

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química

Orientadora: Profa. Dra. Ruess Van Fossen de Bravo

Estudos de Íons Metaestáveis
e Espectros de Massa de
Benzenosulfonilhidrazinas e Cloretos
de Benzenosulfonilas.
Concetta Kascheres
Tese de Doutorado

Campinas

1978

To Al for his understanding and incentive

To James and Marcelo

and

To my parents

AGRADECIMENTOS

A autora deseja expressar seu reconhecimento:

à direção do Instituto de Química pelas facilidades proporcionadas ao desenvolvimento deste trabalho;

à Financiadora de Estudos de Projetos (FINEP), pelos auxílios concedidos;

à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelos auxílios concedidos;

à Profa. Ruess V. F. Bravo, pela orientação dada durante a execução deste trabalho;

à Eva Gonçalves Magalhães, pela ajuda na correção do português desta tese;

ao Prof. Lawrence T. Nielsen, pelas discussões valiosas;

aos meus colegas e amigos, pelo incentivo durante a realização deste trabalho;

aos funcionários do Instituto de Química, especialmente Sr. William Kalaf, pelo excelente trabalho de datilografia;

à Ana Rita Alves Sant'Ana Joussef, pelos espectros de infravermelho.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
CAPÍTULO 1	
Introdução	1
1.1. Princípios de Espectrometria de Massa	1
1.2. Íons Metaestáveis	4
1.3. Aplicações de MIKES a Química Orgânica	14
1.4. Espectrometria de Massa dos Compostos Sulfonílicos Aromáticos .	17
CAPÍTULO 2	
Objetivos do Trabalho	23
CAPÍTULO 3	
Interpretação dos Espectros de Massa das Benzenosulfonilhidrazinas (ArSO ₂ NHNH ₂)	26
3.1. Benzenosulfonilhidrazina	26
3.2. p-Toluenosulfonilhidrazina	36
3.3. p-Bromobenzenosulfonilhidrazina	43
3.4. p-Clorobenzenosulfonilhidrazina	52
3.5. As Metoxibenzenosulfonilhidrazinas	62
3.6. 2,4,6-Trimetilbenzenosulfonilhidrazina	78
3.7. p-Acetamidabenzenosulfonilhidrazina	89
3.8. p-Carboxibenzenosulfonilhidrazina	93
3.9. As Nitrobenzenosulfonilhidrazinas	100
3.10. O íon NH=NH ₂ ⁺ (m/e 31)	106
3.11. Picos Artefatos	112
3.12. Conclusões	115
CAPÍTULO 4	
Interpretação dos Espectros de Massa das Benzenosulfonilhidrazinas N- Substituídas (ArSO ₂ NHNR ₁ R ₂)	120
4.1. 1,2-Bis-(benzenosulfonil)hidrazinas	120
4.2. 1-(Benzenosulfonil)-2-fenilhidrazina	134
4.3. 1-(Benzenosulfonil)-2,2-difenilhidrazinas	141
4.4. 1-(Benzenosulfonil)-2,2-dimetilhidrazinas	147
4.5. Conclusões	153

CAPÍTULO 5

Espectrometria de Massa dos Cloretos de Benzenosulfonilas $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	156
---	-----

CAPÍTULO 6

Considerações Gerais	182
----------------------------	-----

CAPÍTULO 7

Parte Experimental	185
7.1. Geral	185
7.2. Espectros de Massa e MIKE	185
7.3. Preparações	187

RESUMO	197
--------------	-----

ABSTRACT	198
----------------	-----

BIBLIOGRAFIA	199
--------------------	-----

ESQUEMAS

	<u>Página</u>
<u>Esquema 1.</u> Caminho de fragmentação da benzenosulfonilhidrazinas	37
<u>Esquema 2.</u> Caminho de fragmentação da p-toluenosulfonilhidrazina	44
<u>Esquema 3.</u> Caminho de fragmentação da p-bromobenzenosulfonilhidrazina.	53
<u>Esquema 4.</u> Caminho de fragmentação da p-clorobenzenosulfonilhidrazina.	63
<u>Esquema 5.</u> Caminho de fragmentação da p-metoxibenzenosulfonilhidrazina	79
<u>Esquema 6.</u> Caminho de fragmentação da m-metoxibenzenosulfonilhidrazina	80
<u>Esquema 7.</u> Caminho de fragmentação de o-metoxibenzenosulfonilhidrazina	81
<u>Esquema 8.</u> Caminho de fragmentação de 2,4,6-trimetilbenzenosulfonilhidrazina	90
<u>Esquema 9.</u> Caminho de fragmentação de p-acetamidabenzenosulfonilhidrazina	94
<u>Esquema 10.</u> Caminho de fragmentação de p-carboxibenzenosulfonilhidrazina	99
<u>Esquema 11.</u> Caminho de fragmentação de p- e m-nitrobenzenosulfonilhidrazinas	107
<u>Esquema 12.</u> Caminho de fragmentação da o-nitrobenzenosulfonilhidrazina.	108
<u>Esquema 13.</u> Caminho geral de fragmentação de $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$	119
<u>Esquema 14.</u> Caminho de fragmentação das 1,2-(benzenosulfonil)hidrazinas	133
<u>Esquema 15.</u> Caminho de fragmentação das 1-(benzenosulfonil)-2-fenilhidrazinas	141
<u>Esquema 16.</u> Caminho de fragmentação das 1-(benzenosulfonil)-2,2-difenilhidrazinas	146
<u>Esquema 17.</u> Caminho de fragmentação das 1-(benzenosulfonil)-2,2-dimetilhidrazinas	154
<u>Esquema 18.</u> Caminho de fragmentação para explicar a formação dos íons de baixa intensidade contendo Br e/ou Cl nos cloretos de p-bromo e p-clorobenzenosulfonilas	159
<u>Esquema 19.</u> Caminho de fragmentação do cloreto de p-acetamidabenzenosulfonila	163

TABELAS

	<u>Página</u>
<u>Tabela I.</u> Análise dos Picos Artefatos nos Espectros de MIKE dos compostos $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$ (I)	113
<u>Tabela II.</u> Espectros de Massa das Benzenosulfonilhidrazinas I ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$)	116
<u>Tabela III.</u> Íons Secundários contendo Cl e/ou Br nos Espectros de Massa dos Cloretos de p-Bromobenzenosulfonila e p-Clorobenzenosulfonila	158
<u>Tabela IV.</u> Espectros de Massa dos Cloretos de Benzenosulfonila	166
<u>Tabela V.</u> Temperaturas da Sonda de Inserção Direta nos Espectros de Massa	186
<u>Tabela VI.</u> Sínteses das Benzenosulfonilhidrazinas I ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$) ..	193
<u>Tabela VII.</u> Sínteses das Benzenosulfonilhidrazinas II ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_1\text{R}_2$)	195

FIGURAS

	<u>Página</u>
<u>Fig. 1.</u> Estrutura esquemática de um espectrômetro de massa de geometria Nier-Johnson inversa	4
<u>Fig. 2.</u> Considerações termoquímicas na fragmentação de um íon molecular	6
<u>Fig. 3.</u> Definição de algumas quantidades termoquímicas de um íon molecular	7
<u>Fig. 4.</u> Uma parte do espectro de massa do benzociclobutano mostrando os íons metaestáveis	10
<u>Fig. 5.</u> Espectros de massa de: a) ácido benzenosulfônico; b) ácido p-toluenosulfônico; c) ácido p-metoxibenzenosulfônico; d) ácido m-nitrobenzenosulfônico	19
<u>Fig. 6.</u> Espectro de massa da benzenosulfonamida	20
<u>Fig. 7.</u> Espectro de massa da benzenosulfonilhidrazina	26
<u>Fig. 8.</u> Espectro de MIKE do íon M^+ (<u>m/e</u> 172) da benzenosulfonilhidrazina	27
<u>Fig. 9.</u> Espectro de MIKE do íon $ M-29 ^+$ (<u>m/e</u> 143) da benzenosulfonilhidrazina	27
<u>Fig. 10.</u> Espectro de MIKE do íon $ M-30 ^+$ (<u>m/e</u> 142) da benzenosulfonilhidrazina	29
<u>Fig. 11.</u> Relação entre m_A e m^*	31
<u>Fig. 12.</u> Análise das transições metaestáveis na 1-LC entre m_A 108,5 e 111 da benzenosulfonilhidrazina	32
<u>Fig. 13.</u> Espectro de MIKE do íon $ M-31 ^+$ (<u>m/e</u> 141) da benzenosulfonilhidrazina	32
<u>Fig. 14.</u> Espectro de MIKE do íon $ M-47 ^+$ (<u>m/e</u> 125) da benzenosulfonilhidrazina	34
<u>Fig. 15.</u> Espectro de MIKE do íon em <u>m/e</u> 77 da benzenosulfonilhidrazina	36
<u>Fig. 16.</u> Espectro de massa da p-toluenosulfonilhidrazina	38
<u>Fig. 17.</u> Espectro de MIKE do íon M^+ (<u>m/e</u> 186) da p-toluenosulfonilhidrazina	38

<u>Fig. 18.</u>	Espectro de MIKE do íon $ M-29 ^+$ (<u>m/e</u> 157) da p-toluenosulfonilhidrazina	38
<u>Fig. 19.</u>	Espectro de MIKE do íon $ M-30 ^+$ (<u>m/e</u> 156) da p-toluenosulfonilhidrazina	39
<u>Fig. 20.</u>	Espectro de MIKE do íon $ M-31 ^+$ (<u>m/e</u> 155) da p-toluenosulfonilhidrazina	39
<u>Fig. 21.</u>	Espectro de MIKE do íon $ M-47 ^+$ (<u>m/e</u> 139) da p-toluenosulfonilhidrazina	40
<u>Fig. 22.</u>	Espectro de massa da p-bromobenzenosulfonilhidrazina	45
<u>Fig. 23.</u>	Espectro de MIKE dos íons M^+ (<u>m/e</u> 252 e 250) da p-bromobenzenosulfonilhidrazina	46
<u>Fig. 24.</u>	Espectro de MIKE do fragmento em <u>m/e</u> 223 da p-bromobenzenosulfonilhidrazina	47
<u>Fig. 25.</u>	Espectro de MIKE do fragmento em <u>m/e</u> 222 da p-bromobenzenosulfonilhidrazina	47
<u>Fig. 26.</u>	Espectro de MIKE do fragmento em <u>m/e</u> 221 da p-bromobenzenosulfonilhidrazina	48
<u>Fig. 27.</u>	Espectro de MIKE do fragmento em <u>m/e</u> 220 da p-bromobenzenosulfonilhidrazina	48
<u>Fig. 28.</u>	Espectro de MIKE do fragmento em <u>m/e</u> 219 da p-bromobenzenosulfonilhidrazina	49
<u>Fig. 29.</u>	Alturas dos picos para a perda de SO_2 e ^{79}Br entre <u>m/e</u> 218,5 e 220	49
<u>Fig. 30.</u>	Análise dos picos metaestáveis da 1-LC em $m_A = 89, 90, 91$ e 92	50
<u>Fig. 31.</u>	Análise dos picos metaestáveis da 1-LC em $m_A = 109, 110, 111$ e 112	50
<u>Fig. 32.</u>	Espectro de MIKE do íon $ M-47 ^+$ (<u>m/e</u> 203) da p-bromobenzenosulfonilhidrazina	51
<u>Fig. 33.</u>	Espectro de massa da p-clorobenzenosulfonilhidrazina	54
<u>Fig. 34.</u>	Espectro de MIKE dos íons M^+ (<u>m/e</u> 208 e 206) da p-clorobenzenosulfonilhidrazina	55

Fig. 35.	Espectros de MIKE dos íons $ M-29 ^+$ (m/e 179 e 177) da p-clorobenzenosulfonilhidrazina	56
Fig. 36.	Espectro de MIKE do íon em m/e 178 da p-clorobenzenosulfonilhidrazina	57
Fig. 37.	Espectro de MIKE do íon em m/e 176 da p-clorobenzenosulfonilhidrazina	57
Fig. 38.	Espectro de MIKE do íon em m/e 175 da p-clorobenzenosulfonilhidrazina	57
Fig. 39.	Espectro do íon $ M-47 ^+$ (m/e 159) da p-clorobenzenosulfonilhidrazina	57
Fig. 40.	Espectros de MIKE entre 0,700 E_1 e 0,650 E_1 dos íons em: (a) m/e 111; (b) m/e 112; (c) m/e 113; (d) m/e 114 da p-clorobenzenosulfonilhidrazina	59
Fig. 41.	Espectros de massa de (a) p-metoxibenzenosulfonilhidrazina ; (b) m-metoxibenzenosulfonilhidrazina; (c) o-metoxibenzenosulfonilhidrazina	64
Fig. 42.	Espectros de MIKE dos íons M^+ (m/e 202) de: (a) p-metoxibenzenosulfonilhidrazina; (b) m-metoxibenzenosulfonilhidrazina; (c) o-metoxibenzenosulfonilhidrazina	66
Fig. 43.	Espectros de MIKE dos íons $ M-30 ^+$ (m/e 172) de: (a) p-metoxibenzenosulfonilhidrazina; (b) m-metoxibenzenosulfonilhidrazina; (c) o-metoxibenzenosulfonilhidrazina	67
Fig. 44.	Espectros de MIKE dos íons em m/e 173 de: (a) p-metoxi; (b) m-metoxi; (c) o-metoxibenzenosulfonilhidrazina	70
Fig. 45.	Espectros de MIKE dos íons em m/e 171 de: (a) p-metoxi; (b) m-metoxi; (c) o-metoxibenzenosulfonilhidrazina	71
Fig. 46.	Espectros de MIKE dos íons $ M-47 ^+$ (m/e 155) de: (a) p-metoxi; (b) m-metoxi; (c) o-metoxibenzenosulfonilhidrazina	72
Fig. 47.	Espectro de MIKE do íon em m/e 125 da o-metoxibenzenosulfonilhidrazina	74
Fig. 48.	Espectro de MIKE dos íons em m/e 124 de: (a) p-metoxi; (b) m-metoxi; (c) o-metoxibenzenosulfonilhidrazina	74

Fig. 49.	Espectro de MIKE do íon em m/e 123 da p-metoxibenzenosulfonilhidrazina	76
Fig. 50.	Espectros de MIKE dos íons em m/e 108 de: (a) p-metoxi; (b) m-metoxi; (c) o-metoxibenzenosulfonilhidrazina	76
Fig. 51.	Espectros de MIKE dos íons em m/e 107 de: (a) p-metoxi; (b) m-metoxi; (c) o-metoxibenzenosulfonilhidrazina	77
Fig. 52.	Espectro de massa da 2,4,6-trimetilbenzenosulfonilhidrazina.	82
Fig. 53.	Espectro de MIKE do íon M^+ (m/e 214) da 2,4,6-trimetilbenzenosulfonilhidrazina	83
Fig. 54.	Espectros de MIKE dos íons: (a) $ M-29 ^+$ (m/e 185); (b) $ M-30 ^+$ (m/e 184); (c) $ M-31 ^+$ (m/e 183) da 2,4,6-trimetilbenzenosulfonilhidrazina	84
Fig. 55.	Espectros de MIKE dos íons em: (a) m/e 167; (b) m/e 166; (c) m/e 165 da 2,4,6-trimetilbenzenosulfonilhidrazina	84
Fig. 56.	Espectro de MIKE do íon em m/e 139 da 2,4,6-trimetilbenzenosulfonilhidrazina	85
Fig. 57.	Espectros de MIKE dos íons em: (a) m/e 136; (b) m/e 135; (c) m/e 134 da 2,4,6-trimetilbenzenosulfonilhidrazina	87
Fig. 58.	Espectros de MIKE dos íons em: (a) m/e 121; (b) m/e 120; (c) m/e 119 da 2,4,6-trimetilbenzenosulfonilhidrazina	88
Fig. 59.	Espectro de massa da p-acetamidabenzenosulfonilhidrazina ...	91
Fig. 60.	Espectro de MIKE do íon M^+ da p-acetamidabenzenosulfonilhidrazina	92
Fig. 61.	Espectros de MIKE dos íons: (a) $ M-30 ^+$ (m/e 199); (b) m/e 157 da p-acetamidabenzenosulfonilhidrazina	93
Fig. 62.	Espectro de massa da p-carboxibenzenosulfonilhidrazina	95
Fig. 63.	Espectro de MIKE do íon M^+ (m/e 216) da p-carboxibenzenosulfonilhidrazina	97
Fig. 64.	Espectro de MIKE do íon $ M-64 ^+$ (m/e 152) da p-carboxibenzenosulfonilhidrazina	97
Fig. 65.	Espectro de MIKE do íon $ M-29 ^+$ (m/e 187) da p-carboxibenzenosulfonilhidrazina	98

<u>Fig. 66.</u>	Espectro de MIKE do íon $ M-30 ^+$ (<u>m/e</u> 186) da p-carboxibenzeno sulfonilhidrazina	98
<u>Fig. 67.</u>	Espectros de massa de: (a) p-nitrobenzenosulfonilhidrazina ; (b) m-nitrobenzenosulfonilhidrazina; (c) o-nitrobenzenosulfo- nilhidrazina	101
<u>Fig. 68.</u>	Espectros de MIKE dos íons M^+ (<u>m/e</u> 217) de: (a) p-nitrobenze- nosulfonilhidrazina; (b) m-nitrobenzenosulfonilhidrazina	102
<u>Fig. 69.</u>	Espectros de MIKE dos íons $ M-30 ^+$ (<u>m/e</u> 187) de: (a) p-nitro; (b) m-nitro; (c) o-nitrobenzenosulfonilhidrazina	103
<u>Fig. 70.</u>	Espectros de MIKE do íon em <u>m/e</u> 153 de: (a) p-nitro; (b) m- nitrobenzenosulfonilhidrazina	105
<u>Fig. 71.</u>	Espectro de MIKE do íon M^+ (<u>m/e</u> 153) da p-nitrobenzenohidrazi na	105
<u>Fig. 72.</u>	Espectro de MIKE do íon M^+ da diisopropilcetona em baixa e em alta pressão	109
<u>Fig. 73.</u>	Correlação de Hammett do íon em <u>m/e</u> 31 dos espectros de massa das benzenosulfonilhidrazinas	111
<u>Fig. 74.</u>	Espectro variando M_1 entre 172 e 115 na benzenosulfonilhidra- zina mantendo E fixo em 0,832 E_1	115
<u>Fig. 75.</u>	Espectro de massa da 1,2-bis-(benzenosulfonil)hidrazina	121
<u>Fig. 76.</u>	Espectro de MIKE do íon M^+ da 1,2-bis-(benzenosulfonil)hidra- zina	121
<u>Fig. 77.</u>	Espectro de MIKE do íon em <u>m/e</u> 171 da 1,2-bis-(benzenosulfo - nil)hidrazina	123
<u>Fig. 78.</u>	Espectros de MIKE dos íons em: (a) <u>m/e</u> 143; (b) <u>m/e</u> 142; (c) <u>m/e</u> 141; (d) <u>m/e</u> 125 da 1,2-bis-(benzenosulfonil)hidrazina ..	125
<u>Fig. 79.</u>	Espectro de massa da 1,2-bis-(p-toluenosulfonil)hidrazina ...	127
<u>Fig. 80.</u>	Espectros de MIKE dos íons: (a) M^+ (<u>m/e</u> 340); (b) em <u>m/e</u> 185 da 1,2-bis-(p-toluenosulfonil)hidrazina	127
<u>Fig. 81.</u>	Espectros de MIKE dos íons em: (a) <u>m/e</u> 157; (b) <u>m/e</u> 156; (c) <u>m/e</u> 155; (d) <u>m/e</u> 139 da 1,2-bis-(p-toluenosulfonil)hidrazina.	128

