin, Inc., Nova Iorque, (1964), p. 950;
J. March, "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure", McGraw - Hill Kogakusha, Ltda., Japão, (1968), p. 714;
R. Adams, W.E. Bachmann, A.H. Blatt, L.F. Fieser, J.R. Johnson e H.R. Snyder, "Organic Reactions", John Wiley and Sons , Inc., Londres, (1962), vol. IV, p. 272.
- 17- W. Utermark e W. Shicke, "Melting Point Tables of Organic Compounds", 2ª Edição, Interscience Publishers, (1963).
- 18- R. Breslow, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1762(1957);
idem, 80, 3719(1958);
J.J. Mieyal, G. Bantle, R.G. Votaw, I.A. Rosner e H.Z. Sable, J. Biol. Chem., 246, 5213(1971);
A. Takamizawa, K. Hirai, Y. Hamashima e S. Matsumoto, Tetrahedron Letters, 5071(1967);
A. Takamizawa, K. Hirai, Y. Hamashima, S. Matsumoto e T. Ishibe, Chem. Pharm. Bull., 16, 1210(1968).
- 19- K. Nakanishi, "Infrared Absorption Spectroscopy", Holden Day , Inc., São Francisco e Nankodo Co. Ltd., Toquio, (1962);

- I.R. Dyer, "Aplicações da Espectroscopia de Absorção dos Com - postos Orgânicos", Editora Edgard Blücher, Ltd.;
- R.M. Silverstein, G.C. Bassler e T.C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley and Sons, Inc. Nova Iorque, (1967)
- 20- C.C. Caballero e R. Van Fossen de Bravo, Ciência e Cultura , Suplemento 28, 161(1976).
- 21- R.L. Shriner e R.C. Fuson, "The Systematic Identification of Organic Compounds", 3ª Edição, J.Wiley and Chapman and Hall , (1948).
- 22- G.H. Stempl Jr., J. Amer. Chem. Soc., 56, 1351(1934).
- 23- L.F. Fieser, "Organic Experiments", 2ª Edição, Lexington, Mass., Heath, (1968).
- 24- F.L. Schneider, "Qualitative Organic Microanalysis. Cognition and Recognition of Carbon Compounds", Academic and Springer , Nova Iorque, (1964), p. 397.
- 25- L. Klasinc, P. Stefanović, S. Adam e H. Güsten, Org. Mass Spec trom., 11, 171(1976).
- 26- Resultados não publicados.

APPENDICE I

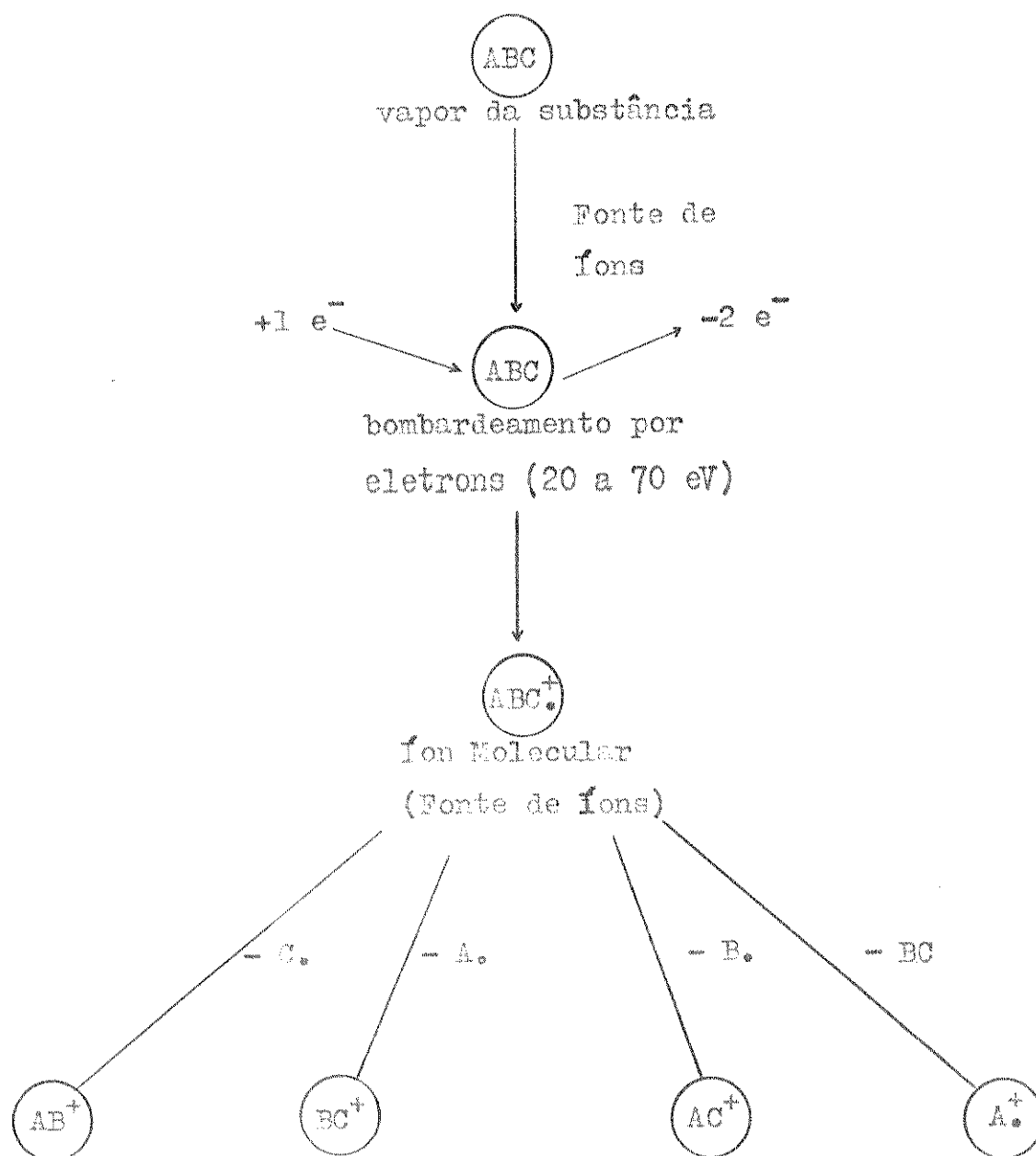
PRINCÍPIOS BÁSICOS DA ESPECTROMETRIA DE MASSA

Um espectrômetro de massa é um aparelho projetado para ionizar uma quantidade muito pequena de amostra (0,1 a 1 mg), vaporizada, pelo bombardeamento da mesma com um feixe de eletrons e nergéticos. Isto produz íons positivos formados a partir de moléculas neutras, pela perda de um ou mais eletrons, ou pela quebra da molécula em dois ou mais fragmentos. Os componentes básicos de um espectrômetro de massa são: um sistema de entrada; uma fonte de íons gasosos; uma região de dispersão sob vácuo (Analisador), na qual os íons com diferentes relações de massa/carga (m/z) são forçados a passar por diferentes caminhos, e um detector que localiza as trajetórias percorridas pelos diferentes íons.

O sistema de entrada conduz a amostra em qualquer estado físico, para uma região de alto vácuo ($\sim 10^{-6}$ Torr) aquecida, onde se rá volatilizada, e posteriormente para a fonte de íons onde será mantido um fluxo constante de entrada da amostra durante toda a varredura do espectro.