<u>Fig. 82.</u>	Espectro de massa da 1-benzenosulfonil)-2-(p-toluenosulfonil) hidrazina	132
<u>Fig. 83.</u>	Espectro de massa da 1-(benzenosulfonil)-2-fenilhidrazina ...	134
<u>Fig. 84.</u>	Espectro de MIKE do íon M^+ (<u>m/e</u> 248) da 1-(benzenosulfonil)-2-fenilhidrazina	135
<u>Fig. 85.</u>	Espectro de MIKE do íon em <u>m/e</u> 107 da 1-(benzenosulfonil)-2-fenilhidrazina	136
<u>Fig. 86.</u>	Espectros de MIKE dos íons em: (a) <u>m/e</u> 92; (b) <u>m/e</u> 80 da 1-(benzenosulfonil)-2-fenilhidrazina	137
<u>Fig. 87.</u>	Espectro de massa da 1-(p-toluenosulfonil)-2-fenilhidrazina .	138
<u>Fig. 88.</u>	Espectro de MIKE do íon M^+ (<u>m/e</u> 262) da 1-(p-toluenosulfonil)-2-fenilhidrazina	138
<u>Fig. 89.</u>	Espectros de MIKE dos íons em: (a) <u>m/e</u> 107; (b) <u>m/e</u> 106; (c) <u>m/e</u> 105 da 1-(p-toluenosulfonil)-2-fenilhidrazina	139
<u>Fig. 90.</u>	Espectros de MIKE dos íons em: (a) <u>m/e</u> 93; (b) <u>m/e</u> 92; (c) <u>m/e</u> 91 da 1-(p-toluenosulfonil)-2-fenilhidrazina	142
<u>Fig. 91.</u>	Espectros de massa de: (a) 1-(benzenosulfonil)-2,2-difenilhidrazina; (b) 1-(p-toluenosulfonil)-2,2-difenilhidrazina	143
<u>Fig. 92.</u>	Espectros de MIKE dos íons M^+ : (a) <u>m/e</u> 324 da 1-(benzenosulfonil)-2,2-difenilhidrazina; (b) <u>m/e</u> 338 da 1-(p-toluenosulfonil)-2,2-difenilhidrazina	145
<u>Fig. 93.</u>	Espectro de MIKE do íon em <u>m/e</u> 183 da 1-(benzenosulfonil)-2,2-difenilhidrazina	145
<u>Fig. 94.</u>	Espectro de massa da 1-(benzenosulfonil)-2,2-dimetilhidrazina	148
<u>Fig. 95.</u>	Espectro de massa da 1-(p-toluenosulfonil)-2,2-dimetilhidrazina	148
<u>Fig. 96.</u>	Espectro de MIKE do íon M^+ (<u>m/e</u> 200) da 1-(benzenosulfonil)-2,2-dimetilhidrazina	150
<u>Fig. 97.</u>	Espectro de MIKE do íon em <u>m/e</u> 121 da 1-(benzenosulfonil)-2,2-dimetilhidrazina	150

<u>Fig. 98.</u> Espectro de MIKE do íon em m/e 135 da 1-(p-toluenosulfonil)-2,2-dimetilhidrazina	152
<u>Fig. 99.</u> Espectros de MIKE do íon em m/e 59 de: (a) 1-(benzenosulfonil)-2,2-dimetilhidrazina; (b) 1-(p-toluenosulfonil)-2,2-dimetilhidrazina	152
<u>Fig. 100.</u> Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 176); (c) MIKE do íon $ M-Cl ^+$ (m/e 141) do cloreto de benzenosulfonila	167
<u>Fig. 101.</u> Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 190); (c) MIKE do íon $ M-Cl ^+$ (m/e 155) do cloreto de p-toluenosulfonila	168
<u>Fig. 102.</u> Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 254); (c) MIKE do íon $ M-Cl ^+$ (m/e 219) do cloreto de p-bromobenzenosulfonila	169
<u>Fig. 103.</u> Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 210); (c) MIKE do íon $ M-Cl ^+$ (m/e 175) do cloreto de p-clorobenzenosulfonila	170
<u>Fig. 104.</u> Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 206); (c) MIKE do íon $ M-Cl ^+$ (m/e 171) do cloreto de p-metoxibenzenosulfonila	171
<u>Fig. 105.</u> Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 206); (c) MIKE do íon $ M-Cl ^+$ (m/e 171) do cloreto de m-metoxibenzenosulfonila	172
<u>Fig. 106.</u> Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 206); (c) MIKE do íon $ M-Cl ^+$ (m/e 171) do cloreto de o-metoxibenzenosulfonila	173
<u>Fig. 107.</u> Espectro de MIKE do íon $ M-SO_2 ^+$ (m/e 142) do cloreto de m-metoxibenzenosulfonila	174
<u>Fig. 108.</u> Espectros de MIKE dos íons M^+ de: (a) p-cloroanisol; (b) m-cloroanisol; (c) o-cloroanisol	174
<u>Fig. 109.</u> Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 218); (c) MIKE do íon $ M-Cl ^+$ (m/e 183) do cloreto de 2,4,6-trimetilbenzenosulfonila	175

<u>Fig. 110.</u> Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (<u>m/e</u> 233); (c) MIKE do íon $ M-Cl ^+$ (<u>m/e</u> 198) do cloreto de p-acetamidabenzenosulfonila	176
<u>Fig. 111.</u> Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (<u>m/e</u> 220); (c) MIKE do íon $ M-Cl ^+$ (<u>m/e</u> 185) do cloreto de p-carboxibenzenosulfonila	177
<u>Fig. 112.</u> Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (<u>m/e</u> 220); (c) MIKE do íon $ M-Cl ^+$ (<u>m/e</u> 185) do cloreto de m-carboxibenzenosulfonila	178
<u>Fig. 113.</u> Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (<u>m/e</u> 221); (c) MIKE do íon $ M-Cl ^+$ (<u>m/e</u> 186) do cloreto de p-nitrobenzenosulfonila	179
<u>Fig. 114.</u> Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (<u>m/e</u> 221); (c) MIKE do íon $ M-Cl ^+$ (<u>m/e</u> 186) do cloreto de m-nitrobenzenosulfonila	180
<u>Fig. 115.</u> Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (<u>m/e</u> 221); (c) MIKE do íon $ M-Cl ^+$ (<u>m/e</u> 186) do cloreto de o-nitrobenzenosulfonila	181

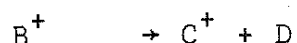
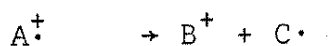
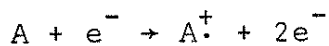
CAPÍTULO 1

Introdução

O campo da espectrometria de massa está assumindo muita importância na resolução de vários tipos de problemas. De fato, hoje em dia encontram-se espectrômetros de massa em diversos lugares como hospitais, centros de controle de poluição, indústrias e universidades desempenhando funções práticas e acadêmicas. Com o aperfeiçoamento dos aparelhos e o desenvolvimento de novas técnicas, este campo promete ficar ainda mais importante no futuro. Antes de discutir uma técnica relativamente nova, que aumenta muito as aplicações da espectrometria de massa, é necessário dar um esboço dos princípios gerais.

1.1. Princípios de Espectrometria de Massa^{1,2,3,4}

No espectrômetro de massa a amostra é volatilizada e submetida a ionização. A maioria dos aparelhos utilizam a técnica de impacto de elétrons para fazer isso. A amostra vaporizada é introduzida sob baixa pressão na fonte de íons e bombardeada com elétrons de alta energia. Isto produz íons positivos pelas reações gerais:



Estes íons então são acelerados através de um potencial de aceleração U . Dado que a massa dos íons é m , suas cargas xe e supondo que suas energias cinéticas iniciais sejam desprezíveis; en

tão suas energias cinéticas depois da aceleração até velocidade v deve ser igual à energia eletrostática adquirida na passagem através da voltagem V . Isto é,

$$\frac{1}{2} mv^2 = xeU \text{ ou } v^2 = 2xeU/m \quad (1.1)$$

Para analisar o feixe de íons saindo da região de aceleração, é necessário separar os componentes de massas diferentes e focalizar cada feixe de massas discretas para medir suas intensidades que pode ser feito através de um campo magnético. Um íon de massa m , carga xe e velocidade v sentirá uma força $Hxev$ num fluxo magnético H , produzindo uma aceleração de v^2/r num caminho circular de raio r . Portanto, pela segunda lei de Newton:

$$Hxev = mv^2/r \text{ ou } v = Hxer/m \quad (1.2)$$

Combinando as equações (1.1) e (1.2), obtemos a relação:

$$\frac{2xeV}{m} = \left(\frac{Her}{m}\right)^2 \text{ ou } \frac{m}{e} \cdot \frac{1}{x} = \frac{H^2 r^2}{2U} \quad (1.3)$$

Portanto, podemos ver que para um imã de geometria fixa (r constante) é possível variar o campo magnético H ou a voltagem de aceleração U para selecionar os íons de m/x diferentes que atravessam o campo magnético. Na prática, varia-se o campo magnético H .

Na verdade os íons que saem da fonte tem uma faixa de energia cinética que pode ser diminuída pelo uso de um setor elétrico (E , Fig. 1). Se a placa externa for positiva com respeito à placa interna e se um feixe de íons for injetado no meio das placas perpendicular à direção do campo elétrico, haverá alguns íons que vão descrever uma trajetória circular ao longo da curva de raio r_e , que é uma linha de equipotencial. Isto acontece quando a e-

energia cinética ($mv^2/2$) destes íons tem um valor que permite a força eletrostática nos íons ser compensada pela força centrífuga. Quando esta condição é mantida, temos:

$$mv^2/r_e = xeE \quad (1.4)$$

onde E é a força do campo. Pela equação (1.1) temos:

$$mv^2 = 2xeU \quad (1.1)$$

Portanto, combinando as equações (1.1) e (1.4) obtemos a relação:

$$r_e = 2U/E \quad (1.5)$$

A massa m e a carga xe dos íons não aparece nesta relação indicando que os íons de todas as massas e com qualquer carga vão seguir o mesmo raio desde que eles tenham sido acelerados através de um potencial U . Somente os íons com energia predeterminada xeU descrevem o raio r_e ; aqueles com energias maiores ou menores do que xeU descrevem raios maiores ou menores respectivamente. Portanto, o campo elétrico radial comporta-se análogamente a um prisma no sentido de produzir uma dispersão de energia no feixe de íons e pode ser usado como um filtro de energia contanto que uma fenda seja colocada depois deste setor.

A equação (1.3) mostra que uma dispersão no valor de U , portanto energia cinética, resulta na dispersão de r para um m/e qualquer. Esta dispersão, produzida pelas contribuições da energia cinética inicial ou energia térmica à energia cinética ganha pela partícula durante a aceleração, diminui a resolução. A resolução pode ser melhorada pelo uso de um setor elétrico que diminui a dispersão de energia junto com um setor magnético. Aparelhos que utilizam ambos os setores são chamados espectrômetros

de massa de "dupla focalização". A Figura 1 mostra o esquema de um aparelho no qual o analisador magnético precede o analisador elétrico, isto é; um aparelho de geometria Nier-Johnson inversa. Neste arranjo os íons são analisados por massa no setor magnético antes de ser analisados por energia cinética no setor elétrico.

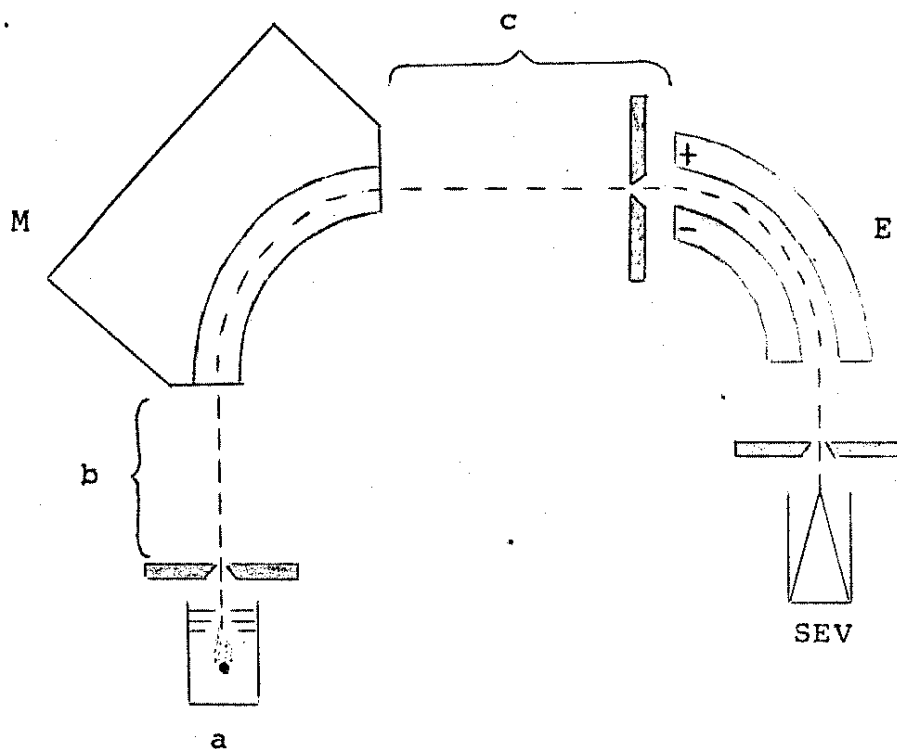


Fig. 1. Estrutura esquemática de um espectrômetro de massa de geometria Nier-Johnson inversa. a: fonte de íons; b: primeira região livre de campo; M: analisador magnético; c: segunda região livre de campo; E: analisador elétrico; SEV: detector.⁴

No aparelho de geometria Nier-Johnson, o analisador de energia (setor elétrico) precede o analisador de massa (setor magnético).

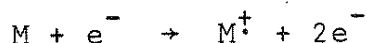
1.2. Íons Metaestáveis

Os íons registrados num espectro de massa são aqueles formados na fonte (a, Fig. 1). Mas em princípio um íon pode se de-

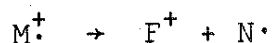
compor em qualquer lugar no espectrômetro de massa. Os íons que se fragmentam fora da fonte de íons se chamam íons metaestáveis. Eles são suficientemente estáveis para deixar a câmara de ionização, mas eles se decompõem antes de chegar ao detector. Muitos destes íons que se decompõem nas regiões onde há um campo magnético ou elétrico colidem com as paredes do aparelho e não chegam até o detector. Se porém a fragmentação ocorrer nas regiões livres de campo, os produtos dos íons metaestáveis são influenciados igualmente pelo próximo campo e estes íons podem ser focalizados no detector formando os "picos metaestáveis".⁴

Propriedades dos Íons Metaestáveis⁵

Na produção dos íons moleculares pelo processo



um elétron é retirado da molécula num intervalo de tempo da ordem de 10^{-15} segundos. Se diz que a ionização ocorre por um processo "vertical" ou do tipo Franck-Condon no qual as distâncias internucleares ficam fixas nos valores apropriados da molécula neutra. Portanto, a energia mínima necessária para produzir os íons moleculares por bombardeamento de elétrons é chamada potencial de ionização "vertical" e isto pode ser maior do que a energia mínima necessária para produzir os íons moleculares nos seus estados fundamentais (o potencial de ionização adiabático). O fragmento F^+ pode ser formado pela reação do íon molecular



onde $N\cdot$ é o fragmento neutro. De acordo com a teoria "quasi-equilíbrio", o potencial de aparecimento do F^+ é uma medida do poten-

cial de ionização adiabático do M mais a energia de ativação ϵ_0 que deve ser fornecida a M^+ para produzir o íon F^+ como ilustrado na Figura 2.⁶

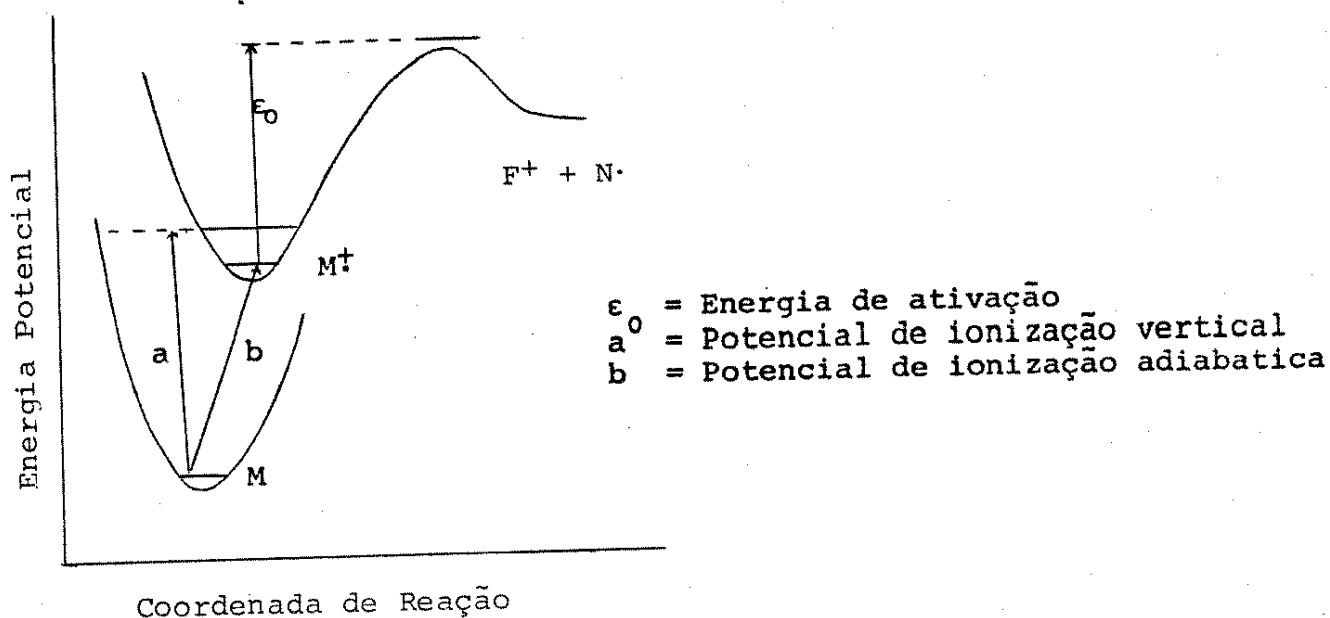


Fig. 2. Considerações termoquímicas na fragmentação de um íon molecular.⁶

Para observar os íons fragmentos F^+ no espectro de massa, estes íons tem que ser formados na câmara de ionização. Tipicamente um íon fica nesta região durante aproximadamente 10^{-6} segundos antes da aceleração e por isto, um número apreciável dos íons F^+ devem ser formados neste período para podermos observá-los. Isto significa que a observação do F^+ não depende somente da energia de ativação ϵ_0 mas também de uma energia em excesso para deixar a reação ocorrer dentro de 10^{-6} segundos. Este excesso em energia se chama deslocamento cinético e tem como origem a relação entre a energia interna e a constante de velocidade para as fragmentações unimoleculares.

A Figura 3⁷ ilustra a relação entre a energia interna mínima ($\epsilon_{\min}$) necessária para causar a fragmentação na câmara de io

nização e as energias de ativação para as reações direta e inversa. Ela também mostra que para um íon de energia ϵ , onde $\epsilon > \epsilon_0$, o complexo ativado vai ter uma energia $\epsilon^\ddagger$ variável. Aparentemente o deslocamento cinético representa um valor particular de $\epsilon^\ddagger$, isto é, o valor mínimo suficiente para causar a fragmentação detectável na fonte de íons.