A fonte iônica, é na maioria das vezes, uma pequena câmara onde os átomos ou moléculas são bombardeados por um feixe de eletrons energéticos obtidos de um filamento aquecido (geralmente de tungstênio ou rênio). A energia dos eletrons varia entre 20 e 100 eV, valor muito superior ao necessário para a ionização de u na molécula (entre 7 e 16 eV), mas que garante que o impacto dos eletrons provocará modificações perceptíveis na mesma. A colisão dos eletrons com as moléculas forma íons positivos, alguns dos quais são de peso molecular (íon molecular) e outros são fragmentos originados a partir do íon molecular por decomposições unimoleculares. A produção de íons na fonte pode ser representada pelo Esquema I.

Os íons formados na fonte (íons moleculares, íons fragmentos e íons isotópicos) e acelerados por meio de um campo elétrico com um certo potencial V, passam através de fendas colimado-



ESQUEMA I - Produção de íons na fonte de um espectrômetro de massa

ras e entram num tubo altamente evacuado (tubo analisador).Aqui são submetidos a um campo magnético e defletidos de acordo com sua relação massa/carga. Os tipos de analisadores usados nos espectrômetros de massa comuns, de focalização simples (focalização segundo a direção) são :

1 - ANALISADOR DE DEFLEXÃO IÔNICA COM CAMPO MAGNÉTICO

Os íons no tubo analisador, sob ação do campo magnético (Figura I), seguem trajetórias circulares cujos raios são dados por:

$$\frac{1}{r^2} = \frac{B^2 \cdot z}{2V \cdot m} \quad \text{ou} \quad \frac{m}{z} = \frac{B^2 \cdot r^2}{2V}$$

onde B é o valor do campo magnético; V é a diferença de potencial e m/z é a relação entre as massas iônicas e as cargas iônicas. No tubo analisador os íons são separados por vários caminhos diferentes de acordo com sua relação massa/carga. Os íons que possuem a mesma relação m/z seguem o mesmo caminho, sendo que os caminhos de raio maior são percorridos pelos íons cuja relação massa/carga é menor. Portanto, no tubo analisador existem numerosos feixes de íons, cada um contendo apenas íons com determinada relação m/z .

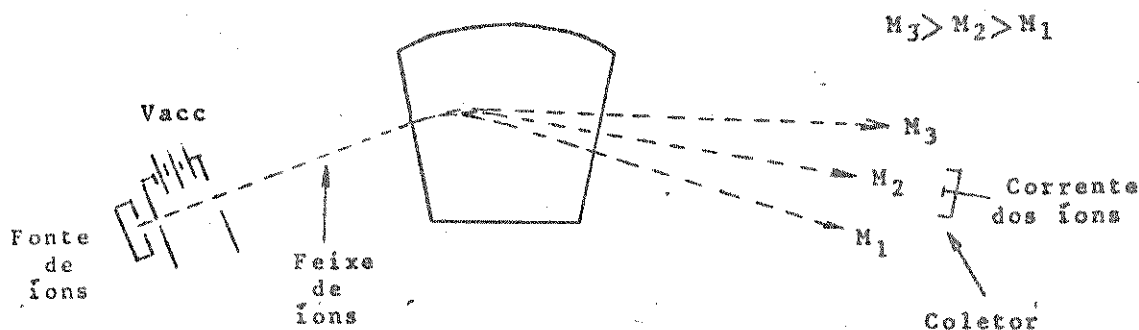


FIGURA I - Focalização simples com campo magnético.

2 - DEFLEXÃO IÔNICA COM FILTRO DE MASSA QUADRUPOLAR

Um analisador quadrupolar consiste de um tubo contendo quatro polos cilíndricos colocados paralelamente no seu interior (Figura II). Os íons penetram no tubo através de um pequeno orifício e são submetidos a uma corrente de radiofrequência oscilante. Apenas alguns íons com determinada relação massa/carga, conseguem atravessar a trajetória ao longo dos quatro polos cilíndricos, sendo que os outros íons que possuem oscilações variáveis serão neutralizados pela colisão com algum dos quatro polos. A varredura do espectro é feita mudando gradualmente a voltagem de e radiofre- quência mantendo porém, constante a razão entre eles e a frequên- cia de oscilação.

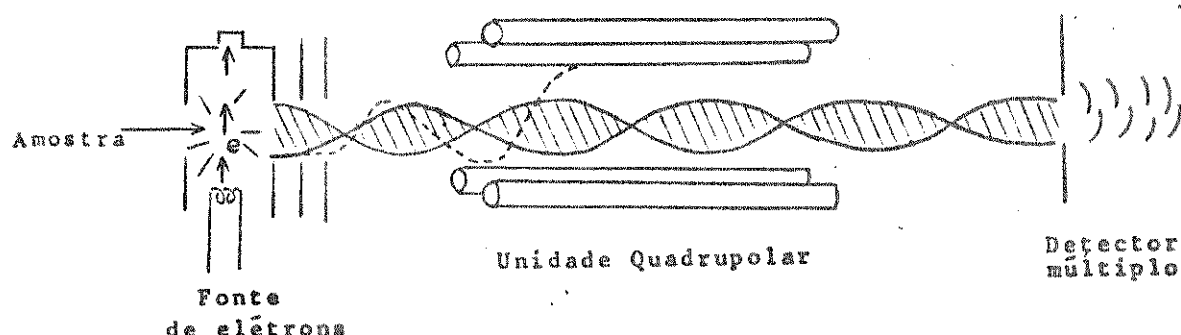


FIGURA II - Esquema de um analisador quadrupolar. A região hachurada representa a trajetória estável de um íon com determinada relação m/z . A linha pontilhada representa a trajetória instável de um íon com m/z diferente. Quando em contato com um dos polos, o íon sofre neutralização.

3 - ANALISADOR DUPLO

Além dos espectrômetros de massa de focalização simples com campo magnético ou filtro quadrupolar, existem os de focalização dupla com um campo magnético e um campo eletrostático, como por exemplo o desenvolvido por Nier - Johnson. Estes aparelhos são usados para obter alta resolução, ou seja, para distinguir íons que diferem por uma fração de massa muito pequena, por exemplo, entre CO^+ de massa exatamente 27,9949 e N_2^+ de massa exata 28,0062 unidades de massa atômica (u.m.a.). Nos analisadores de focalização dupla, os íons são separados de acordo com sua relação m/z no setor magnético, e de acordo com sua energia cinética no setor elétrico. A Figura III representa um analisador deste tipo (com geometria inversa de Nier - Johnson), no qual o setor magnético precede o setor elétrico. Desta forma todos os íons analisados possuem a mesma relação m/z e a mesma energia cinética.

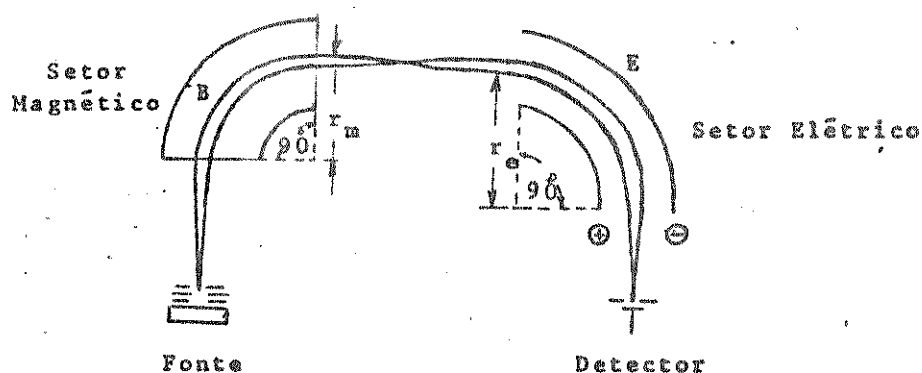
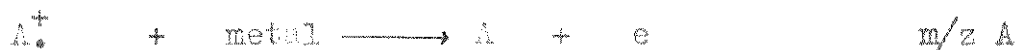


FIGURA III - Analisador de focalização dupla. B = Campo magnético e E = Campo elétrico.

Depois que o feixe de íons é separado em diversos feixes de acordo com as relações massa / carga dos mesmos, no tubo analisador, eles atravessam uma fenda, incidindo no sistema detector, onde sua corrente elétrica é medida e registrada. Este nada mais é do que uma placa fotográfica que intercepta as trajetórias dos íons e grava a posição e a intensidade de cada feixe iônico. Para cada imagem encontrada na chapa pode se encontrar o raio de curvatura correspondente ao caminho iônico e daí calcular a relação massa / carga do íon considerado. A intensidade de cada pico é então registrada no espectro e através desta informação pode-se saber a quantidade de cada íon com determinada relação m/z formado pelo bombardeamento original. As reações que ocorrem no detector (reações de neutralização) estão exemplificadas nas equações abaixo (Esquema II).



ESQUEMA II - Reações típicas de neutralização que ocorrem no detector.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - J. March, "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure", Mc Graw Hill, Kogakusha, Ltda, Japão, (1968).
- 2 - F.W. McLafferty, "Interpretación de los Espectros de Masas" , Ed. Reverté, S.A., Barcelona , Espanha, (1969).
- 3 - B.H. Mahan, "Química um Curso Universitário", Ed. Edgard Blücher, Ltda., São Paulo, (1970).
- 4 - M.C. Hamming e W.G. Foster, "Interpretation of Mass Spectra , of Organic Compounds", Academic Press, Nova Iorque, (1972).
- 5 - D.H. Williams e I. Fleming, "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry", Mc Graw Hill Publishing Co., Ltda., Londres.
- 6 - R.M. Silverstein, G.C. Bassler e T.C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley and Sons, Inc Nova Iorque (1967).
- 7 - R.W. Kiser, "Introduction to Mass Spectrometry and Its Applications", Prentice Hall, Nova Jersey (1965)

APENDICE II

INDICE

	P.
TABELA I - Espectro de massa da fenilhidrazona de furila (14)	127
TABELA II - Espectro de massa da p - nitrofenilhidrazona de furila (15)	129
TABELA III - Espectro de massa da p - nitrofenilhidrazona de benzila (16)	131
TABELA IV - Espectro de massa da p - nitrofenilhidrazona de p - anisila (17)	133
TABELA V - Espectro de massa da 2,4 - dinitrofenilhidrazona de furila (18)	135
TABELA VI - Espectro de massa da 2,4 - dinitrofenilhidrazona de benzila (19)	138
TABELA VII - Espectro de massa da 2,4 - dinitrofenilhidrazona de p - anisila (20)	140
TABELA VIII - Espectro de massa da 2,4 - dinitrofenilhidrazona de benzoína (21)	144
TABELA IX - Espectro de massa da p - nitrofenilhidrazona de O - metilbenzoína (22)	147
TABELA X - Espectro de massa da p - nitrofenilhidrazona de O - etilbenzoína (23)	149
TABELA XI - Espectro de massa da p - nitrofenilhidrazona de O - metilfuroína e furoína (24 e (25))	150

TABELA I - ESPECTRO DE MASSA DA FENILHIDRAZONA DE FURILA (14).

COMPOSIÇÃO ELEMENTAR: $C_{16}H_{12}N_2O_3$

PESO MOLECULAR: 280

OBSERVAÇÕES: MAT 311A/70eV/1000 μ A/Res~1000/T AMOS-
TRA = 92°C

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
17	2,1	53	1,3	74	0,2	96	3,6	120	0,2
18	9,3	54	0,3	75	0,5	97	0,4	121	0,3
27	0,9	55	1,8	76	1,2	98	0,1	122	0,1
28	46,4	56	0,2	77	44,3	99	0,1	123	0,1
29	0,8	57	0,5	78	5,2	101	0,2	124	0,1
30	0,1	58	0,2	79	2,1	102	0,5	126	2,1
31	0,1	59	0,1	80	0,2	103	1,0	127	0,3
32	9,3	60	0,2	81	0,4	104	0,9	128	2,1
37	0,4	61	0,1	82	0,2	105	9,3	129	1,0
38	2,2	62	0,4	83	0,3	106	1,3	130	8,8
39	19,6	63	2,4	84	0,1	107	38,1	131	1,9
40	1,6	64	4,1	85	0,1	108	3,1	132	0,4
41	1,3	65	29,9	87	0,1	109	0,3	133	0,3
42	0,2	66	2,9	88	0,1	110	0,1	134	0,1
43	0,5	67	2,3	89	1,0	111	0,2	139	0,1
44	0,4	68	0,6	90	1,0	114	0,1	140	1,6
45	0,1	69	0,4	91	14,4	115	0,4	141	0,7
49	0,1	70	0,2	92	41,6	116	0,2	142	0,2
50	0,9	71	0,3	93	6,2	117	0,3	143	0,1
51	5,7	72	0,1	94	2,9	118	0,8	144	0,2
52	1,9	73	0,2	95	55,2	119	0,7	145	0,3

TABELA I - continuação.

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
146	0,3	162	0,1	186	0,4	221	0,2	253	3,1
147	10,8	165	0,2	187	0,2	222	0,1	254	0,4
148	1,3	166	0,1	189	0,1	223	2,1	262	0,1
149	0,5	167	0,2	190	0,4	224	0,3	263	0,1
150	0,1	168	0,2	191	0,1	225	0,1	264	1,9
151	0,1	169	0,3	194	0,1	226	0,2	265	0,4
152	0,2	170	0,8	195	0,3	233	0,1	278	0,1
153	0,2	171	0,2	196	0,1	234	0,2	279	1,7
154	0,1	172	0,1	197	0,1	235	1,2	280	100
155	0,4	174	0,1	205	0,1	236	0,2	281	19,6
156	0,7	175	4,3	206	0,1	237	0,1	282	3,1
157	1,0	176	0,7	207	0,2	238	0,2	283	0,4
158	7,2	177	0,1	208	0,1	240	0,7	-	-
159	3,1	183	0,4	211	0,3	250	0,2	-	-
160	0,8	184	4,1	212	0,3	251	0,1	-	-
161	0,3	185	2,1	213	0,1	252	11,9	-	-

TABELA II - ESPECTRO DE MASSA DA: p-NITROFENILHIDRAZONA DE FURI-
LA (15).COMPOSIÇÃO ELEMENTAR: $C_{16}H_{11}N_3O_5$

PESO MOLECULAR: 325

OBSERVAÇÕES: MAT 311A/70eV/1000 μ A/Res~1200/T AMOS-
TRA = 168°C

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
17	2,2	52	2,8	72	0,4	92	5,2	113	0,4
18	8,7	53	2,9	73	0,5	93	3,5	114	0,2
26	0,6	54	0,7	74	0,3	94	7,8	115	0,6
27	2,2	55	4,8	75	3,9	95	97,0	116	0,2
28	22,2	56	1,5	76	4,3	96	6,3	117	0,6
29	3,0	57	4,8	77	3,0	97	2,4	118	1,3
30	37,0	58	0,9	78	1,3	98	0,7	119	1,5
31	3,3	59	0,4	79	4,1	99	0,4	120	0,7
32	2,4	60	0,6	80	1,9	101	0,5	121	1,1
37	0,4	61	0,2	81	2,6	102	0,8	122	6,7
38	1,9	62	0,6	82	1,1	103	0,9	123	1,1
39	22,2	63	5,6	83	2,6	104	1,1	124	0,4
40	1,5	64	8,5	84	0,9	105	1,1	125	0,7
41	4,4	65	8,2	85	1,5	106	1,2	126	0,4
42	1,1	66	1,5	86	0,2	107	66,7	127	0,5
43	4,8	67	4,1	87	0,2	108	4,4	128	1,1
44	2,8	68	1,9	88	0,3	109	1,9	129	3,3
45	0,5	69	3,4	89	1,9	110	0,7	130	1,1
50	1,3	70	1,9	90	4,8	111	1,7	131	0,6
51	5,2	71	2,4	91	22,2	112	0,7	132	0,5

TABELA II - cont.