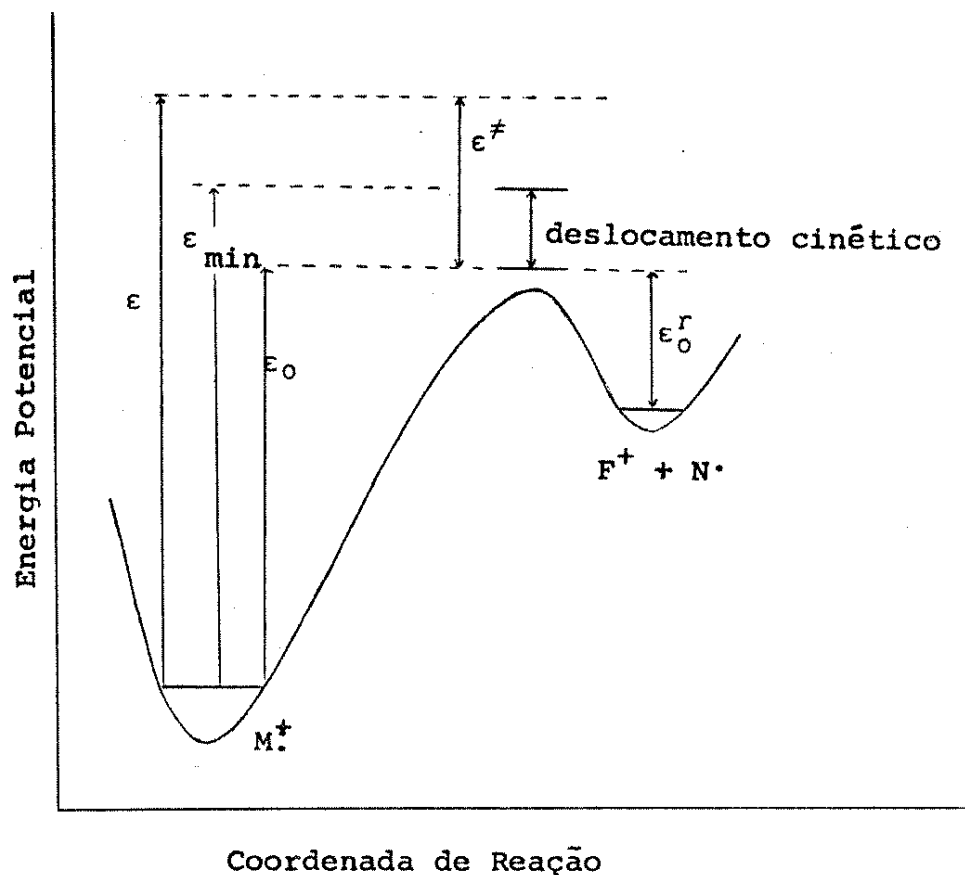


Fig. 3. Definição de algumas quantidades termoquímicas na fragmentação de um íon molecular.⁷

Um íon metaestável decompõe-se depois da aceleração numa das regiões livre de campo. O tempo necessário para um íon chegar a estas regiões varia aproximadamente entre 1/3 e 2/3 do tempo para chegar ao detector. A velocidade v de um íon é dada pela relação (1.1):

$$v = (2eU/m)^{1/2}$$

Para $U = 3000$ V e $m = 100$ unidades de massa, a velocidade da partícula é igual a 7×10^4 metros/seg. Se o caminho até o detector fôr igual a 1,5 metros, isto significa que o íon precisa 10^{-5} segundos para percorrer este caminho.⁴ Para a decomposição de um íon metaestável ser observada, é necessário que um número significativo deles tenha uma quantidade apropriada de energia interna para decompor em aproximadamente 10^{-5} segundos. Portanto podemos ver que os processos observados nas regiões livres de campo são processos mais lentos do que os processos na fonte de íons.

Normalmente, quando se usa eletrons de alta energia, por exemplo de 70 eV, os íons formados na fonte mostram uma larga faixa de energias internas. Muitas das características úteis dos íons metaestáveis são devido a duas propriedades; (i) possuem uma faixa estreita de energias internas, (ii) a energia interna média não excede muito o ϵ_0 , isto é $\epsilon^{\neq}$ é pequena.

É sempre a mesma região de baixa energia da distribuição de energia interna do íon que é responsável pela formação de um pico metaestável. Assim as propriedades dos íons metaestáveis permitem a caracterização dos íons em termos de suas estruturas com uma influencia mínima de energia interna. Especificamente, as abundâncias e as formas dos picos metaestáveis são largamente independentes da faixa de energias internas adquirida pelos íons na fonte de íons. Por isso, o estudo de íons metaestáveis se torna tão importante.

Focalização pelo Campo Magnético dos Produtos de Decomposição dos Íons Metaestáveis⁸

Em espectrômetros de massa de geometria Nier-Johnson, o se-

tor elétrico precede o setor magnético. Os íons, produtos de decomposição dos íons metaestáveis na região livre de campo antes do setor elétrico não são observados no espectro de massa; isto porque a voltagem do setor elétrico está acoplada com a voltagem de aceleração de tal maneira que somente os íons com energia de aceleração total podem ser transmitidos pelo campo elétrico. Portanto, sendo que a energia cinética do íon metaestável fica distribuída entre o íon produto e a partícula neutra quando a decomposição ocorre depois da aceleração, o íon produto só contém uma fração da energia de aceleração total e não é transmitido pelo setor elétrico. Os produtos formados de íons que se decompõem na região livre de campo antes do setor magnético produzem picos metaestáveis no espectro de massa. A posição destes picos na escala de massa pode ser determinada. A velocidade dos íons metaestáveis m_1^+ entrando nesta região sem campo é dada pela equação (1.1):

$$v = (2eU/m)^{1/2}$$

Depois da transição metaestável, o momento dos íons produtos é dado por:

$$m_2 v = m_2 (2eU/m_1)^{1/2}$$

O raio seguido por estes íons no setor magnético é dado pela equação (1.2):

$$r = \frac{m_2 v}{He} = \frac{m_2}{He} \left| \frac{2eU}{m_1} \right|^{1/2}$$

Portanto:

$$\frac{m_2^2}{m_1} \cdot \frac{1}{e} = \frac{m^*}{e} = \frac{H^2 r^2}{2U} \quad (1.6)$$

Comparando a equação (1.6) com a equação (1.3), podemos ver que os íons produtos são transmitidos através do setor magnético com uma massa aparente m^* onde

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1} \quad (1.7)$$

Os mesmos picos metaestáveis, devido às decomposições antes do setor magnético também são vistos nos instrumentos contendo apenas o analisador magnético. Eles podem ser distinguidos dos picos dos fragmentos formados na fonte pois aparecem com valores de m/e não integrais, são de baixa intensidade e variam na forma como mostra a Figura 4.

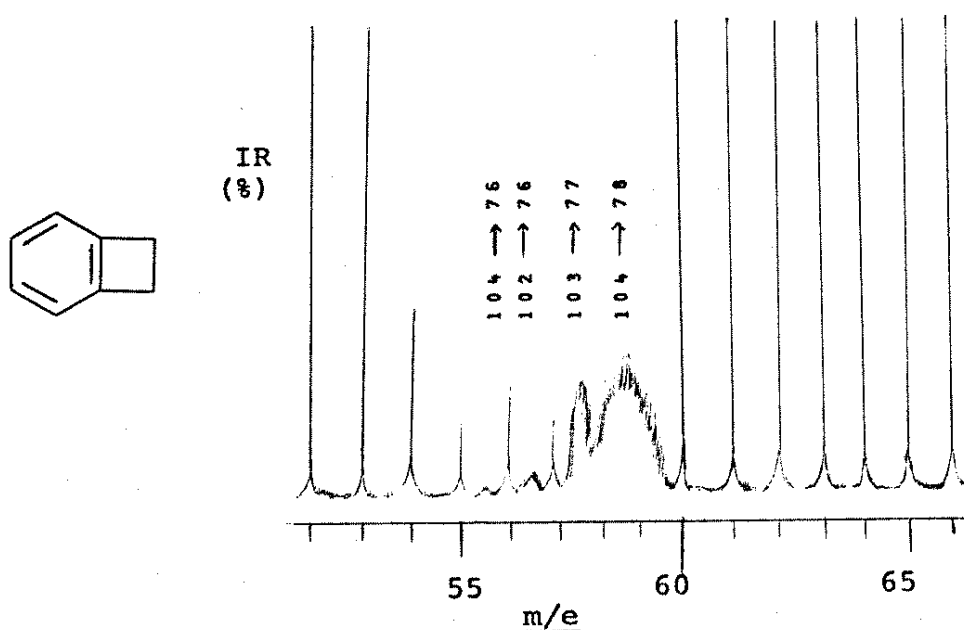


Fig. 4. Uma parte do espectro de massa de benzociclobutano entre m/e 51 e 66 mostrando os picos metaestáveis em m/e 55,5; 56,5; 57,5 e 58,5.⁹

Espectros de Energia Cinética dos Íons (IKES - Ion Kinetic Energy Spectra)¹⁰

Para detetar as decomposições na região antes do setor elé-

trico em aparelhos de geometria Nier-Johnson é necessario abaixar a voltagem aplicada entre as duas placas deste setor relativo à voltagem de aceleração. Através da equação (1.4) podemos ver que a relação energia cinética/carga dos íons transmitidos ao longo do caminho central no setor elétrico é diretamente proporcional à força do campo, e a força do campo é proporcional à voltagem aplicada entre as placas. Se a voltagem no setor elétrico é diminuída por uma fração m_2/m_1 do valor que permite a transmissão dos íons que carregam a energia de aceleração inteira, daí os produtos m_2^+ vão passar ao longo do caminho central. Considerando E_2 como a voltagem na qual os íons m_2^+ das transições metaestáveis são vistos e E_1 como a voltagem correspondendo ao feixe principal, então:

$$E_2 = \frac{m_2 E_1}{m_1} \quad (1.8)$$

O sinal obtido num detector colocado logo atrás do setor elétrico quando a voltagem do setor elétrico é varrida chama-se espectro de energia cinética dos íons (IKES). Um setor elétrico separa um feixe de íons de acordo com suas energias cinéticas. Por isso, não existe nenhuma separação por massa. A relação (1.8) para uma faixa pequena de valores E_2 pode satisfazer vários pares de valores m_1 e m_2 .

Espectros Obtidos Varrendo a Voltagem de Aceleração¹¹

Há um método alternativo através do qual os íons que perderem energia cinética em transições metaestáveis na primeira região livre de campo (1-LC)[†] podem ser transmitidos, isto é; de

[†] Antes do setor elétrico em aparelhos de geometria Nier-Johnson e antes do setor magnético em aparelhos Nier-Johnson inversos.

deixar a voltagem do setor elétrico constante no valor E_1 e variar a voltagem de aceleração do valor normal U a um novo valor U_1 . A voltagem E_1 é apropriada para transmitir os íons estáveis que receberem a voltagem de aceleração normal, eU . Portanto, para transmitir qualquer íon através do setor elétrico é necessário simplesmente trazê-lo a uma energia cinética eU aumentando a voltagem de aceleração. Supondo que um íon m_1^+ é acelerado com um novo potencial U_1 maior do que U , daí o íon produto, m_2^+ , segue seu movimento com uma fração desta energia cinética $(m_2/m_1)eU_1$. Se $(m_2/m_1)eU_1 = eU$, isto é, se:

$$\frac{m_2}{m_1} U_1 = U \quad (1.9)$$

o íon produto será transmitido pelo setor elétrico. Agora considere que o espectrometro de massa está ajustado de tal maneira que os íons estáveis m_2^+ são transmitidos através do setor elétrico com uma energia cinética, eU , e que a corrente no ímã está ajustada para permitir a transmissão dos íons m_2^+ através do setor magnético. Fixando a corrente no ímã e a voltagem no setor elétrico podemos aumentar a voltagem de aceleração até atingir o novo valor U_1 , no qual os íons m_2^+ formados como produtos de íons metaestáveis m_1^+ ficam com energia cinética eU e são transmitidos por ambos os setores elétrico e magnético. A medida que variamos U , todos os íons produtos m_2^+ formados de vários precursores são detectados um por um. A relação do novo valor U_1 com o valor normal U no qual o pico é visto dá a relação de massa do precursor com a massa do produto como mostra a equação (1.9). Portanto com este método temos uma maneira de fixar m_2 eliminando o problema de precisar achar o par m_1 e m_2 numa transição. Entretanto, este método causa mudanças no campo dentro da fonte de íons quando a

voltagem de aceleração é variada produzindo alterações na sensibilidade.

Espectros de Energia Cinética dos Íons Analisados por Massa
(MIKES - Mass Analyzed Ion Kinetics Energy Spectra)^{4,12,13}

A região livre de campo entre o ímã e o setor elétrico num espectrômetro de geometria Nier-Johnson inversa, chamada segunda região livre de campo, 2-LC (c, Fig. 1), não contem todos os íons formados e acelerados na fonte mas só aqueles que já passaram pelo primeiro campo. Todas as outras partículas foram desviadas na parede do aparelho e eliminadas. Portanto, os íons que se decompõem nesta região são selecionados pelo campo magnético cuja função é separar os íons pelas massas. Um íon com qualquer relação m/e pode ser isolado pelo campo magnético e suas fragmentações subsequentes estudadas. Para fazer isso é necessário desacoplar e varrer o campo elétrico da mesma maneira feita para obter um espectro de IKE no aparelho de geometria Nier-Johnson.

Na posição normal, o potencial E_1 do campo elétrico, o íon precursor m_1^+ passa pelo campo com energia cinética $m_1 v^2/2$. Quando a decomposição ocorre, a energia cinética divide-se entre o íon produto m_2^+ e a partícula neutra. Portanto, o íon produto passa pelo campo elétrico num campo mais fraco E_2 e pela relação (1.8) tem-se

$$m_2 = \frac{m_1 E_2}{E_1} \quad (1.8)$$

Varrendo a região inteira de energia possibilita a determinação de todos os íons produtos formados pelo precursor e desta maneira obtém-se um espectro de energia cinética de íons já analisados por massa, MIKES ("Mass-Analyzed Ion Kinetic Energy Spectra").

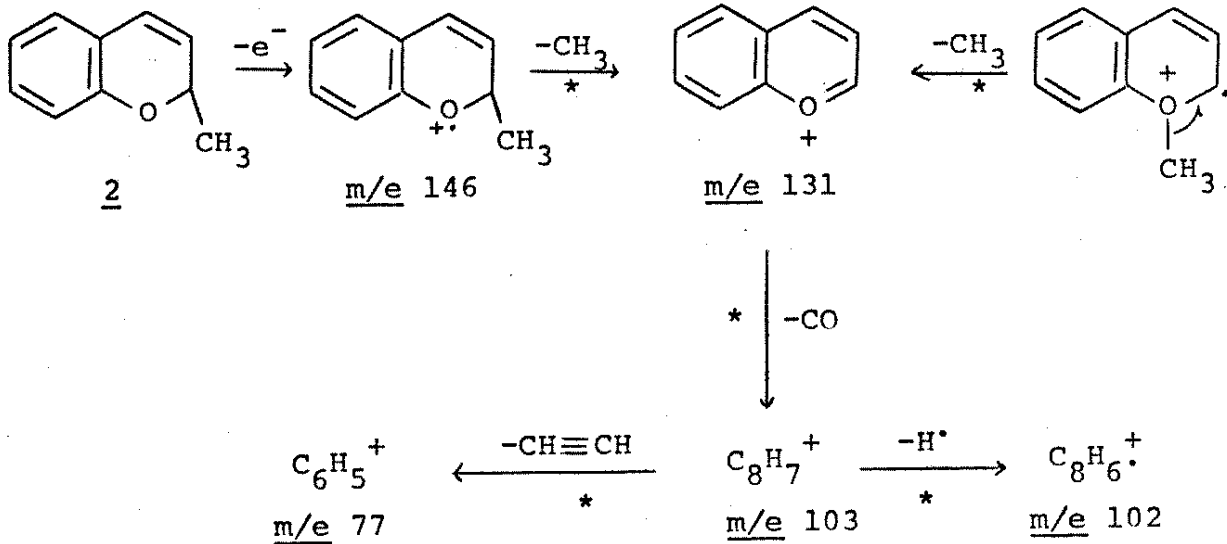
Apesar de estarmos interessados principalmente nesta última técnica, discutimos as outras também porque a maioria das informações sobre íons metaestáveis foram obtidas com os outros métodos pois esta técnica (MIKES) só foi desenvolvida em 1971.^{14,15}

1.3. Aplicações de MIKES a Química Orgânica

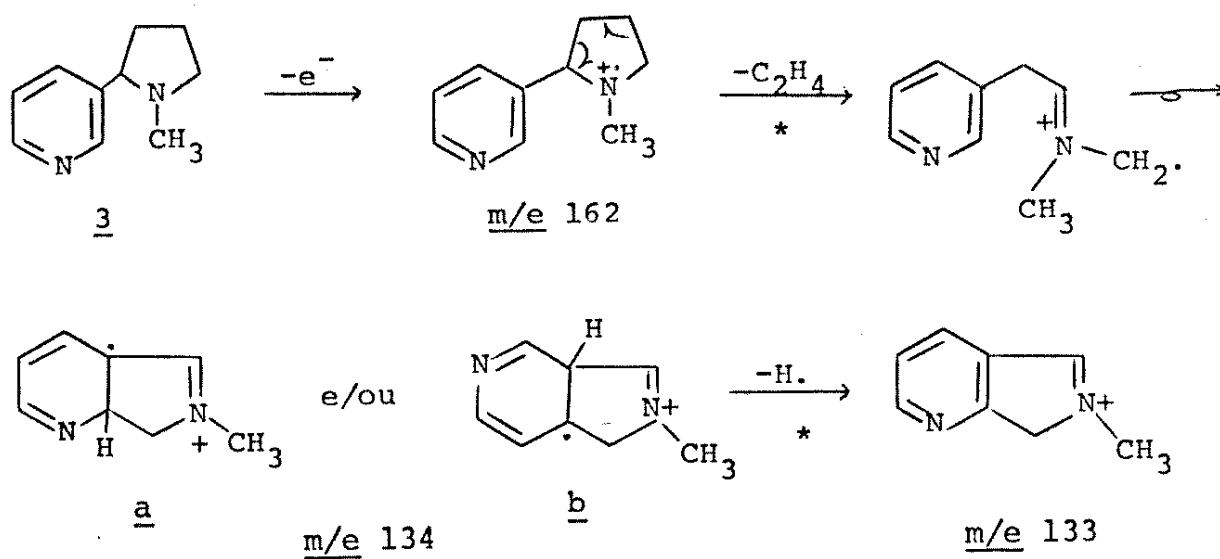
Sendo que MIKES mostra a relação direta entre o íon precursor e o íon produto, uma aplicação óbvia do método é a elucidação da fragmentação de uma molécula. O ímã pode ser fixo para deixar um íon de m/e conhecida chegar à segunda região sem campo e a decomposição deste íon medida. Teoricamente, o íon molecular e todos os fragmentos podem ser estudados desta maneira permitindo a confirmação de um caminho de fragmentação.