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
133	0,6	153	0,2	173	0,7	204	3,7	284	0,5
134	0,3	154	0,4	174	0,4	205	0,5	295	1,5
135	0,7	155	0,9	175	13,3	213	1,5	296	9,3
136	2,2	156	0,7	176	2,2	214	0,3	297	3,3
137	5,6	157	1,9	177	0,4	215	0,4	298	0,8
138	1,5	158	1,1	179	0,4	220	0,2	307	0,1
139	0,6	159	0,6	183	1,7	221	0,2	308	2,0
140	0,4	160	1,5	184	8,9	229	8,9	309	1,1
141	0,3	161	0,7	185	1,1	230	1,5	323	0,2
142	0,3	162	0,1	186	0,5	231	0,1	324	1,3
143	0,5	163	0,2	187	2,2	234	0,7	325	100
144	0,3	164	0,1	189	0,4	249	0,2	326	18,5
145	0,7	165	0,4	191	0,4	250	2,2	327	2,6
146	0,6	166	0,2	193	0,2	251	1,1	328	0,3
147	19,3	167	0,2	194	0,2	252	0,1	-	-
148	1,9	168	1,7	198	0,2	268	2,6	-	-
149	1,1	169	0,6	199	0,2	269	0,5	-	-
150	1,2	170	0,2	200	0,3	278	0,4	-	-
151	0,5	171	0,2	202	0,2	279	0,7	-	-
152	0,2	172	0,2	203	6,7	280	1,1	-	-

TABELA III - ESPECTRO DE MASSA DA p-NITROFENILHIDRAZONA DE BENZIL
LA (16).
COMPOSIÇÃO ELEMENTAR: $C_{20}H_{15}N_3O_3$
PESO MOLECULAR: 345
OBSERVAÇÕES: MAT 311A/70eV/1000 μ A/Res-1200/T AMOS-
TRA = 60°C

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
17	5,5	59	1,8	87	1,1	115	2,2	143	1,8
18	21,8	60	2,7	88	0,4	116	0,6	144	0,6
26	0,7	61	0,4	89	1,8	117	1,8	145	1,8
27	2,9	62	0,6	90	3,6	118	1,1	146	0,7
28	436	63	4,2	91	8,6	119	2,9	147	1,3
29	5,5	64	5,5	92	3,3	120	1,1	148	0,7
30	54,6	65	3,5	93	2,2	121	2,6	149	1,5
31	0,4	66	1,1	94	1,5	122	1,6	150	0,7
32	50,9	67	6,9	95	9,8	123	4,7	151	2,4
37	0,4	68	2,6	96	4,2	124	2,2	152	2,9
38	0,7	69	12,4	97	10,9	125	3,3	153	1,1
39	4,0	70	5,8	98	2,6	126	1,8	154	0,7
40	4,0	71	10,6	99	2,2	127	1,1	155	0,4
41	10,9	72	2,2	100	0,4	128	1,5	156	0,4
42	2,9	73	2,2	101	0,6	129	1,1	157	0,9
43	18,2	74	1,5	102	0,4	130	0,4	158	0,7
44	1,5	75	2,4	103	7,3	131	1,6	159	1,8
45	1,6	76	4,0	104	15,6	132	1,1	160	0,6
46	0,4	77	74,6	105	10,0	133	2,2	161	1,3
50	2,9	78	6,2	106	10,2	134	0,7	162	0,4
51	8,4	79	5,8	107	6,9	135	2,2	163	1,6
52	3,3	80	2,6	108	2,9	136	0,9	164	1,1
53	2,6	81	10,0	109	6,6	137	12,4	165	8,4
54	1,5	82	4,7	110	2,9	138	2,2	166	2,9
55	15,6	83	12,0	111	6,9	139	4,0	167	3,8
56	6,2	84	4,4	112	2,2	140	1,5	168	8,7
57	17,8	85	7,3	113	1,1	141	1,1	169	2,2
58	4,4	86	0,7	114	0,7	142	1,1	170	0,7

TABLEA III - cont.

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
171	0,4	193	3,3	215	0,4	237	0,4	276	0,2
172	0,4	194	47,3	216	0,7	238	0,7	278	0,2
173	1,1	195	7,6	217	0,4	239	0,4	280	0,2
174	0,4	196	1,1	218	0,6	240	4,4	298	0,2
175	1,1	197	0,4	219	0,7	241	0,6	299	0,1
176	0,7	198	0,2	220	0,4	242	0,1	300	0,2
177	2,0	199	0,4	221	0,7	243	0,1	313	0,2
178	1,8	200	0,4	222	0,9	244	0,1	314	0,1
179	2,0	201	0,9	223	6,9	246	0,4	315	2,2
180	1,1	202	0,7	224	1,1	247	0,4	316	0,6
181	0,6	203	0,7	225	0,4	248	0,6	317	0,2
182	0,7	204	0,4	226	0,2	249	0,4	328	0,4
183	1,1	205	1,1	227	0,2	250	0,7	329	0,7
184	0,4	206	0,4	228	0,1	251	0,4	330	0,1
185	0,6	207	0,7	229	0,2	252	0,4	331	0,1
186	0,2	208	0,7	230	0,4	260	0,2	344	5,8
187	0,9	209	0,4	231	0,4	261	0,2	345	65,5
188	0,4	210	0,7	232	0,7	262	0,4	346	13,5
189	0,7	211	0,4	233	0,4	263	0,2	347	1,8
190	0,4	212	0,4	234	0,9	264	0,6	348	0,2
191	1,1	213	0,4	235	0,6	265	0,2	-	-

TABELA IV - ESPECTRO DE MASSA DA p-NITROFENILHIDRAZONA DE p-ANISILA (17).