Muitas vezes é possível elucidar a estrutura de um íon através de sua fragmentação. Por exemplo, Richter, Liehr e Schulze¹⁶ mostraram que 2,3-dihidro-1-benzoxepina (1) sofre contração do anel com a formação do grupo metila sob impacto de eletrons. A prova desta estrutura postulada foi obtida através de medidas de MIKES. Eles mostraram que o pico $(M-15)^+$ origina-se do íon molecular e que os picos $(M-15)^+$ vindos do composto 1 e do 2-metilcromeno (2) tem espectros de MIKE iguais sugerindo estruturas iguais. Ambos perdem CO formando um íon em m/e 103. Estes íons em m/e 103 também mostram espectros de MIKE iguais perdendo um átomo de hidrogenio e uma molécula de acetileno.

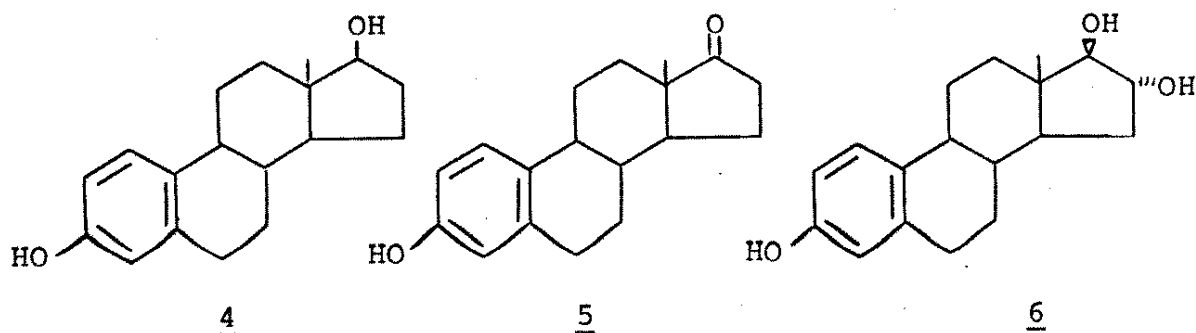
O espectro de massa da nicotina (3) apresenta um pico grande $|M-29|^+$. Foi mostrado que esta eliminação de 29 unidades de massa ocorre em duas etapas. Na primeira, há perda de etileno formando o íon $|M-28|^+$ que depois perde um átomo de hidrogénio. Com estes dados foi possível elaborar um mecanismo de fragmenta-



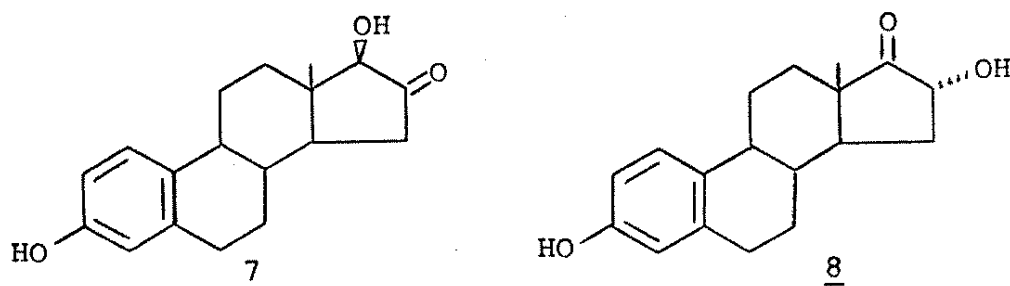
ção onde é postulado a formação de um anel (a e/ou b) com a perda subsequente de um átomo de hidrogenio no processo de rearomatização.



Espectros de MIKE podem ser usados na análise de misturas como ilustra o trabalho de Smith, Djerassi, Maurer e Rapp¹⁸. Eles mostraram que o espectro de MIKE do estradiol (4) é idêntico numa amostra pura e numa amostra contendo também estrona (5) e estríol (6) e que os íons moleculares de cada composto (4, 5 e 6)



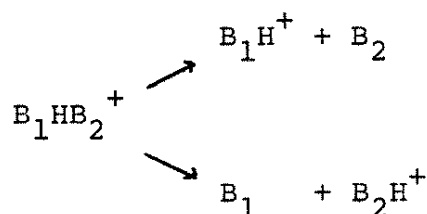
tem espectros de MIKE diferentes. Eles também testaram dois isômeros, 16-cetoestradiol (7) e 16-hidroxiestrone (8) e verificaram que os íons moleculares dos dois compostos tem espectros de MIKE diferentes. Numa mistura destes dois compostos, os espectros de MIKE do íon molecular é uma combinação dos dois espectros dos compostos puros. Estes resultados mostram a potencialidade desta



técnica na análise de misturas. De fato, recentemente foi mostrado como as espectrometrias de ionização química e MIKES podem ser usadas para distinguir vários tipos de barbituratos¹⁹ assim também como na identificação de alcaloides em extratos brutos de

plantas²⁰.

Em outro exemplo Cooks e Kruger²¹ usaram MIKES para mostrar afinidades relativas de protons. Neste método eles formaram o aduto $(B_1HB_2)^+$ e determinaram por MIKES as abundâncias relativas dos íons produtos nas reações competitivas:



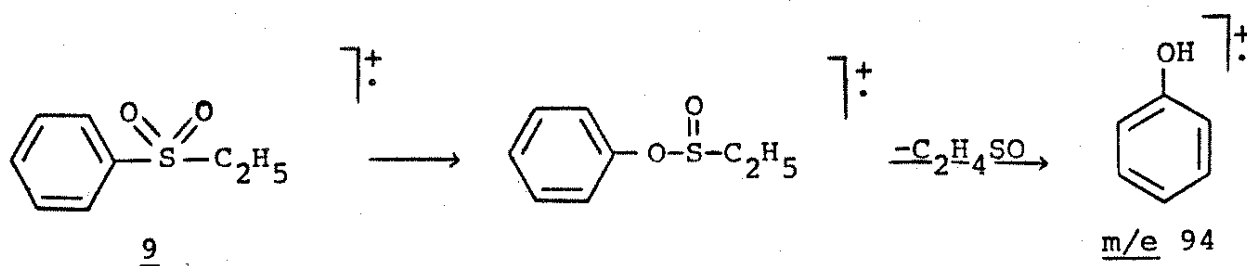
As abundâncias relativas B_1H^+ e B_2H^+ medem a afinidade protônica relativa.

Os exemplos dados acima mostram as potencialidades da técnica de MIKES. Outras aplicações existem e estão sendo desenvolvidas. Concluindo, se trata de uma técnica extremamente sensível à estrutura das moléculas e os íons prometendo assumir muita importância na resolução de vários problemas a medida que os químicos orgânicos ficam mais familiarizados com o método.

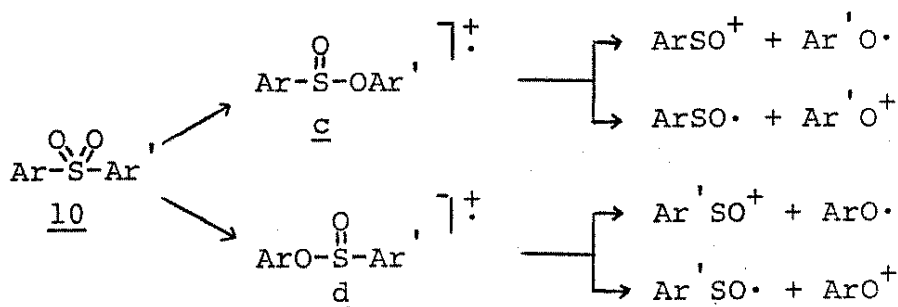
1.4. Espectrometria de Massa dos Compostos Sulfonílicos

Aromáticos

Vários tipos de compostos sulfonílicos já foram estudados. Por exemplo, os espectros de massa dos arilsulfonas do tipo $C_6H_5SO_2C_nH_{(2n+1)}$, onde $n > 2$, estudados²² mostram picos principais correspondendo a $C_6H_5SO_2H^+$, $C_6H_5SO_2H_2^+$ e $C_nH_{2n+1}^+$. Também foi verificada uma migração do grupo fenila do enxofre para o oxigênio. Portanto, etilfenilsulfona (9) não só elimina $\cdot C_2H_3$, C_2H_4 e $\cdot C_2H_5$ do íon molecular (para dar os íons em m/e 143, 142 e 141), mas também perde C_2H_4SO em uma etapa para dar $C_2H_6O^+$ (m/e 94).



Diaril sulfonas com substituintes arilas diferentes (10) podem sofrer migração de qualquer um dos grupos arilas formando os íons c e d.²³ Estes íons decompõem-se produzindo os íons ArSO^+ , $\text{Ar}'\text{O}^+$, $\text{Ar}'\text{SO}^+$ e ArO^+ .



A migração do grupo arila sugere que a deficiência dos elétrons está localizada principalmente no orbital não-ligante do oxigênio e portanto um grupo arila que é um melhor doador de elétrons deve migrar preferencialmente.²⁴

Os espectros de massa de alguns ácidos sulfônicos aromáticos já foram reportados.^{25,26} A Figura 5²⁶ mostra os espectros de massa dos ácido benzenosulfônico (11), ácido p-toluenosulfônico (12), ácido p-metoxibenzenosulfônico (13) e ácido m-nitrobenzenosulfônico (14). Todos os espectros contêm um pico pequeno para $|\text{M-OH}|^+$. O composto 11 tem picos grandes em m/e 94 e m/e 77 correspondendo a $|\text{M-SO}_2|^+$ e $|\text{M-SO}_3\text{H}|^+$ respectivamente. Além dos picos em m/e 108 para $|\text{M-SO}_2|^+$ e em m/e 91 para $|\text{M-SO}_3\text{H}|^+$, o composto 12 contém um pico grande em m/e 107 correspondendo a $|\text{M-SO}_2\text{H}|^+$.

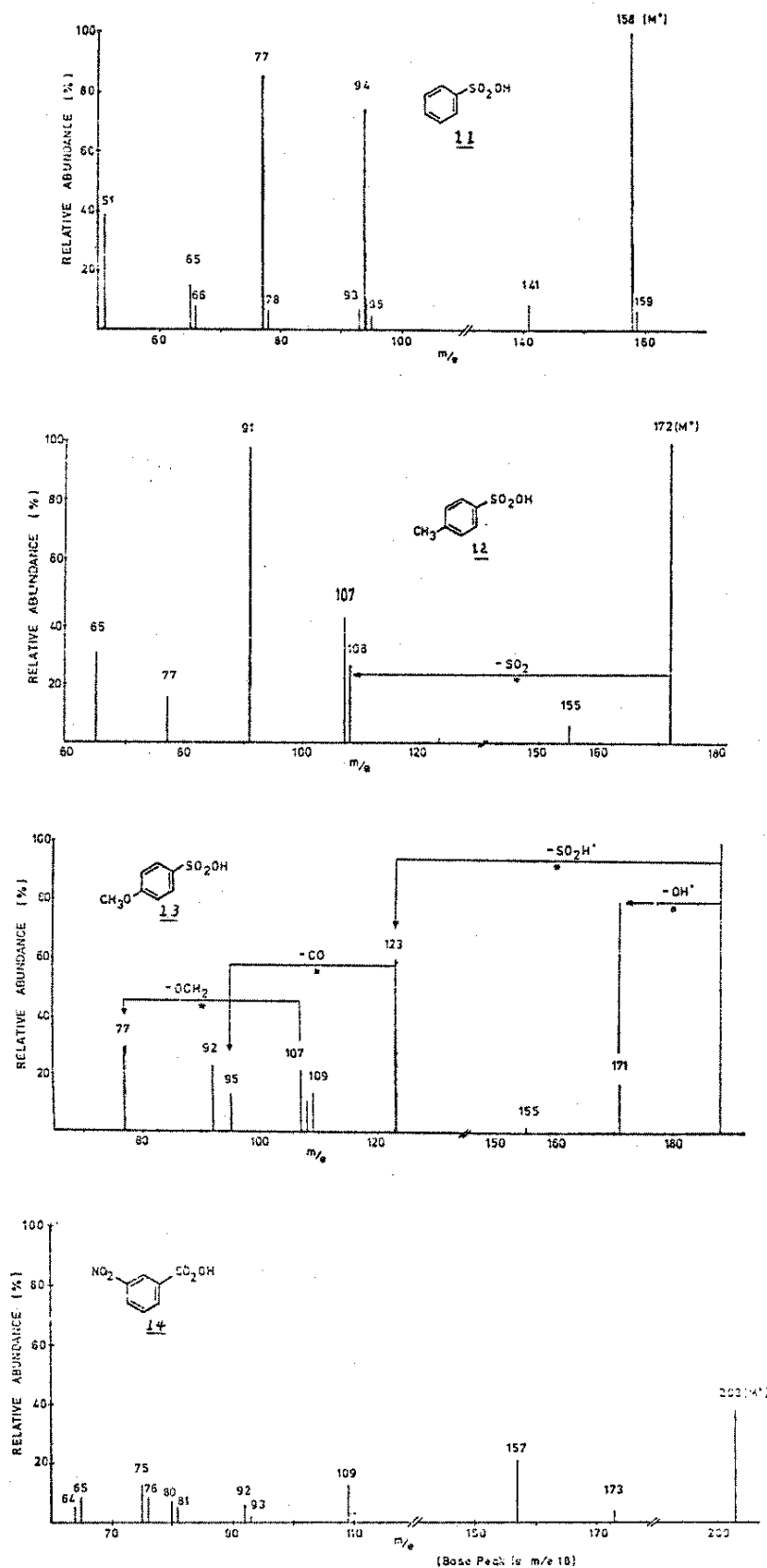
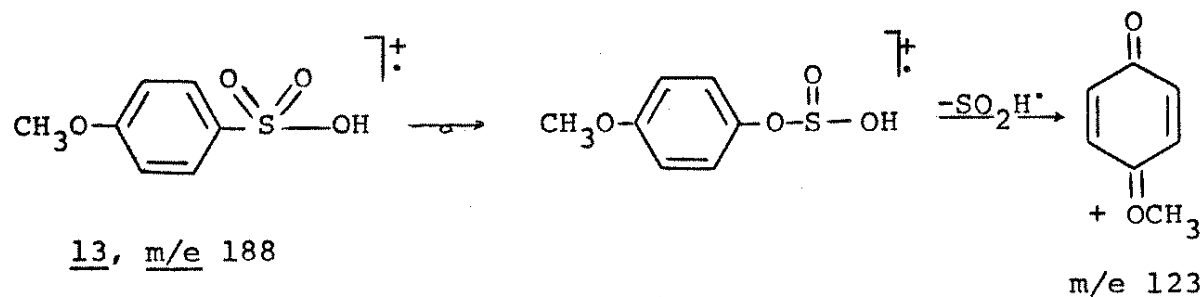


Fig. 5. Espectros de massa do: a) ácido benzenosulfônico (11); b) ácido p-toluenosulfônico (12); c) ácido p-metoxibenzenosulfônico (13); d) ácido m-nitrobenzenosulfônico (14).²⁶

A saída de $\cdot\text{SO}_2\text{H}$ numa etapa sô foi verificada por um pico metaestável no espectro de massa do composto 13 sugerindo uma migração arila inicial antes de fragmentação. O espectro de massa do com-



posto 14 difere dos outros, pois a fragmentação do grupo nitro precede à fragmentação do grupo ácido sulfônico. Podemos ver então que estes ácidos sulfônicos tem tendência de fragmentarem-se com rearranjo.

A tendência de sofrer rearranjo é também verificada para as sulfonamidas.^{27,28,29} A Figura 6²⁸ mostra o espectro de massa da benzenosulfonamida (15). Íons metaestáveis foram verificados para as saídas de $\cdot\text{NH}_2$, SONH e SO_2 do íon molecular. O espectro de alta resolução mostrou as seguintes composições:

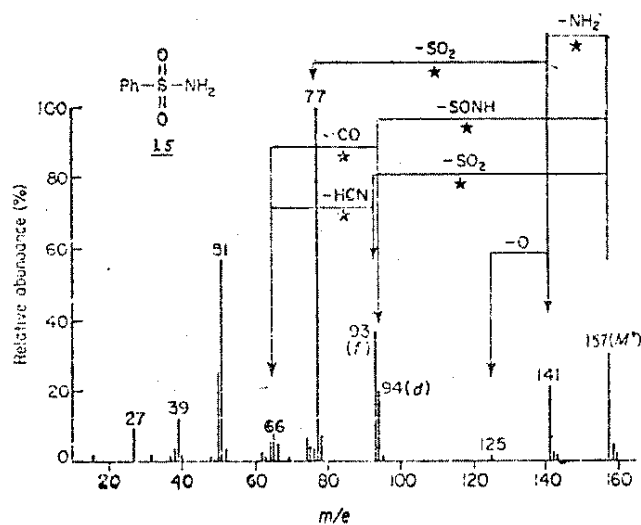
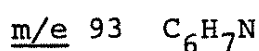
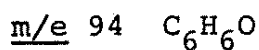
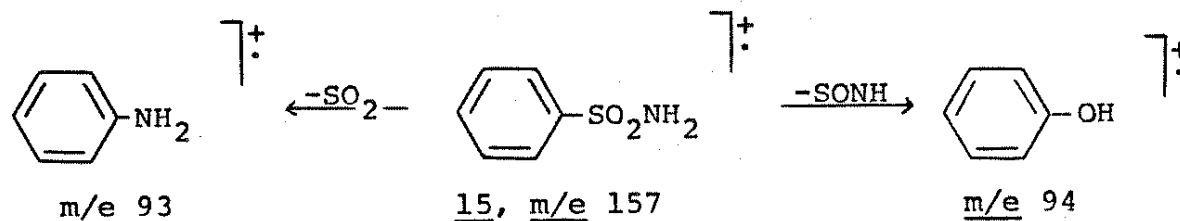


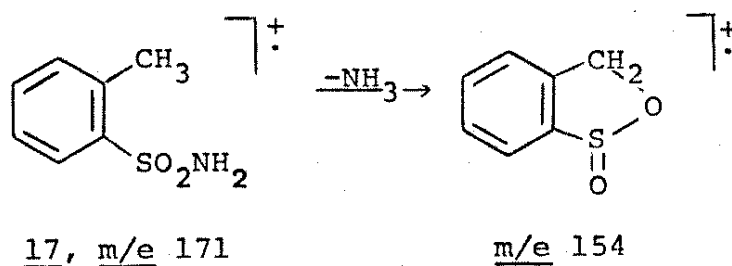
Fig. 6. Espectro de massa da benzenosulfonamida (15).²⁸



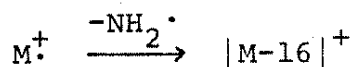
que são consistentes com as transições:



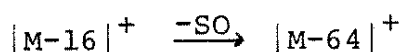
O espectro de massa da p-toluenosulfonamida (16)²⁸ é análogo ao composto 15 mas esta vez o pico $|M-64|^+$ contém dois íons: 65% C_7H_9N e 35% C_7H_7O . Portanto a saída de 64 unidades de massa corresponde à saída de SO_2 e $\cdot\text{H}_2\text{NOS}$. O íon molecular do o-metilbenzenosulfonamida (17) fragmenta-se com a saída da amônia.²⁹ O es-



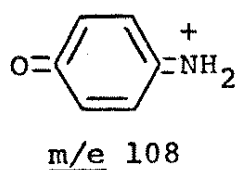
pectro de massa da sulfanilamida (18)²⁷ mostra um pico metaestável para a transição:



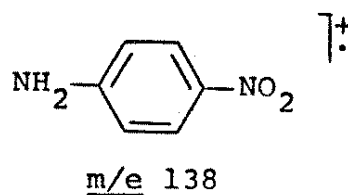
e para a transição:



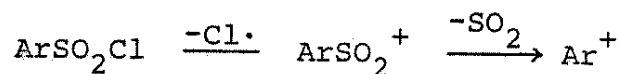
Portanto a seguinte estrutura foi sugerida para o íon em $\underline{m/e} \ 108$ ($|M-64|^+$):



A interpretação dada para o pico $|M-64|^+$ da p-nitrobenzenosulfonamida (19)²⁷ é que este resulta da saída de SO_2 correspondendo ao seguinte íon:



Alguns cloretos de benzenosulfonilas foram estudados.^{26,28,30} O caminho principal de fragmentação envolve clivagem da ligação S-Cl com a saída de $\cdot Cl$.