COMPOSIÇÃO ELEMENTAR: $C_{22}H_{19}N_3O_5$

PESO MOLECULAR: 405

OBSERVAÇÕES: MAT 311A/70eV/600 μ A/Res~1000/T AMOSTRA
= 180°C

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
39	2,0	63	4,5	90	4,5	120	0,6	141	0,7
40	0,3	64	7,3	91	5,5	121	1,4	142	0,2
41	0,7	65	2,3	92	14,5	122	0,7	147	0,2
42	0,1	66	0,3	93	1,4	123	0,2	149	0,2
43	1,1	67	0,1	94	0,1	124	0,3	150	0,1
44	0,4	68	0,05	95	0,2	125	0,4	151	0,2
45	0,1	69	0,1	101	0,1	126	0,2	152	1,0
50	1,1	70	0,1	102	0,8	127	0,4	153	0,7
51	1,3	71	0,1	103	2,7	128	0,2	154	0,4
52	1,3	74	0,2	104	1,4	129	0,1	155	0,2
53	0,9	75	1,5	105	0,7	131	0,4	156	0,2
54	0,1	76	3,6	106	0,5	132	0,8	157	0,2
55	0,3	77	20	107	9,1	133	10,0	158	0,1
56	0,1	78	2,7	108	1,5	134	4,5	159	0,3
57	0,2	79	2,7	109	0,2	135	100	160	0,3
58	0,1	80	0,5	115	0,5	136	10,0	165	0,3
59	0,1	81	0,5	116	0,1	137	4,5	166	0,2
60	0,1	82	0,05	117	0,2	138	0,6	167	0,3
61	0,1	83	0,1	118	0,8	139	0,6	168	0,5
62	0,5	89	0,5	119	1,7	140	0,6	169	0,8

TABELA IV - cont.

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
170	0,1	198	0,2	228	0,3	256	0,4	388	0,4
175	0,2	199	0,2	229	0,4	269	4,5	389	0,4
179	0,1	202,5	1,1	230	0,1	270	5,5	390	0,3
180	0,4	203	0,2	237	0,1	271	0,8	391	0,1
181	1,0	208	0,2	238	0,2	272	0,1	402	0,1
182	0,5	209	2,1	239	0,5	296	0,5	403	0,2
183	0,5	210	0,5	240	0,8	197	0,1	404	1,6
184	0,3	211	0,6	241	0,2	298	0,03	405	52,7
185	0,1	212	0,5	243	0,1	359	0,1	406	12,7
192	0,2	213	0,2	244	2,3	360	0,1	407	2,3
193	0,2	223	4,5	245	0,3	365	0,1	408	0,3
194	0,2	224	47,3	246	0,05	373	0,1	-	-
195	0,5	225	7,7	253	5,0	374	0,1	-	-
196	0,7	226	0,8	254	1,0	375	0,3	-	-
197	0,7	227	1,36	255	2,3	376	0,2	-	-

TABELA V - ESPECTRO DE MASSA DA 2,4-DINITROFENILHIDRAZONA DE FURILA (18).

COMPOSIÇÃO ELEMENTAR: $C_{16}H_{10}N_4O_7$

PESO MOLECULAR: 370

OBSERVAÇÕES: MAT 311A/70eV/600 μ A/Res~1000/T AMOS-
TRA = 160°C

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
26	0,24	51	4,09	72	0,01	93	4,55	114	0,14
27	0,62	52	1,52	73	0,08	94	5,91	115	0,17
28	8,9	53	1,36	74	0,76	95	100,0	116	0,17
29	0,76	54	0,32	75	2,42	96	5,61	117	0,23
30	6,82	55	3,18	76	1,97	97	0,61	118	0,71
31	0,2	56	0,2	77	2,42	98	0,08	119	0,56
32	1,82	57	0,06	78	3,18	99	0,23	120	0,23
37	0,32	58	0,02	79	2,88	100	0,26	121	0,29
38	2,42	59	0,06	80	0,61	101	0,53	122	0,68
39	12,58	60	0,05	81	0,2	102	0,53	123	0,14
40	0,91	61	0,17	82	0,44	103	0,76	124	0,11
41	0,5	62	2,12	83	5,76	104	0,53	125	0,12
42	0,26	63	4,09	84	1,67	105	0,53	126	0,44
43	0,53	64	2,58	85	0,14	106	0,70	127	0,44
44	0,38	65	2,73	86	0,06	107	15,0	128	0,41
45	0,08	66	0,76	87	0,2	108	1,36	129	0,35
46	0,11	67	2,27	88	0,56	109	0,21	130	0,36
47	0,02	68	0,76	89	1,97	110	0,05	131	0,53
48	0,03	69	0,23	90	1,52	111	0,29	132	0,32
49	0,08	70	0,09	91	5,0	112	0,2	133	0,26
50	1,06	71	0,12	92	1,36	113	0,11	134	0,17

TABELA V - cont.

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
135	0,79	156	0,44	177	0,23	198	0,09	219	0,08
136	0,35	157	0,29	178	0,18	199	0,29	220	0,36
137	0,11	158	0,29	179	0,15	200	0,15	221	0,15
138	0,08	159	0,41	180	0,06	201	0,16	222	0,08
139	0,26	160	1,06	181	0,21	202	0,15	223	0,09
140	0,41	161	0,26	182	1,21	203	0,17	224	0,3
141	0,11	162	0,11	183	1,21	204	0,38	225	0,08
142	0,18	163	0,35	184	0,36	205	0,14	226	0,02
143	0,11	164	0,23	185	0,76	206	0,08	227	0,06
144	0,11	165	0,33	186	0,21	207	0,11	228	0,52
145	0,3	166	0,2	187	0,12	208	0,06	229	0,61
146	0,23	167	0,24	188	1,36	209	0,06	230	0,21
147	4,39	168	0,32	189	0,24	210	0,03	231	0,27
148	0,68	169	0,2	190	0,18	211	0,06	232	0,15
149	0,59	170	0,26	191	0,26	212	0,61	233	0,06
150	0,11	171	0,17	192	0,18	213	0,27	234	0,06
151	0,11	172	0,11	193	0,12	214	0,36	235	0,12
152	0,76	173	0,5	194	0,09	215	0,09	236	0,03
153	0,17	174	0,35	195	1,36	216	0,15	237	0,03
154	0,2	175	1,36	196	0,21	217	0,05	238	0,06
155	0,19	176	0,58	197	0,21	218	0,09	239	0,03

TABELA V - cont.

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
240	0,02	258	0,14	275	0,15	301	0,07	336	0,02
241	0,03	259	0,24	276	0,17	302	0,11	337	0,12
242	0,06	260	0,06	277	0,09	306	0,02	338	0,05
243	0,12	261	0,03	278	0,08	307	0,04	340	0,12
244	0,06	262	0,06	279	0,12	308	0,09	341	0,70
245	0,11	263	0,09	280	0,08	309	0,27	342	0,18
246	0,03	264	0,03	281	0,08	310	0,06	343	0,05
247	0,03	265	0,02	282	0,06	311	0,09	353	0,79
248	0,61	266	0,15	283	0,12	312	0,03	354	0,27
249	0,30	267	0,09	284	0,03	313	0,15	355	0,06
250	0,18	268	0,06	294	0,18	314	0,03	369	0,19
251	0,12	269	0,06	295	0,52	322	0,11	370	30,3
252	0,03	270	0,06	296	0,27	323	0,27	371	5,91
253	0,06	271	0,03	297	0,11	324	0,36	372	1,06
254	0,02	272	0,03	298	0,03	325	0,24	373	0,14
255	0,03	273	0,02	299	0,06	326	0,06	374	0,01
256	0,02	274	0,79	300	0,02	329	0,03	-	-

TABELA VI - ESPECTRO DE MASSA DA 2,4-DINITROFENILHIDRAZONA DE BENZILA. (19).

COMPOSIÇÃO MOLECULAR: $C_{20}H_{14}N_4O_5$

PESO MOLECULAR: 390

OBSERVAÇÕES: MAT 311A/70eV/T AMOSTRA= 150°C

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
16	0,80	45	0,27	67	0,27	89	1,73	110	0,13
17	1,47	46	0,16	68	0,29	90	1,33	111	0,44
18	5,07	48	0,16	69	0,27	91	0,80	112	0,33
26	0,33	49	0,16	70	0,17	92	0,69	113	0,27
27	0,97	50	2,67	71	0,20	93	0,67	114	0,27
28	25,33	51	8,00	73	0,27	94	0,33	115	0,60
29	1,13	52	2,27	74	0,87	95	0,29	116	0,27
30	9,33	53	0,53	75	1,87	96	0,17	117	0,27
31	0,80	54	0,33	76	3,47	97	0,20	118	0,24
32	5,33	55	0,47	77	46,67	98	0,13	119	0,44
34	0,13	56	0,27	78	7,20	99	0,16	120	0,29
35	0,17	57	0,33	79	1,87	100	0,13	121	0,33
36	0,27	58	0,27	80	0,67	101	0,27	122	0,8
37	0,29	59	0,13	81	0,33	102	0,40	123	0,27
38	1,60	60	0,20	82	0,20	103	3,73	124	0,16
39	2,40	61	0,33	83	0,24	104	6,67	125	0,20
40	0,53	62	2,40	84	0,17	105	100,0	126	0,27
41	0,69	63	3,60	85	0,20	106	8,67	127	0,29
42	0,27	64	1,87	86	0,16	107	0,83	128	0,47
43	0,53	65	0,80	87	0,27	108	0,27	129	0,20
44	0,40	66	0,47	88	0,80	109	0,17	130	0,13

TABELA VI - cont.

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
131	0,27	154	0,27	182	0,87	221	0,20	266	0,13
132	0,16	155	0,17	183	0,27	222	1,20	267	0,80
133	0,17	156	0,13	190	0,13	223	0,53	268	0,40
134	0,07	159	0,24	191	0,33	224	0,51	269	0,27
135	0,27	160	0,13	192	0,64	225	0,17	270	0,07
136	0,40	162	0,16	193	2,67	226	0,16	296	0,24
137	0,27	163	0,80	194	0,67	227	0,13	311	0,13
138	0,27	164	0,67	195	0,53	228	0,13	342	0,40
139	0,80	165	2,93	196	0,24	237	0,13	343	0,27
140	0,47	166	1,73	197	0,13	238	0,67	344	0,13
141	0,33	167	0,80	204	0,16	239	0,93	355	0,20
142	0,13	168	0,31	205	0,24	240	0,40	373	0,93
143	0,13	169	0,27	206	0,20	241	0,27	374	0,33
144	0,13	171	0,17	207	0,29	242	0,13	275	0,11
145	0,13	172	0,16	208	0,27	250	0,11	389	0,27
148	0,13	176	0,40	209	0,40	251	0,53	390	10,0
149	0,20	177	0,53	210	0,24	252	0,24	391	2,67
150	0,17	178	0,67	211	0,27	253	0,27	392	0,53
151	0,40	179	0,56	212	0,16	254	0,13	393	0,11
152	2,00	180	0,40	213	0,13	255	0,13	-	-
153	0,51	181	0,44	220	0,11	259	0,2	-	-

TABELA VII - ESPECTRO DE MASSA DA 2,4-DINITROFENILHIDRAZONA DE p-ANISILA (20).

COMPOSIÇÃO MOLECULAR: $C_{22}H_{18}N_4O_7$

PESO MOLECULAR: 450

OBSERVAÇÕES: MAT 311A/70eV/600 μ A/T AMOSTRA=185°C /
Res~1000.

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
14	0,15	40	0,21	61	0,09	81	0,11	98,5	0,01
15	0,34	41	0,20	62	0,80	82	0,05	99	0,04
16	0,11	42	0,06	63	1,86	82,5	0,01	100	0,04
17	0,80	43	0,62	64	2,30	83	0,28	101	0,09
18	0,38	44	0,44	65	0,97	83,5	0,01	102	0,62
19	0,01	45	0,09	66	0,19	84	0,10	103	2,65
20	0,02	46	0,07	67	0,18	85	0,02	104	1,24
25	0,01	47	0,02	68	0,09	86	0,03	105	0,53
26	0,11	48	0,05	69	0,05	87	0,05	106	0,44
27	0,25	49	0,05	70	0,02	88	0,22	107	6,81
28	7,08	50	0,71	71	0,04	89	0,44	108	1,06
29	0,30	51	1,15	72	0,01	90	2,39	109	0,15
30	2,04	52	0,44	73	0,04	91	1,15	110	0,02
31	0,11	53	0,35	74	0,30	92	7,88	110,5	0,01
32	0,13	54	0,09	75	0,80	93	1,20	111	0,08
34	0,02	55	0,30	76	1,95	94	0,41	111,5	0,02
35	0,01	56	0,04	77	13,27	95	3,72	112	0,08
36	0,07	57	0,07	78	1,86	96	0,26	112,5	0,02
37	0,12	58	0,02	79	1,15	97	0,05	113	0,09
38	0,80	59	0,04	79,5	0,04	97,5	0,02	113,5	0,04
39	2,21	60	0,07	80	0,24	98	0,04	114	0,11

TABELA VII - continuação

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
115	0,22	131	0,44	148	0,05	163	0,08	178	0,08
116	0,07	132	0,62	148,5	0,01	163,5	0,02	178,5	0,03
117	0,13	133	18,58	149	0,29	164	0,14	179	0,20
118	0,80	134	4,16	149,5	0,01	164,5	0,02	180	0,24
118,5	0,02	135	100,0	150	0,16	165	0,21	181	0,37
119	0,97	136	13,27	151	0,37	166	0,17	182	0,30
119,5	0,03	137	1,15	152	0,80	167	0,16	183	0,26
120	0,39	138	0,14	153	0,46	168	0,25	184	0,12
120,5	0,03	139	0,43	153,5	0,01	169	0,35	184,5	0,005
121	0,35	140	0,69	154	0,18	169,5	0,01	185	0,07
121,5	0,01	141	0,30	155	0,08	170	0,08	185,5	0,009
122	0,19	141,5	0,01	156	0,18	170,5	0,02	186	0,02
123	0,12	142	0,11	156,5	0,02	171	0,05	186,5	0,01
124	0,12	142,5	0,01	157	0,27	171,5	0,01	187	0,03
125	0,11	143	0,04	158	0,07	172	0,06	187,5	0,005
126	0,12	143,5	0,01	159	0,44	173	0,04	188	0,04
127	0,27	144	0,07	160	0,25	174	0,03	189	0,03
127,5	0,07	145	0,09	161	0,04	175	0,04	190	0,02
128	0,12	146	0,04	161,5	0,01	176	0,04	191	0,04
129	0,06	147	0,19	162	0,04	177	0,05	192	0,07
130	0,06	147,5	0,01	162,5	0,01	177,5	0,02	192,5	0,05

TABELA VII - continuação

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
193	0,12	209	0,25	226	0,19	246	0,02	267	0,12
193,5	0,009	210	0,12	226,5	0,02	247	0,01	268	0,42
194	0,14	211	0,32	227	0,39	248	0,03	269	0,62
194,5	0,005	212	0,19	228	0,12	249	0,02	270	0,21
195	0,27	213	0,05	229	0,04	250	0,04	271	0,07
196	0,30	214	0,04	230	0,02	251	0,06	272	0,07
197	0,23	215	0,04	231	0,01	252	0,44	273	0,02
198	0,07	216	0,04	232	0,01	253	0,19	274	0,14
199	0,40	216,5	0,009	233	0,04	254	0,42	275	0,04
200	0,07	217	0,02	234	0,04	255	0,46	276	0,01
200,5	0,035	217,5	0,005	235	0,04	256	0,14	277	0,01
201	0,06	218	0,01	236	0,05	257	0,04	278	0,03
201,5	0,02	219	0,02	237	0,13	258	0,07	279	0,02
202	0,04	220	0,03	238	0,11	259	0,03	280	0,03
202,5	0,009	221	0,07	239	0,21	260	0,01	281	0,06
203	0,02	222	0,20	240	0,39	261	0,02	282	0,05
204	0,02	223	0,62	241	0,16	262	0,04	283	0,09
205	0,03	224	0,48	242	0,09	263	0,01	284	0,04
206	0,03	224,5	0,009	243	0,04	264	0,01	285	0,09
207	0,10	225	1,15	244	0,03	265	0,04	286	0,04
208	0,21	225,5	0,25	245	0,01	266	0,05	287	0,04

TABELA VII - cont.