Em alguns dos compostos estudados existem picos pequenos correspondendo a $|M-SO_2|^+$ mas aparentemente este rearranjo não é muito favorável nestes compostos.^{24,26,28}

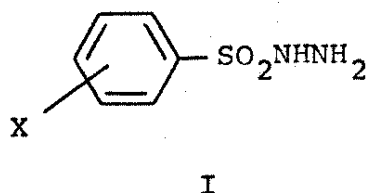
CAPÍTULO 2

Objetivos do Trabalho

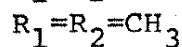
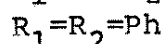
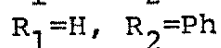
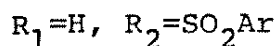
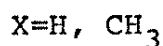
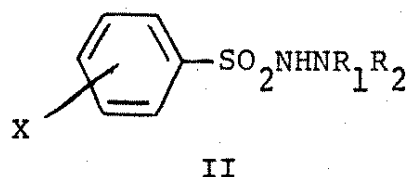
Os espectros de massa das sulfonilhidrazinas não foram muito estudados. O espectro de massa da benzenosulfonilhidrazina (20) foi reportado²⁸, mas a ausência de um íon molecular e a presença de um pico base em m/e 78 ($C_6H_6^+$) provavelmente são devidos à decomposição térmica. Além de 20, também foi reportado os espectros de massa de p-tolueno (21), p-bromobenzeno (22) e p-metoxibenzeno (23) sulfonilhidrazinas.³¹ Os autores constataram que os principais fragmentos destes compostos sob o impacto de elétrons de 70 eV são: $|M-30|^+$, $|M-31|^+$, $|M-94|^+$, $|M-95|^+$ e os picos com m/e 64, 31, 30 e 29. Eles sugerem que existem duas clivagens importantes do íon molecular, a primeira envolvendo a geração do íon $|M-31|^+$ via clivagem da ligação N-S e a segunda envolvendo a formação do íon $|M-95|^+$ via clivagem da ligação C-S.

Entretanto já observamos que no caso da p-toluenosulfonilhidrazina (21), os íons principais são: $|M-29|^+$, $|M-30|^+$, $|M-47|^+$, $|M-94|^+$, $|M-95|^+$ e os picos com m/e 65, 31, 30 e 29.³² Os primeiros quatro picos envolvem rearranjo. De fato, considerando os espectros de massa dos compostos sulfonílicos, um caminho envolvendo rearranjo parece ser mais razoável para as sulfonilhidrazinas do que os caminhos citados acima. Por isso, decidimos estudar os espectros de massa desta classe de compostos em mais profundidade.

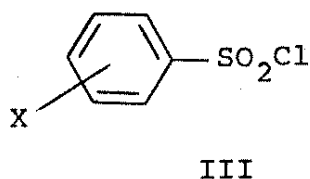
Vimos que nos casos dos ácidos sulfônicos e das sulfonamidas, a fragmentação é dependente do substituinte no anel. Portanto, nosso trabalho com as sulfonilhidrazinas envolve duas partes. Na primeira, estudamos uma série de compostos do tipo I variando X. Na segunda parte nos envolvemos principalmente com os compos-



tos do tipo II onde variamos os grupos R_1 e R_2 no nitrogenio para ver o efeito destas substituições na fragmentação.

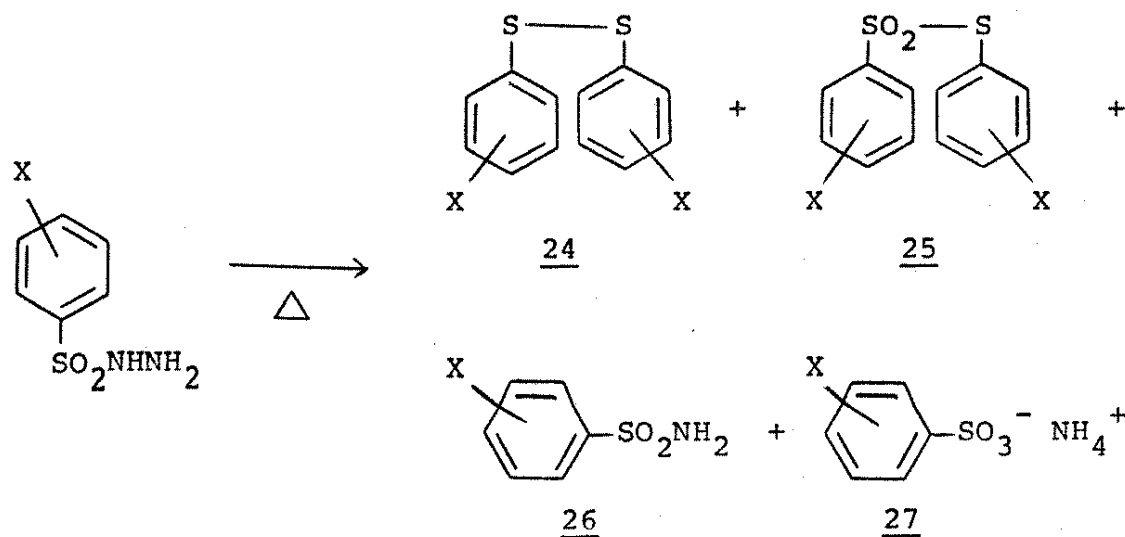


Também decidimos estudar uma série de benzenosulfonilcloreto (III), para determinar se o caminho envolvendo o rearranjo com a saída de SO_2 assume importância em alguns destes compostos.



É conhecido que as benzenosulfonilhidrazinas (I) são termicamente instáveis. De fato, a pirólise de vários destes compostos foi feita na fase condensada produzindo os compostos 24, 25, 26, e 27.^{32,33,34} Isto é importante saber, pois a decomposição térmica pode ocorrer na hora de aquecer a amostra no espectrôme-

tro de massa para evaporá-la, o que pode ter causado as incoerências aparentes nos espectros reportados. A técnica de MIKES se torna muito importante no estudo destes compostos pois se um pico



para uma transição é constatado no espectro de MIKE, podemos ter certeza de que sua formação originou-se de uma fragmentação por impacto de elétrons e não por decomposição térmica.

CAPÍTULO 3

Interpretação dos Espectros de Massa das Benzenosulfonilhidrazinas ($\text{ArSO}_2\text{NHNH}_2$)

3.1. Benzenosulfonilhidrazina (20)

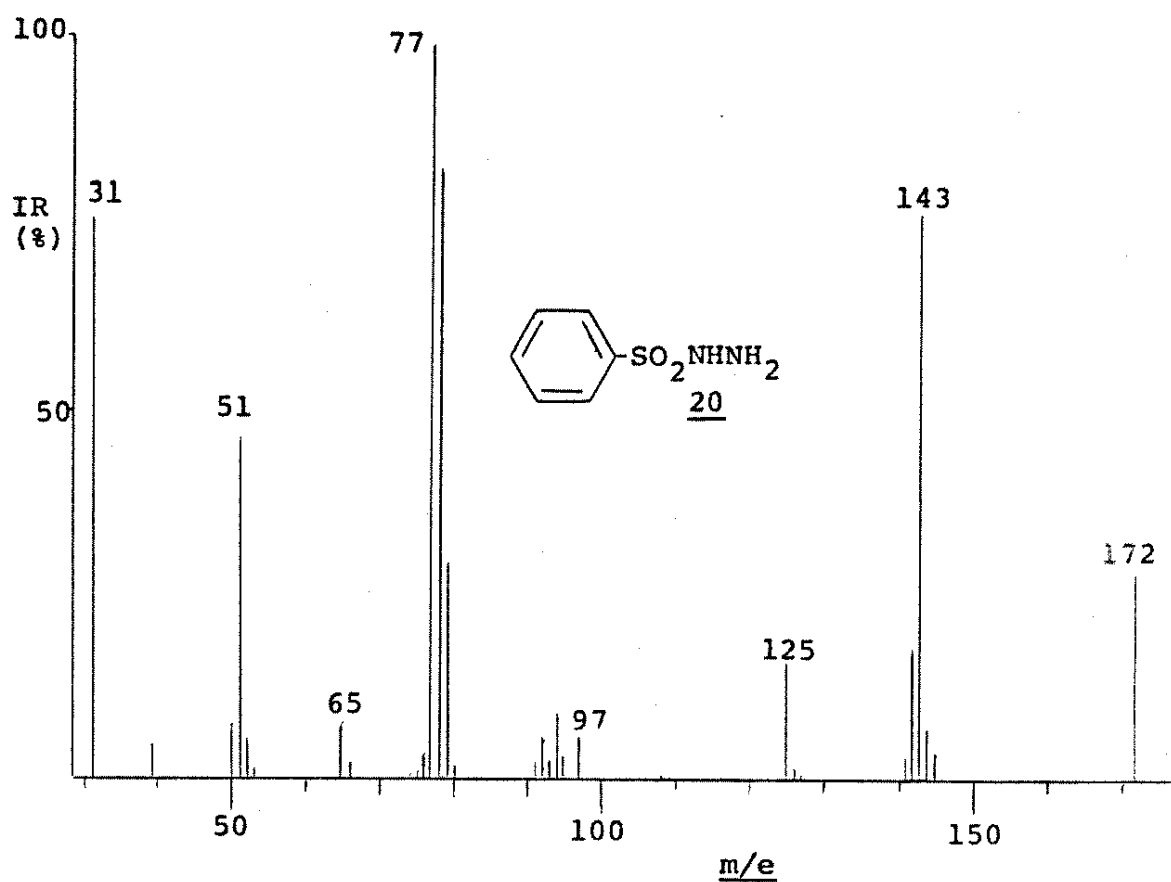
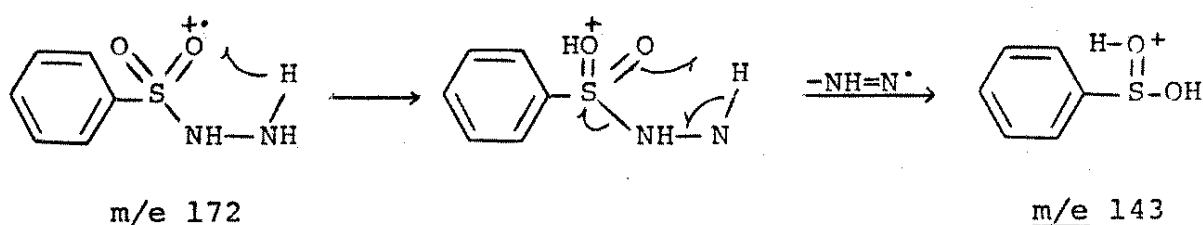


Fig. 7. O espectro de massa da benzenosulfonilhidrazina (20), 70 eV.

O espectro de massa da benzenosulfonilhidrazina (20, Fig. 7) mostra um pico molecular (m/e 172) cuja intensidade relativa é 29%. Os fragmentos principais são: $|M-29|^+$ (m/e 143, 78 %) , $|M-30|^+$ (m/e 142, 18%), $|M-47|^+$ (m/e 125, 16%), $|M-93|^+$ (m/e 79, 30%), $|M-94|^+$ (m/e 78, 83%) e $|M-95|^+$ (m/e 77, 100%). Também existem picos em m/e 97 (6%), m/e 94 (9%), m/e 92 (6%), m/e 65

(8%), m/e 51 (47%), e m/e 31 (77%).

Estudamos o mecanismo de fragmentação por MIKES. Assim o espectro de MIKE do íon molecular (Fig. 8) mostra um pico em $0,832 E_1$. Pela relação (1.8) temos que $m_2 = 143$, logo este pico corresponde à perda de 29 unidades de massa (N_2H), o que envolve um rearranjo no qual dois hidrogenios são transferidos do nitrogênio para o anel ou para o grupo sulfonila. É comum, ocorrer rearranjos de hidrogenio envolvendo estados de transição com cinco, seis ou sete membros.³⁵ Considerando isto podemos representar este rearranjo da seguinte maneira:



O espectro do fragmento $|M-29|^+$ em m/e 143 (Fig. 9) mostra

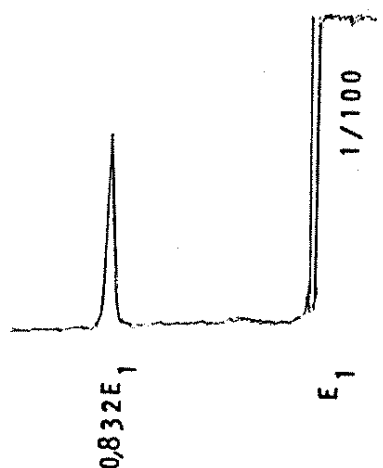


Fig. 8. Espectro de MIKE do íon M^+ (m/e 172) da benzenosulfonilhidrazina (20).

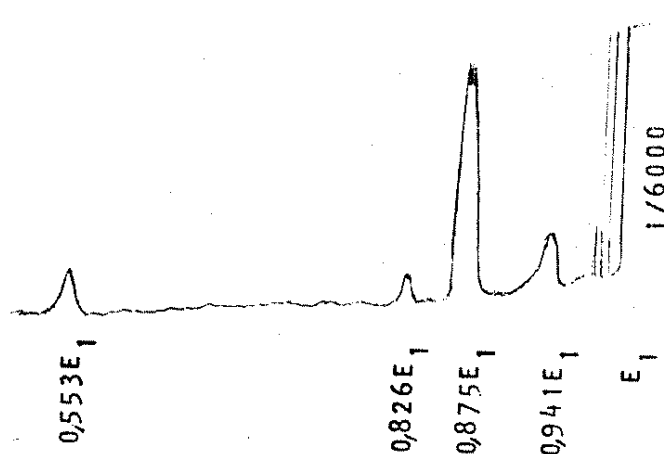
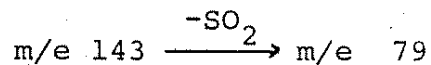
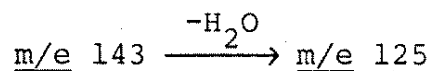
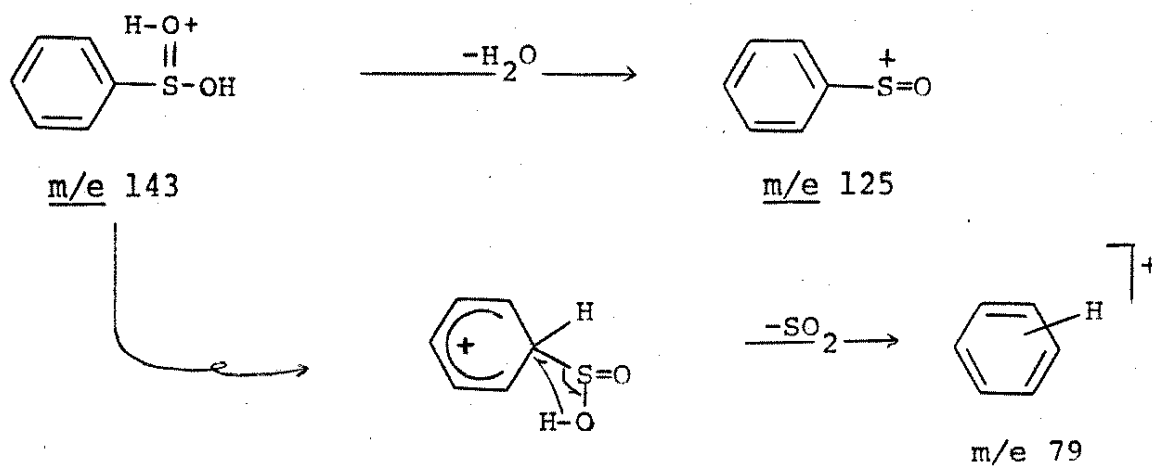


Fig. 9. Espectro de MIKE do íon $|M-29|^+$ (m/e 143) da benzenosulfonilhidrazina (20).

três picos[†] em 0,875 E₁, 0,826 E₁ e 0,553 E₁. O primeiro e o último picos correspondem às transições:



Estas perdas podem ser visualizadas do seguinte modo:



O pico em 0,826 E₁ não corresponde a uma transição do íon |M-29|⁺ mas resulta da fragmentação do íon molecular e será discutido em maior detalhe na seção 3.11.

O fragmento |M-30|⁺ também tem três picos no espectro de MIKE (Fig. 10). O pico em 0,549 E₁ corresponde à saída de SO₂ formando o íon em m/e 78. O pico em 0,827 E₁ é um pico anômalo (ver seção 3.11). O pico em 0,872 E₁ pode corresponder à perda de H₂O formando um íon em m/e 124, o que não parece muito razoável considerando o fato de que não existe um pico com esta relação massa sobre carga no espectro (Fig. 7). A seguinte perda é possível para este íon:

[†] O pico em 0,941 E₁ é um pico característico do instrumento independente do composto ou do íon estudado e por isso pode ser desprezado.

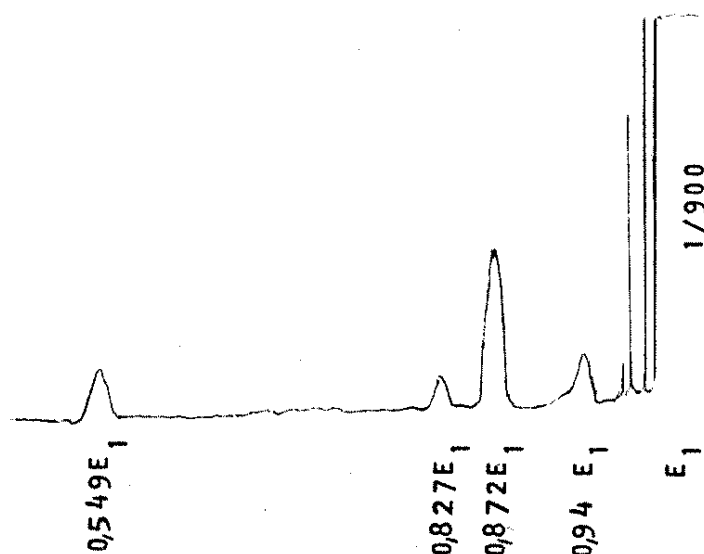
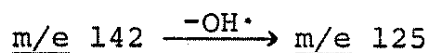


Fig. 10. Espectro de MIKE do íon $[M-30]^+$ (m/e 142) da benzenosulfonilhidrazina (20).



Entretanto, não vimos um pico no espectro de MIKE para esta transição. Achemos que este pico podia estar encoberto pelo pico em $0,872 E_1$ e decidimos usar uma outra técnica para tentar averiguar esta transição.