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
288	0,02	312	0,02	341	0,11	386	0,02	418	0,05
289	0,44	313	0,04	342	0,04	387	0,04	419	0,04
290	0,11	314	0,25	343	0,03	388	0,06	420	0,18
291	0,02	315	0,18	344	0,01	389	0,08	421	0,05
292	0,01	316	0,05	345	0,02	390	0,04	422	0,01
293	0,01	317	0,02	346	0,02	391	0,02	433	0,37
294	0,05	322	0,03	356	0,09	392	0,01	434	0,19
295	0,02	323	0,01	357	0,04	401	0,02	435	0,06
296	0,02	324	0,01	358	0,02	402	0,42	436	0,07
297	0,05	325	0,02	359	0,05	403	0,12	437	0,01
298	0,35	326	0,02	360	0,09	404	0,05	448	0,06
299	0,17	327	0,02	361	0,04	405	0,30	449	0,23
300	0,05	328	0,0	362	0,02	406	0,09	450	32,74
301	0,02	329	0,05	363	0,01	407	0,02	451	8,23
306	0,01	330	0,03	370	0,24	410	0,07	452	1,42
307	0,01	331	0,02	371	0,05	411	0,02	453	0,20
308	0,01	332	0,02	372	0,05	412	0,01	454	0,03
309	0,01	338	0,12	373	0,03	415	0,01	-	-
310	0,01	339	0,04	374	0,02	416	0,04	-	-
311	0,02	340	0,01	375	0,01	417	0,11	-	-

TABELA VIII - ESPECTRO DE MASSA DA 2,4-DINITROFENILHIDRAZONA DE BENZOINA (21).

COMPOSIÇÃO MOLECULAR: $C_{20}H_{16}N_4O_5$

PESO MOLECULAR: 392

OBSERVAÇÕES: MAT 311A/70eV/600 μ A/Res $\sim$ 1000/T AMOS
TRA=195°

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
14	0,19	49	0,32	73	0,32	92	3,78	113,5	0,14
15	0,49	50	5,95	74	3,24	93	4,05	114	1,19
16	0,22	51	25,41	75	9,73	94	1,08	114,5	0,07
17	2,59	52	9,73	75,5	0,11	94,5	0,06	115	2,16
18	11,89	53	3,78	76	12,43	95	1,24	116	6,49
25	0,11	54	0,92	76,5	0,16	95,5	0,06	117	0,92
26	0,81	55	0,86	77	94,59	96	0,38	118	2,05
27	3,24	56	0,51	78	24,86	96,5	0,08	119	3,24
28	8,11	57	0,32	79	91,89	97	0,16	119,5	0,15
29	4,32	58	0,14	80	7,57	98	0,12	120	2,16
30	29,73	59	0,50	81	0,54	99	0,22	120,5	0,17
31	0,27	60	0,14	81,5	0,08	100	0,19	121	6,76
32	1,22	61	0,76	82	0,59	101	0,51	121,5	0,10
36	0,11	62	8,38	82,5	0,16	102	2,27	122	5,14
37	0,86	63	17,30	83	0,16	103	18,11	123	0,70
38	5,41	64	11,35	83,5	1,08	104	89,19	124	0,22
39	11,35	65	4,32	84	0,16	105	100,0	124,5	0,03
40	2,75	66	2,43	85	0,14	106	27,03	125	0,32
41	2,16	67	0,81	86	0,22	107	75,68	125,5	0,11
42	0,65	68	1,03	87	0,57	108	6,49	126	1,14
43	0,57	69	0,29	88	2,43	109	0,49	126,5	0,29
44	1,24	69,5	0,11	88,5	0,22	110	0,11	127	1,95
45	0,27	70	0,22	89	9,19	111	1,22	127,5	0,24
46	0,38	70,5	0,08	89,5	0,22	112	0,39	128	1,41
47	0,07	71	0,22	90	9,46	112,5	0,11	128,5	0,05
48	0,16	72	0,06	91	12,86	113	0,65	129	0,41

TABELA VIII - continuação

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
130	0,22	147	0,54	169	0,38	191	1,19	216	0,11
131	0,32	147,5	0,19	169,5	0,05	192	8,11	217	0,11
132	1,51	148	0,27	170	0,39	193	11,62	218	0,08
132,5	0,11	148,5	0,14	170,5	0,11	194	3,51	219	0,11
133	0,38	149	0,81	171	0,11	195	3,41	220	0,14
133,5	0,16	150	1,03	172	0,11	196	3,78	221	0,30
134	0,38	151	3,78	173	0,11	197	0,76	222	5,95
134,5	0,19	152	10,27	174	0,14	198	0,16	223	2,32
135	0,76	153	9,19	175	0,28	199	0,11	224	7,57
135,5	0,07	154	1,35	176	3,51	200	0,11	225	1,57
136	1,89	155	0,49	177	5,73	201	0,08	226	0,49
137	3,24	155,5	0,22	178	51,35	202	0,16	227	0,18
138	1,73	156	0,22	179	94,59	203	0,16	228	0,14
139	3,03	157	0,12	180	22,59	204	0,41	229	0,11
139,5	0,30	158	0,07	181	4,05	205	0,64	230	0,07
140	3,78	159	0,14	182	4,86	206	0,86	231	0,11
140,5	1,19	160	0,11	183	18,92	207	2,16	232	0,12
141	1,43	161	0,12	184	10,81	208	2,05	233	0,11
141,5	0,22	162	0,19	185	1,03	209	17,30	234	0,05
142	0,27	163	2,86	186	0,27	210	5,68	235	0,11
143	0,14	164	3,78	187	1,62	211	1,57	236	0,05
144	0,14	165	8,65	187,5	0,41	212	0,54	237	0,22
145	0,16	166	8,54	188	0,16	213	0,16	238	3,78
146	0,12	167	8,27	189	0,16	214	0,14	239	3,95
146,5	0,11	168	1,89	190	0,42	215	0,16	240	1,57

TABELA VIII - cont.

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
241	1,24	266	0,22	294	0,16	328	4,32	361	0,28
242	0,38	267	0,65	295	0,17	329	1,95	362	0,58
243	0,16	268	2,05	296	0,38	330	0,49	363	2,59
244	0,08	269	1,78	297	0,86	331	0,14	364	0,59
245	0,16	270	1,03	298	0,49	332	0,04	365	0,11
246	0,05	271	0,54	299	0,49	338	0,06	372	0,05
247	0,05	272	0,16	300	0,22	339	0,11	373	4,43
248	0,05	273	0,05	301	0,30	340	1,32	374	7,03
249	0,05	277	0,06	302	0,11	341	1,35	375	1,62
250	0,65	278	0,08	303	0,05	342	0,73	376	0,95
251	0,59	279	0,49	309	0,03	343	0,31	377	0,22
252	0,78	280	3,24	310	2,32	344	1,19	378	0,07
253	10,27	281	6,22	311	1,31	345	0,76	388	0,06
254	2,32	282	1,89	312	0,32	346	0,26	389	0,22
255	0,95	283	1,08	313	0,11	347	0,14	390	8,11
256	0,27	284	0,30	314	0,16	348	0,03	391	2,05
257	0,12	285	0,32	315	0,28	352	0,05	392	59,46
258	0,08	286	0,49	316	0,11	353	0,03	393	15,14
259	0,14	287	22,70	317	0,10	354	0,12	394	2,43
260	0,08	288	3,78	318	0,07	355	0,11	395	0,35
261	0,05	289	0,49	319	0,05	356	0,22	396	0,11
262	0,05	290	0,11	324	0,05	357	95,68	397	0,03
263	0,07	291	0,05	325	0,11	358	40,54	-	-
264	0,08	292	0,04	326	12,97	359	5,57	-	-
265	0,12	293	0,11	327	15,68	360	1,35	-	-

TABELA IX - ESPECTRO DE MASSA DA p-NITROFENILHIDRAZONA DE O-METIL BENZOINA (22).

COMPOSIÇÃO MOLECULAR: $C_{21}H_{19}N_3O_3$

PESO MOLECULAR: 361

OBSERVAÇÕES: MAT 311A/70eV/600 μ A/Res $\sim$ 1000/T AMOSTRA = 120°C

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
16	0,63	53	2,66	77	70,31	101	0,31	125	0,09
17	4,69	54	0,47	78	10,31	102	0,94	126	0,63
18	20,31	55	1,25	79	28,13	103	2,50	127	0,78
26	0,63	56	1,56	80	2,50	104	10,31	128	0,94
27	4,06	57	1,88	81	0,63	105	100,0	129	0,38
28	12,50	58	0,16	82	0,31	106	12,50	130	0,31
29	6,56	59	0,38	83	0,63	107	53,13	131	0,50
30	21,88	60	0,16	84	0,31	108	5,31	132	0,63
31	6,72	61	0,31	85	0,47	109	0,63	133	0,31
32	4,38	62	1,09	86	0,16	110	0,16	134	0,31
36	0,69	63	5,16	87	0,31	111	0,16	135	0,78
37	0,47	64	5,0	88	0,41	112	0,31	136	0,41
38	1,56	65	4,06	89	3,91	113	0,47	137	3,44
39	6,25	66	0,63	90	4,06	114	0,25	138	2,50
40	0,94	67	0,47	91	15,63	115	1,25	139	2,19
41	2,81	68	0,31	92	3,13	116	0,63	140	0,63
42	1,88	69	0,78	93	1,56	117	0,41	141	1,56
43	2,50	70	0,94	94	0,47	118	0,78	141,5	0,72
44	0,94	71	1,09	95	0,72	119	0,94	142	0,31
45	0,31	72	0,09	96	0,63	120	1,25	143	0,16
49	0,25	73	0,16	97	0,31	121	84,38	144	0,16
50	5,31	74	1,25	98	0,25	122	8,75	145	0,41
51	21,88	75	2,50	99	0,31	123	0,94	146	0,31
52	4,69	76	4,69	100	0,16	124	0,16	147	0,25

TABELA IX - continuação

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
148	0,16	175	0,38	210	1,41	252	8,13	313	0,69
149	2,81	176	2,81	211	0,56	253	1,56	314	0,31
150	1,09	177	3,28	212	2,03	254	0,41	315	0,25
151	6,25	178	31,25	213	0,41	255	0,31	316	0,16
152	5,31	179	90,63	220	0,16	266	0,16	328	37,5
153	1,56	180	15,63	221	0,94	267	0,31	329	75,0
154	0,31	181	2,50	222	0,31	268	0,16	330	18,75
155	0,16	182	0,47	223	2,50	269	0,31	331	3,44
156	0,31	183	0,16	224	1,56	270	0,16	332	0,63
157	0,25	184	0,16	225	2,81	278	0,16	342	0,16
158	0,16	190	0,63	226	1,03	279	0,63	344	0,31
159	0,38	191	0,56	227	0,47	280	0,16	345	2,19
160	0,25	192	1,56	228	0,31	281	0,38	346	0,63
161	0,16	193	8,44	231	0,63	282	1,94	347	4,38
162	0,16	194	18,75	232	0,31	283	1,56	348	0,94
163	0,94	195	3,75	233	0,31	284	0,63	349	0,47
164	0,69	196	0,94	234	0,16	285	0,16	354	0,31
164,5	1,25	197	0,31	235	0,63	296	0,16	358	0,31
165	6,72	198	0,16	240	1,25	297	0,31	359	0,47
166	2,19	205	0,47	241	0,94	298	0,31	360	0,31
167	3,44	206	0,72	242	1,25	299	0,38	361	29,69
168	1,09	207	1,75	243	0,31	300	0,31	362	6,88
169	0,31	208	4,06	244	0,16	301	0,16	363	0,94
170	0,16	209	1,56	245	0,38	312	0,69	364	0,25

TABELA XI - ESPECTRO DE MASSA DA P-NITROFENILHIDRAZONA DE O-METILFUROÍNA E DE FUROÍNA (24 e 25).

COMPOSIÇÃO MOLECULAR: $C_{17}H_{11}N_3O_5 + C_{16}H_8N_3O_5$

PESO MOLECULAR: 341 + 327 (MISTURA)

OBSERVAÇÕES: FINNEGAN 1015L.

m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.	m/z	A.R.
40	4,0	69	14,0	105	3,0	147	3,0	190	2,0
41	28,0	70	2,0	106	3,0	148	1,0	192	4,0
42	6,0	71	2,0	107	4,0	149	4,0	193	22,0
43	6,0	75	3,0	108	14,0	150	1,0	194	3,0
44	8,0	77	5,0	109	4,0	151	1,0	231	4,0
45	2,0	78	1,0	111	6,0	159	18,0	234	6,0
46	1,0	79	2,0	112	2,0	160	2,0	235	2,0
50	1,0	80	4,0	115	1,0	161	1,0	281	2,0
51	2,0	81	3,0	118	3,0	163	8,0	308	0,4
52	3,0	90	5,0	119	3,0	164	1,0	309	12,8
53	4,0	91	6,0	121	1,0	165	12,0	310	2,6
54	2,0	92	12,0	122	3,0	166	1,0	311	1,0
55	4,0	93	4,0	123	2,0	167	2,0	312	0,2
56	21,0	94	8,0	130	1,0	170	1,0	322	0,4
57	6,0	95	48,0	131	19,0	175	2,0	323	0,2
58	2,0	96	10,0	132	8,0	176	1,0	325	0,8
63	1,0	97	100,0	133	1,0	177	1,0	327	2,4
64	3,0	98	10,0	135	3,0	178	1,0	328	0,4
65	15,0	99	1,0	136	2,0	179	1,0	339	0,2
66	3,0	102	1,0	137	2,0	184	2,0	341	1,6
67	3,0	103	8,0	138	15,0	185	1,0	342	0,4
68	5,0	104	1,0	139	3,0	189	1,0	355	0,06