Esta técnica utiliza as transições metaestáveis que ocorrem na região sem campo antes do ímã, isto é; a primeira região livre de campo (1-LC).³⁶ Os íons produtos m_2 destas transições atravessam o setor magnético com as massas aparentes m^* dadas pela relação (1.7):

$$m^* = m_2^2/m_1 \quad (1.7)$$

Estes picos não aparecem nos espectros de massa de aparelhos de geometria Nier-Johnson inversa porque o setor elétrico só deixa passar os íons que contêm a energia cinética devido à aceleração

total. Entretanto, em MIKES o potencial do setor elétrico é variado para deixar os íons formados entre o setor magnético e o setor elétrico (2-LC) atravessar o segundo campo. Daí podemos ver que se o campo magnético está fixo próximo ao valor m^* , este íon será detectado a medida que o campo elétrico fôr diminuído. Este pico metaestável formado na 1-LC é um pico difuso incluindo uma faixa de massas m_A . Se um íon estável com massa m_A atravessa pelo campo elétrico numa voltagem E_1 , o íon produto com massa m'_2 é transmitido numa voltagem E'_2 onde:

$$\frac{m'_2}{m_A} = \frac{E_1}{E'_2} \quad (3.1)$$

Os valores de m_A e E_1 são conhecidos, E'_2 é medido; portanto m'_2 pode ser calculado. Estes picos são distintos dos outros porque são muito agudos permitindo que o valor E'_2 possa ser medido com muita precisão. Por este motivo, eles podem ser muito úteis na análise da fragmentação nos casos onde existem possibilidades de haver alguns picos encobertos no espectro de MIKE comuns.

Vimos pela equação (3.1) que é possível achar o produto m'_2 da transição na 1-LC. Para achar o precursor (m'_1) é necessário saber m^* exatamente. Agora m_A é igual a m^* somente no centro do pico metaestável (Fig. 11), o qual pode ser determinado da seguinte maneira: mantendo o fluxo de íons constante e variando o campo magnético gradativamente seguimos as alturas destes picos agudos. Fazendo um gráfico destas alturas versus massa (m_A) podemos desenhar a forma do pico e determinar o centro do mesmo como mostra a Figura 11.

Para a transição $m/e \ 143 \rightarrow m/e \ 125$, $m_{calc}^* = 109,3$ enquanto que para a transição $m/e \ 142 \rightarrow m/e \ 125$, $m_{calc}^* = 110,0$. A Figura 12 mostra dois picos superpostos para estas duas transições na

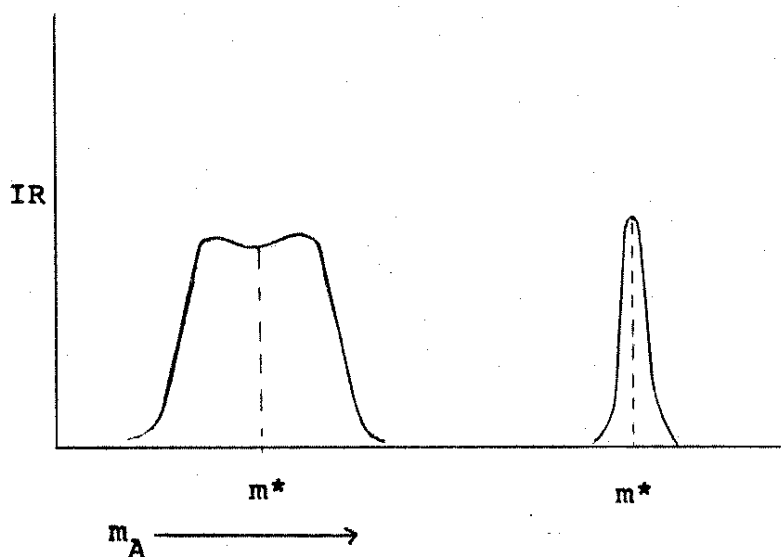
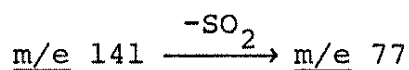


Fig. 11. Relação entre m_A e m^* ; $m^* = m_A$ no centro do pico metaestável.

1-LC indicando que o íon em m/e 125 é formado pela perda de H_2O do íon $|M-29|^+$ como mostrado no espectro de MIKE deste íon e também pela saída do radical hidroxila do íon $|M-30|^+$. Se a transição m/e 142 $\rightarrow$ m/e 124 for verdadeira, $m_{calc}^* = 108,3$. Não verificamos um pico para esta transição na 1-LC reforçando nossa ideia de que o pico em $0,872 E_1$ no espectro de MIKE do íon em m/e 142 (Fig. 10) é anômalo.

O espectro do íon $|M-31|^+$ (Fig. 13) mostra um pico em $0,547 E_1$ para a transição:



além do pico anômalo em $0,826 E_1$ (discutido na seção 3.11) e o pico em $0,871 E_1$ que pode corresponder à perda de H_2O formando um íon em m/e 123. Sendo que este último íon (m/e 123) não existe no espectro de massa (Fig. 7), esta transição não é verdadeira e o pico deve ser devido a outros fatores que serão explicados na seção 3.11.

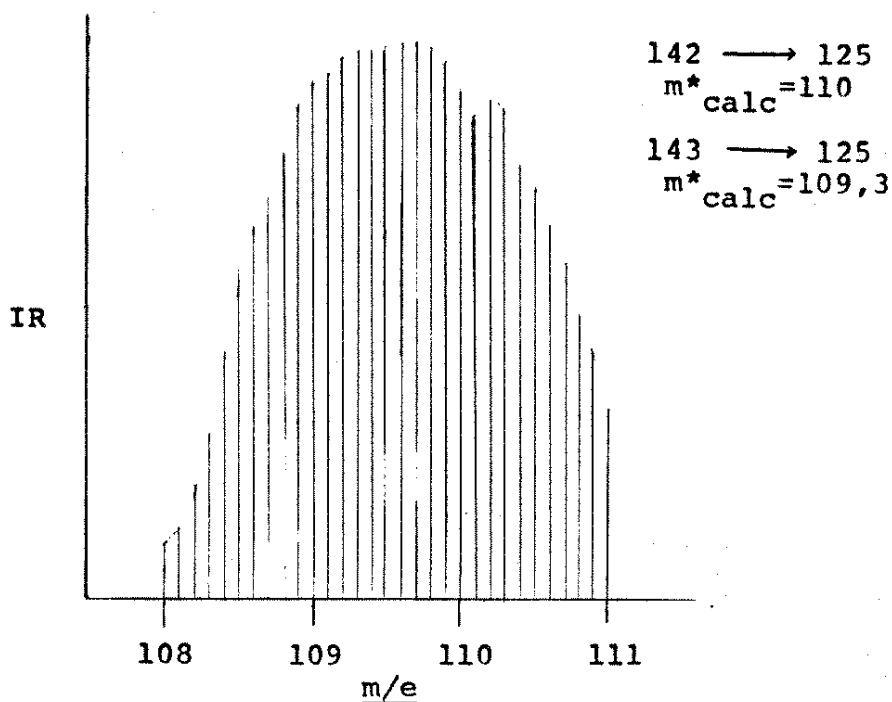


Fig. 12. Análise das transições metaestáveis na 1-LC entre $m_A = 108$ e 111 da benzenosulfonilhidrazina (20).

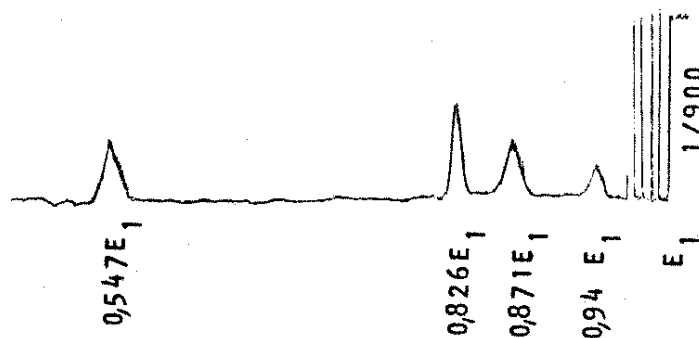


Fig. 13. Espectro de MIKE do íon $|M-31|^+$ (m/e 141) da benzenosulfonilhidrazina (20).

Na verdade, observamos vários picos anômalos nos espectros de MIKE dos íons das benzenosulfonilhidrazinas. Estes são dos seguintes tipos:

A. Um pico entre $0,82 E_1$ e $0,88 E_1$ que não corresponde a uma perda razoável e será discutido na seção 3.11.

B. Um pico nos espectros dos íons $|M-30|^{+}$ e $|M-31|^{+}$ o qual parece corresponder à perda de água, formando íons não observados no espectro de massa do composto. Este pico será discutido na seção 3.11.

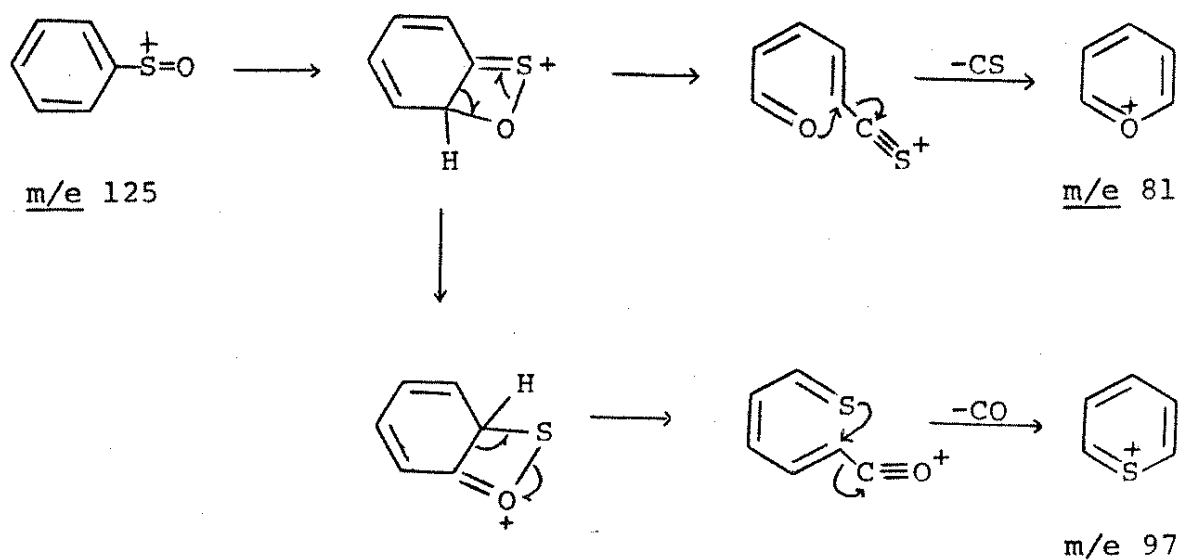
C. Picos agudos provenientes das decomposições na 1-LC.

D. Um pico característico do instrumento em $0,94 E_1$.

E. Picos agudos próximo a E_1 .

Para simplificar a discussão dos espectros de MIKE, vamos chamar estes picos de tipo A, B, C, D e E respectivamente. Os picos tipo C serão discutidos somente quando for feita uma análise do tipo que foi mostrado acima (Fig. 12).

O íon $|M-47|^{+}$ (m/e 125, Fig. 14) mostra um pico em $0,779 E_1$ para a perda de CO formando o íon em m/e 97 e um pico muito pequeno em $0,649 E_1$ para a saída de CS formando o íon em m/e 81 (0,8% altura relativa). Uma possível racionalização destes dados, pode ser esquematizada da seguinte maneira:



Alem dos dois picos citados também existem um pico tipo A e três picos agudos tipo C.

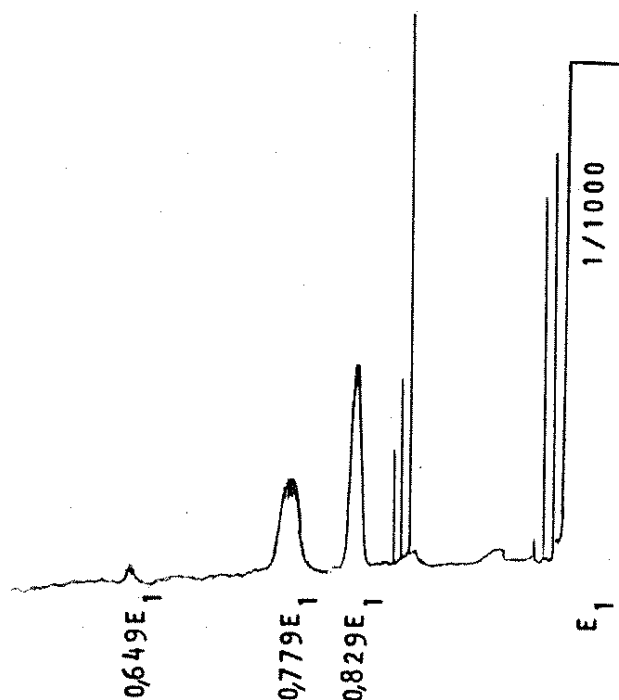
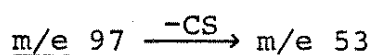
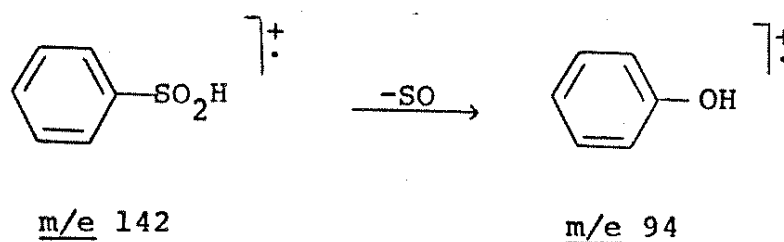


Fig. 14. Espectro de MIKE do íon $[M-47]^+$ (m/e 125) da benzenosulfonilhidrazina (20).

Também foram estudados por MIKES alguns dos íons de baixa massa. O íon em m/e 97 mostra um pico em $0,546 E_1$ para a transição:

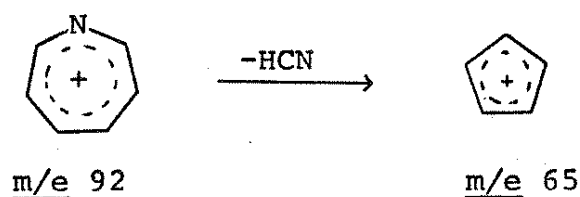


Verificamos picos em $0,706 E_1$ e $0,694 E_1$ para a perda de CO e $\cdot$ CHO no espectro de MIKE do íon em m/e 94, formando assim os íons em m/e 66 e 65. Este comportamento é consistente com o íon $C_6H_5OH^+$ ³⁷ que poderia ter sido formado pela fragmentação:

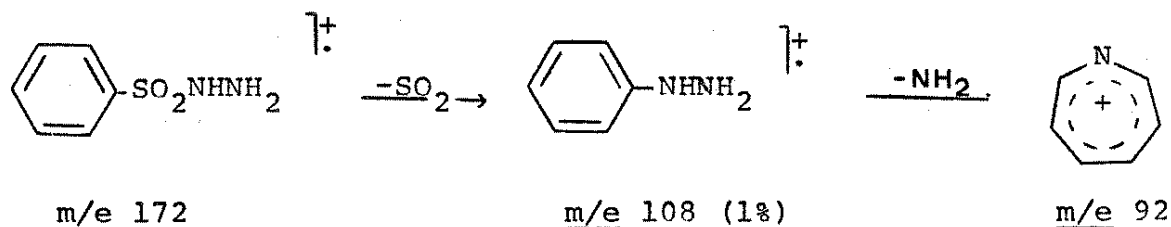


Entretanto, o espectro de MIKE do íon em m/e 142 não mostra esta transição, talvez devido a um problema de sensibilidade.

O íon em m/e 92 mostra um pico em 0,707 E_1 no espectro de MIKE, correspondendo à perda de 27 unidades de massa, que só pode ser HCN. Isto significa que houve um rearranjo no qual possivelmente o nitrogênio passa a formar parte do anel aromático:



A presença deste íon mostra que além do caminho envolvendo a perda de N_2H^+ , o íon molecular deve também se fragmentar de tal maneira que pelo menos um nitrogênio é retido na parte da molécula que contém o anel aromático, como por exemplo:



Entretanto este caminho não foi verificado por MIKES e deve ser de menor importância como podemos ver pelas baixas intensidades dos íons envolvidos.

Normalmente, é difícil ver picos metaestáveis para a perda de H^+ e H_2 devido a presença dos picos tipo E mas os espectros de MIKE dos íons em m/e 79, 78 e 77 mostram claramente picos que correspondem a estas perdas (m/e 77, Fig. 15). Também, os íons em m/e 78 e 77 mostram picos para a saída de acetileno, o que é consistente com $C_6H_6^+$ e $C_6H_5^+$.

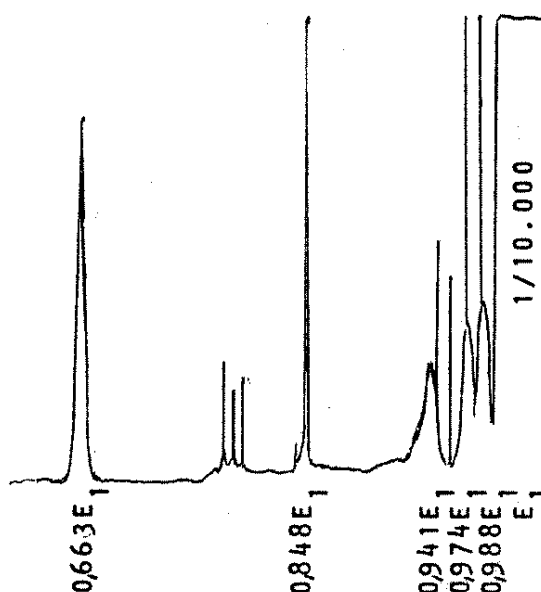


Fig. 15. Espectro de MIKE do íon em m/e 77 da benzenosulfonilhidrazina (20).

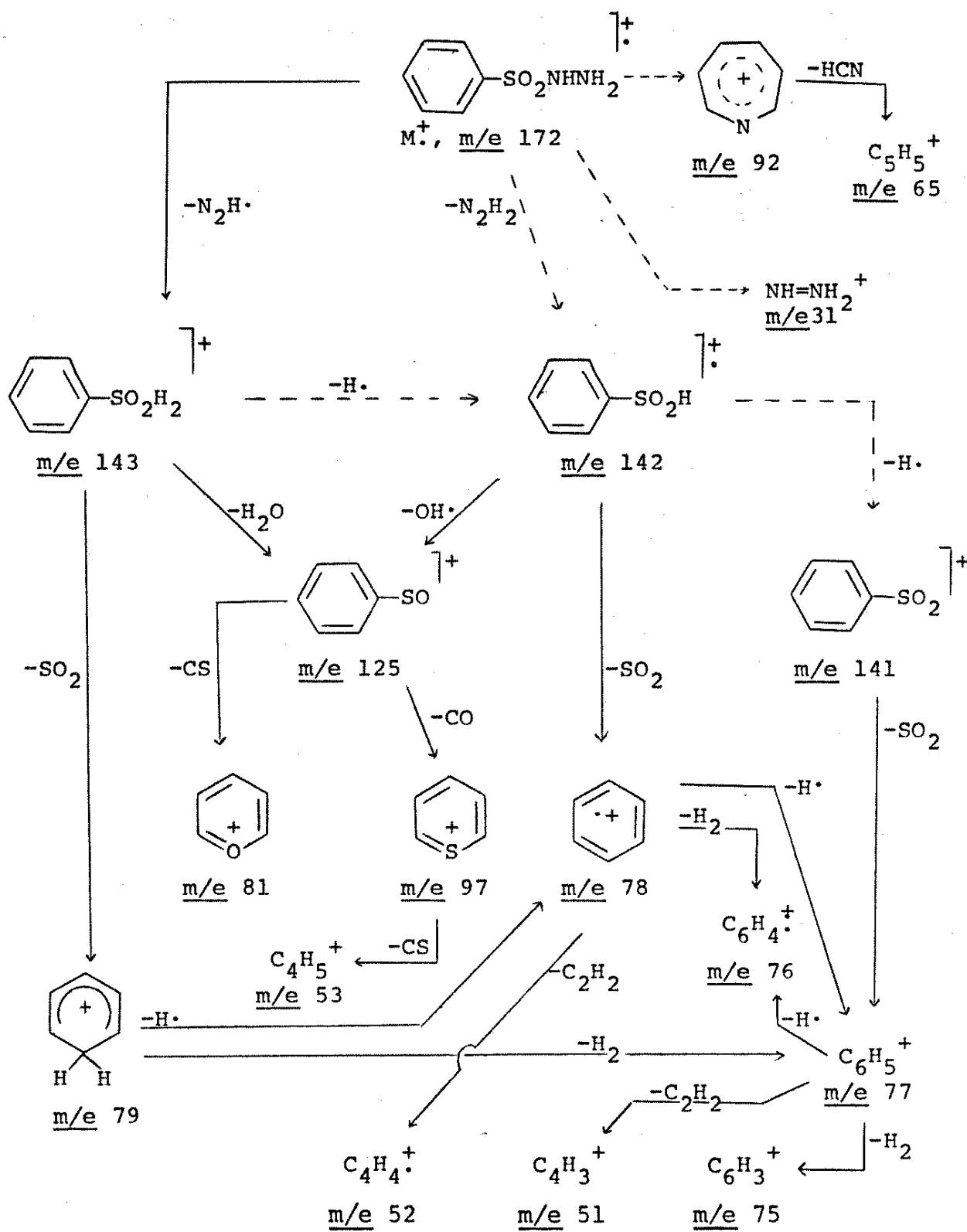
Usando todos os dados obtidos podemos elaborar um esquema de fragmentação (Esquema 1).

3.2. p-Toluenosulfonilhidrazina (21)

O espectro de massa da p-toluenosulfonilhidrazina (21, Fig. 16), muito parecido com o espectro da benzenosulfonilhidrazina (20), mostra um pico molecular (m/e 186) de 22%. Novamente os fragmentos principais são: $|M-29|^+$ (m/e 157, 58%), $|M-30|^+$ (m/e 156, 28%), $|M-47|^+$ (m/e 139, 19%), $|M-93|^+$ (m/e 93, 13%), $|M-94|^+$ (m/e 92, 58%), $|M-95|^+$ (m/e 91, 100%). Também há íons em m/e 108 (8%), m/e 107 (10%), m/e 89 (9%), m/e 77 (15%), m/e 65 (36%) e m/e 31 (56%).

O espectro de MIKE do íon molecular (m/e 186, Fig. 17) contém apenas um pico para a saída de $\cdot N_2H$. No espectro do íon pro-

Esquema 1



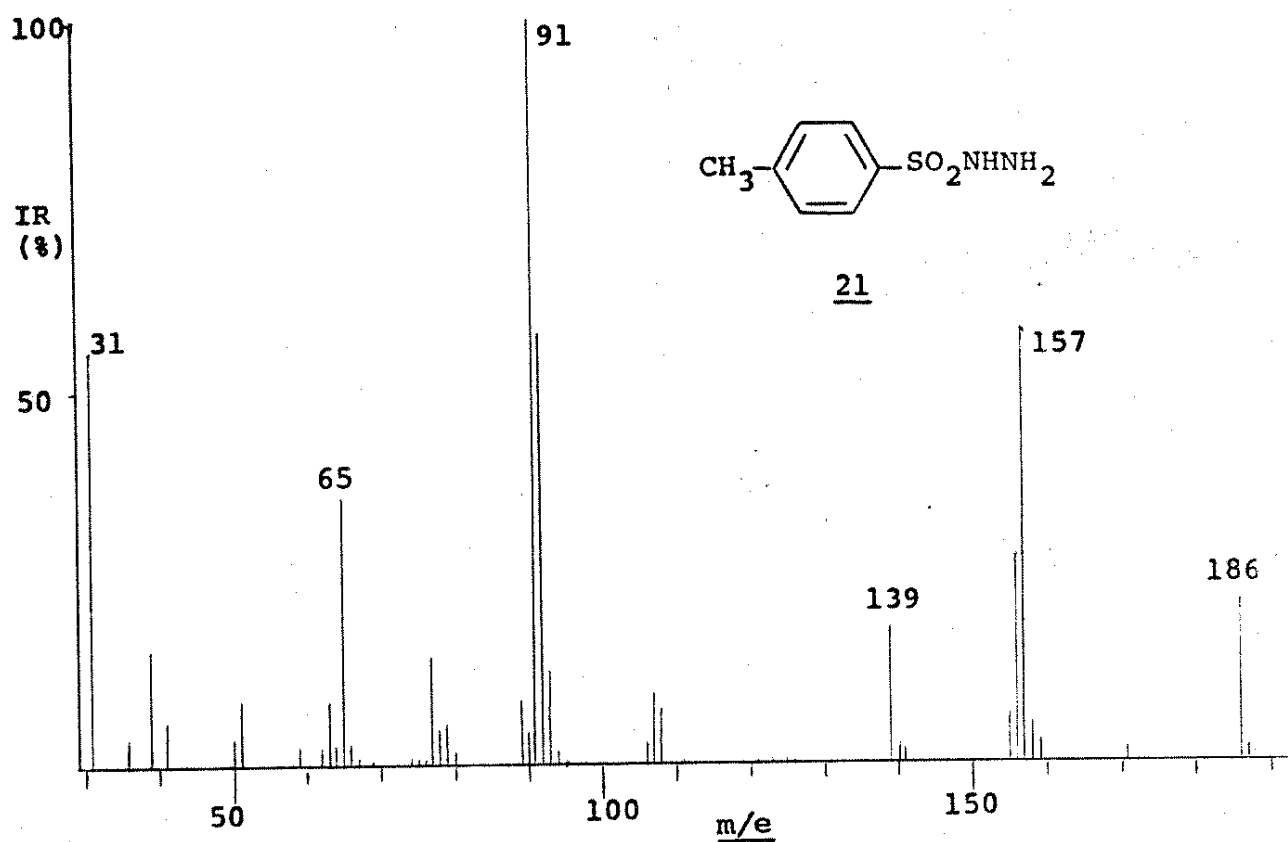


Fig. 16. O espectro de massa da p-toluenosulfonilhidrazina (21), 70 eV.

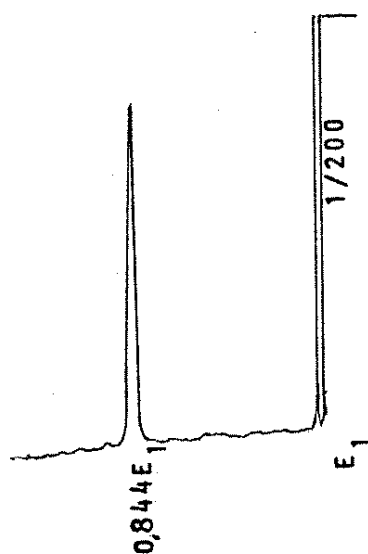


Fig. 17. Espectro de MIKE do íon M^+ (m/e 186) da p-toluenobenzenosulfonilhidrazina (21).

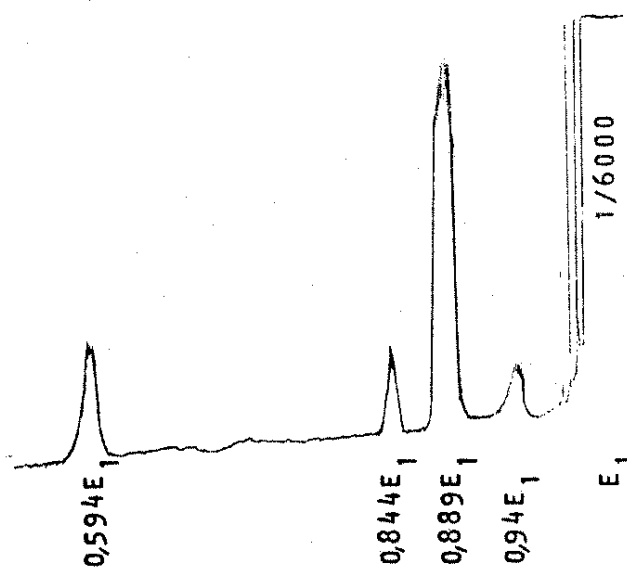
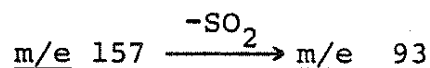
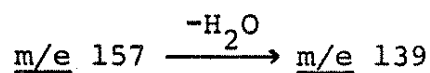


Fig. 18. Espectro de MIKE do íon $[M-29]^+$ (m/e 157) da p-toluenosulfonilhidrazina (21).

duto $|M-29|^+$ (m/e 157, Fig. 18) vários picos são observados. Os picos em $0,889 E_1$ e $0,594 E_1$ correspondem às transições:



Também estão presentes os picos dos tipos A, D e E.

Ambos os íons $|M-30|^+$ e $|M-31|^+$ (Figs. 19 e 20) sofrem a perda de SO_2 como mostram os picos em $0,592 E_1$ e $0,587 E_1$ respectivamente. Os dois espectros também mostram picos do tipo A, B, D e E.

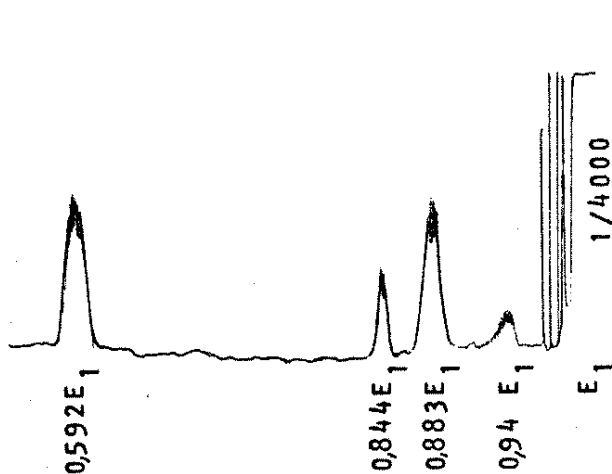


Fig. 19. Espectro de MIKE do íon $|M-30|^+$ (m/e 156) da p-toluenosulfonilhidrazina (21).

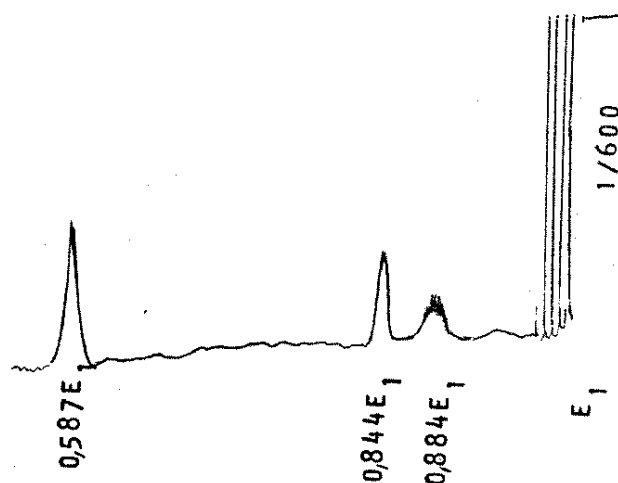
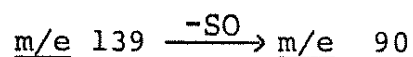
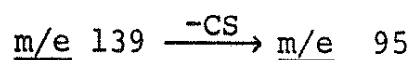
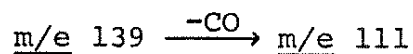


Fig. 20. Espectro de MIKE do íon $|M-31|^+$ (m/e 155) da p-toluenosulfonilhidrazina (21).

As seguintes transições:



são observadas em $0,801 E_1$, $0,683 E_1$, e $0,654 E_1$ no MIKES do íon $|M-47|^+$ (Fig. 21). Também podemos ver picos do tipo A, C e E. Al gum tipo de pico anômalo está sempre presente nos espectros de MIKE. Portanto, para facilitar nossa discussão não vamos mais mencionar os picos A, B, C e D até a seção (3.11).

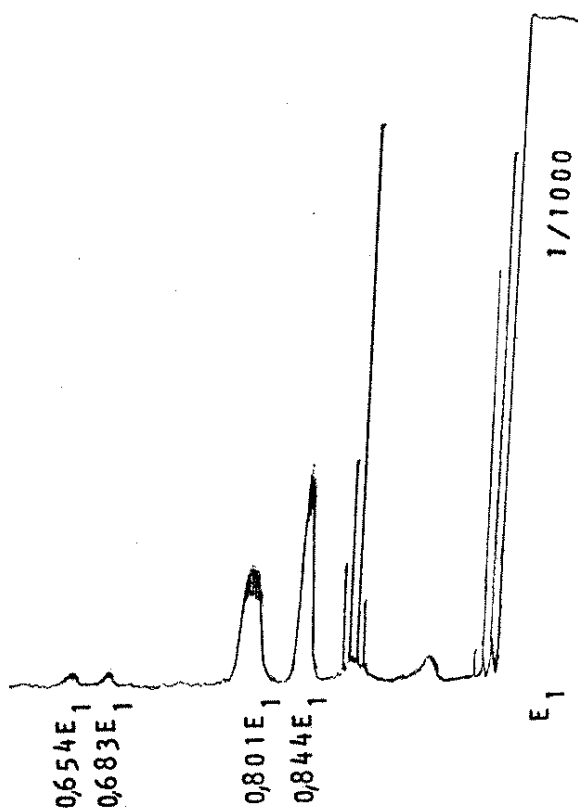
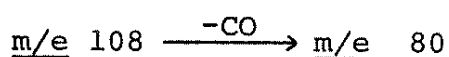
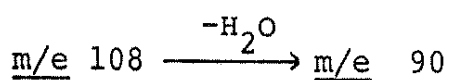
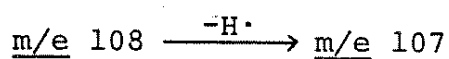
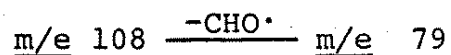


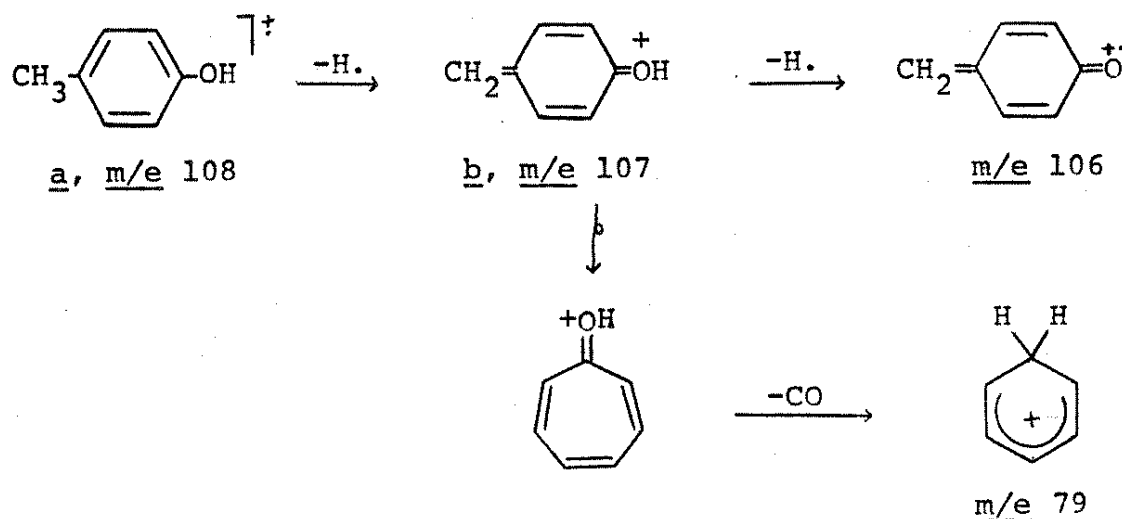
Fig. 21. Espectro de MIKE do íon $|M-47|^+$ (m/e 139) da p-toluenosulfonil-hidrazina (21).

O espectro de MIKE do íon em m/e 108 mostra picos em $0,990 E_1$, $0,834 E_1$, e dois picos superpostos em $0,743 E_1$ e $0,735 E_1$ para as transições:

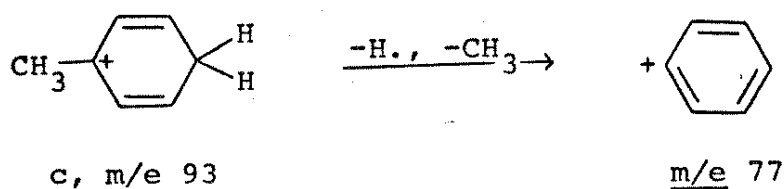




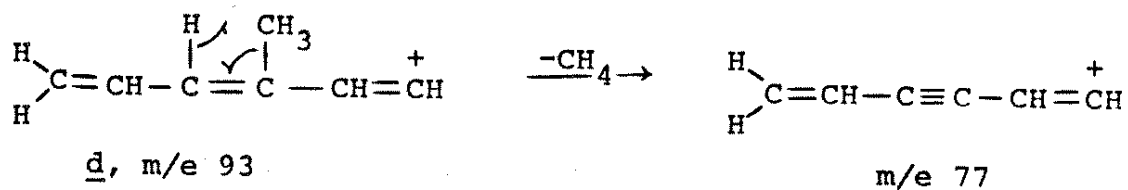
Supondo que o íon em $\underline{m/e} \ 108$ tem a estrutura a, daí o hidrogenio pode ser perdido pelo grupo metila formando o íon b. Também, os picos para a saída de H_2O , CO e $\cdot\text{CHO}$ são consistentes com esta estrutura (a)³⁸. Os picos em $0,992 E_1$ e $0,739 E_1$ no espectro do íon em $\underline{m/e} \ 107$ mostram que este íon perde $\text{H}\cdot$ e $\text{CO}\cdot$ o que é consistente com a estrutura b.



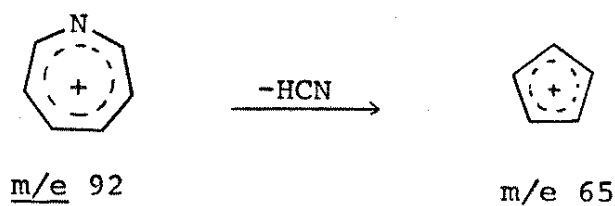
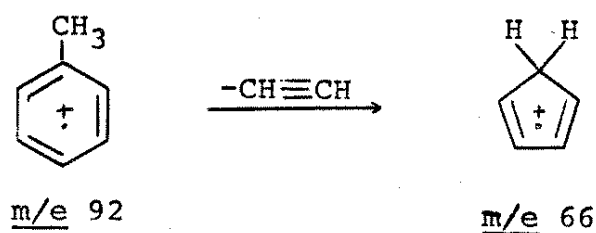
O íon em $\underline{m/e} \ 93$ mostra picos em $0,990 E_1$ e $0,982 E_1$ para a saída de $\text{H}\cdot$ e H_2 respectivamente, assim também como um pico em $0,829 E_1$ para a perda de 16 unidades de massa. Se consideramos a estrutura c como uma possibilidade para este íon, podemos representar a última perda como a saída de $\text{H}\cdot$ e $\text{CH}_3\cdot$ simultaneamente:



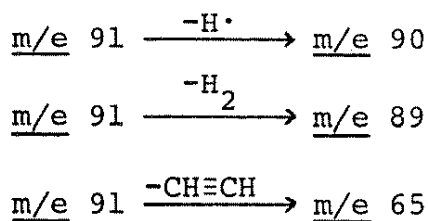
Entretanto, não podemos eliminar a possibilidade de uma estrutura acíclica como d que pode perder metano:



Além dos picos para a perda de $\text{H}\cdot$ e $\text{H}_2\cdot$ o íon em m/e 92 tem dois picos em $0,715 E_1$ e $0,708 E_1$ para a saída de 26 e 27 unidades respectivamente, isto é, a saída de acetileno e HCN . Estes resultados mostram que temos, na realidade, dois íons com a mesma relação massa sobre carga. Um é provavelmente tolueno ionizado e o outro talvez $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^+$. As transições podem ser representadas da seguinte maneira:



O íon em m/e 91 tem picos em $0,990 E_1$, $0,980 E_1$ e $0,715 E_1$ para as transições:

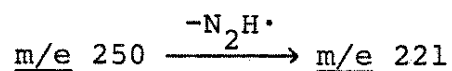
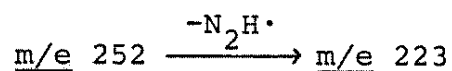


O Esquema 2 mostra a fragmentação da p-toluenosulfonilhidrazina (21) usando os dados de MIKES acima.

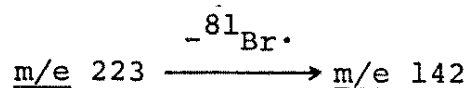
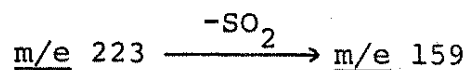
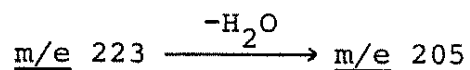
3.3. p-Bromobenzenosulfonilhidrazina (22)

O espectro de massa da p-bromobenzenosulfonilhidrazina (22, Fig. 22) mostra dois íons moleculares em m/e 250 (10%) e m/e 252 (10%) numa relação 1:1 devido aos dois isótopos de bromo, ^{79}Br e ^{81}Br , de abundâncias iguais. Há um grupo de picos entre m/e 219 e m/e 223 correspondendo a $|M-29|^+$, $|M-30|^+$ e $|M-31|^+$. Os dois íons em m/e 203 (10%) e m/e 205 (11%) correspondem a $|M-47|^+$ e o grupo de picos entre m/e 155 e m/e 157 a $|M-93|^+$, $|M-94|^+$ e $|M-95|^+$. Outros fragmentos importantes são: m/e 141 (11%), m/e 77 (33%), m/e 76 (38%), m/e 75 (50%), m/e 74 (14%) e m/e 31 (100%).

Como era esperado, os espectros de MIKE de ambos os íons moleculares (Fig. 23 a e b) são iguais mostrando um pico em 0,885 E_1 para as transições:



Observamos três picos em 0,921 E_1 , 0,716 E_1 e 0,638 E_1 no espectro do íon em m/e 223 (Fig. 24) correspondendo a:



Encontramos evidência que o íon em m/e 222 é na verdade uma mistura de íons. Assim, o MIKES deste íon contém picos em 0,714

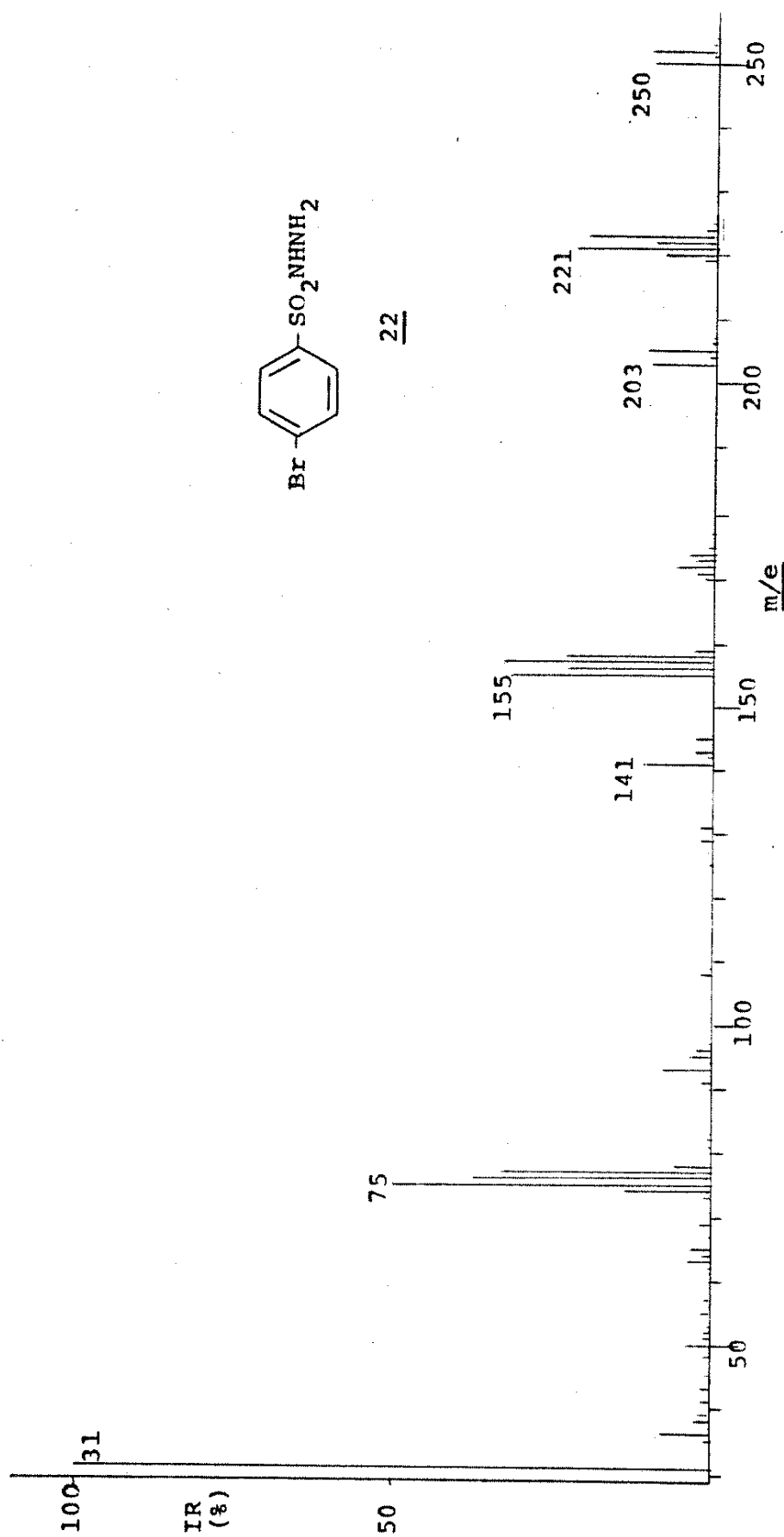


Fig. 22. Espectro de massa da p-bromobenzenosulfonilhidrazina (22).

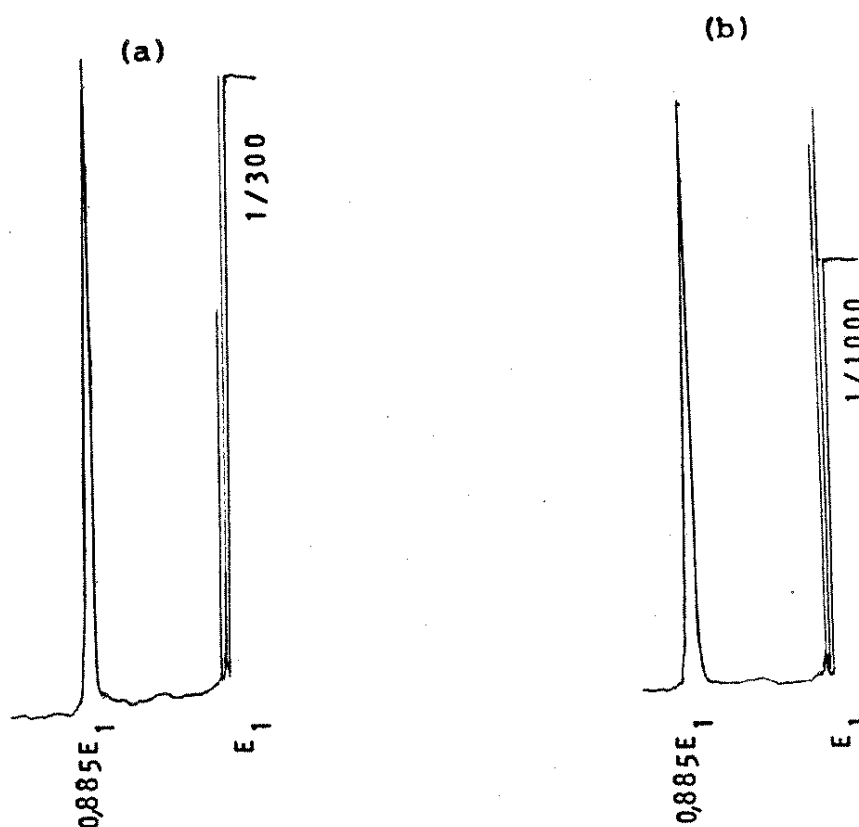
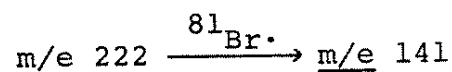
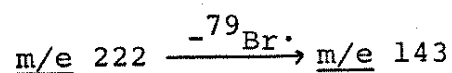
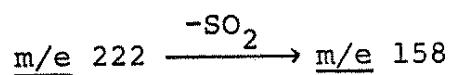


Fig. 23. Espectros de MIKE dos íons M^+ da p-bromobenzeno-sulfonilhidrazina (22): (a) m/e 252, (b) m/e 250.

E_1 , $0,646 E_1$ e $0,636 E_1$ (Fig. 25) para as transições:



A perda dos dois isótopos de bromo indica que m/e 222 é uma mistura de íons onde um íon contém ^{81}Br e o outro ^{79}Br . Além dos três picos mencionados também verificamos um pico muito pequeno em $0,784 E_1$ correspondendo à perda de SO formando o íon em m/e 174.

O espectro do íon em m/e 221 (Fig. 26) é parecido com o espectro do íon em m/e 223 mostrando picos em $0,921 E_1$, $0,711 E_1$ e

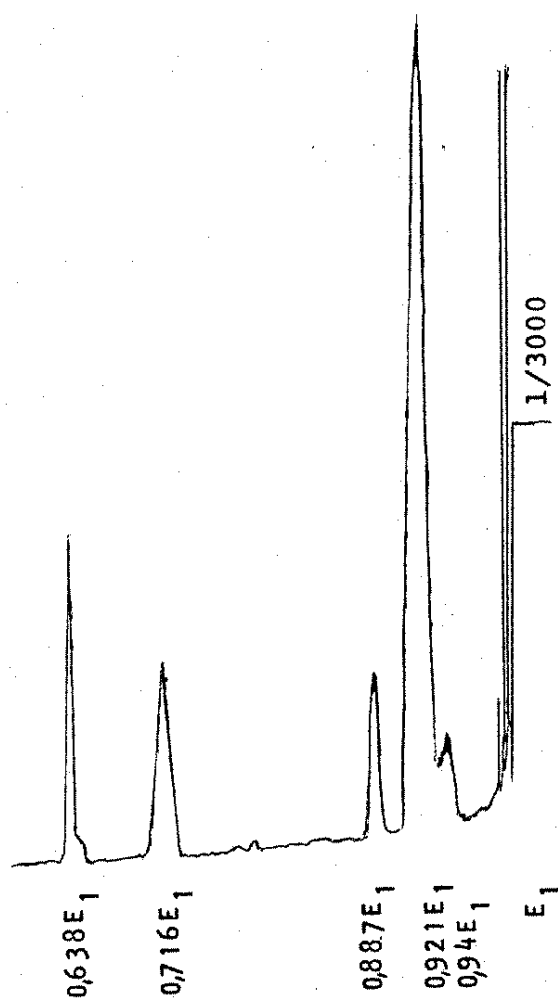


Fig. 24. Espectro de MIKE do fragmen
to em m/e 223 da p-bromoben
zenosulfonilhidrazina (22).

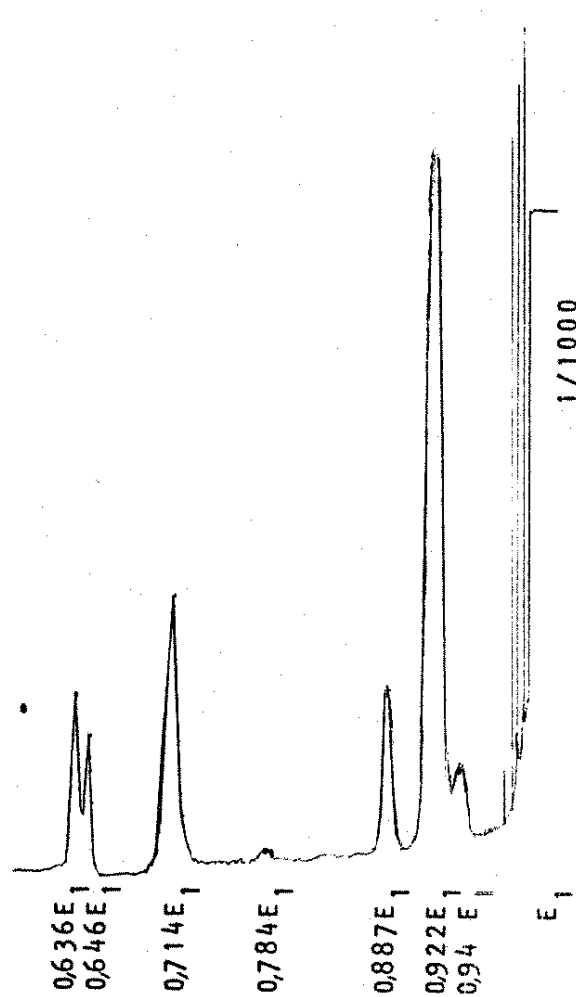
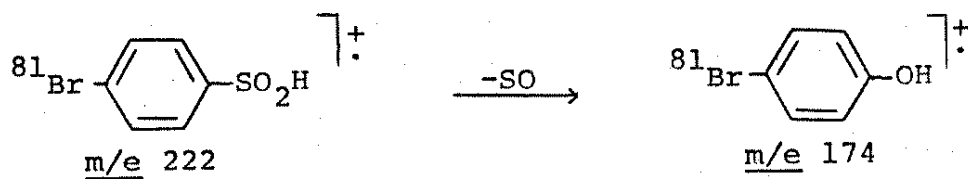
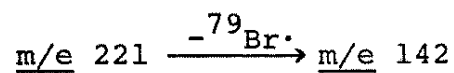
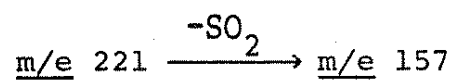
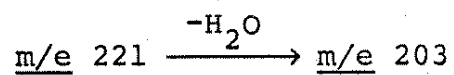


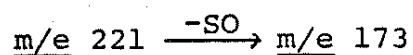
Fig. 25. Espectro de MIKE do fragmen
to em m/e 222 da p-bromoben
zenosulfonilhidrazina (22).



0,644 E_1 para as transições:



e um pico pequeno em $0,785 E_1$ para a transição:



O íon em $\underline{m/e} \ 220$ fragmenta-se pelas perdas de SO_2 e ^{79}Br formando os íons em $\underline{m/e} \ 156$ e $\underline{m/e} \ 141$ respectivamente como mostra os picos em $0,711 E_1$ e $0,642 E_1$ (Fig. 27).

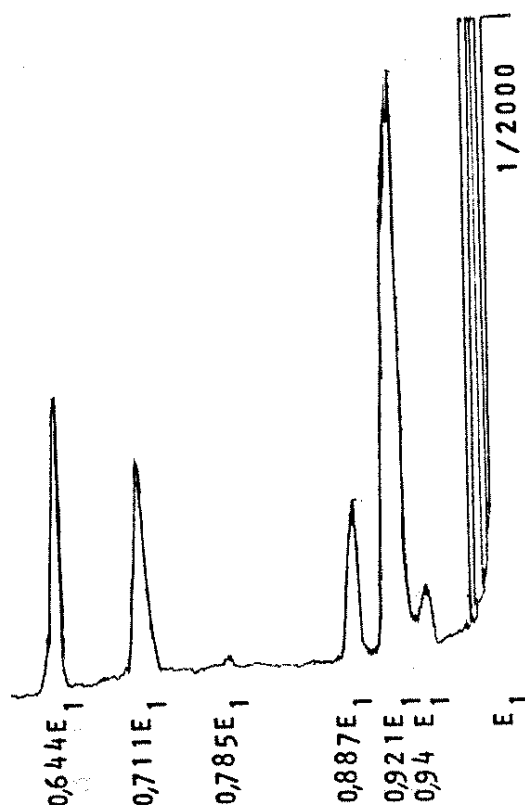


Fig. 26. Espectro de MIKE do fragmento em $\underline{m/e} \ 221$ da p-bromobenzenosulfonilhidrazina (22).

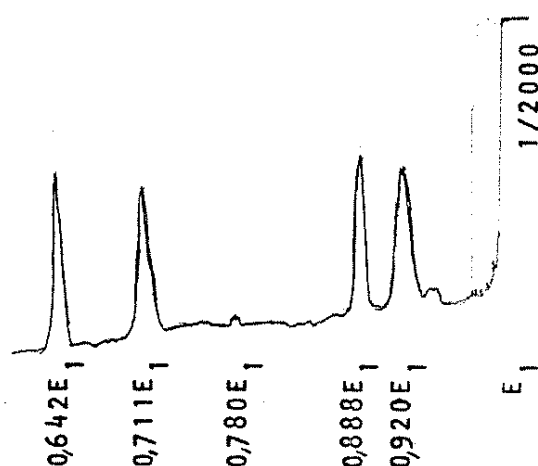
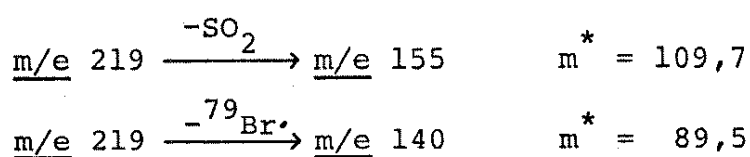


Fig. 27. Espectro de MIKE do fragmento em $\underline{m/e} \ 220$ da p-bromobenzenosulfonilhidrazina (22).

O espectro de MIKE do íon em $\underline{m/e} \ 219$ (Fig. 28) contém dois picos em $0,708 E_1$ e $0,641 E_1$ que podem corresponder as seguintes transições:



É interessante notar que apesar deste íon acusar a perda de ^{79}Br , o íon produto, m/e 140, é praticamente não existente. Uma possível explicação é que o íon em m/e 140 seja muito instável. Assim, a fragmentação rápida deste íon torna a sua abundância relativa pequena. Uma outra possibilidade é que o pico em $0,641 E_1$ seja na realidade um artefato, assim também como o pico para a perda de H_2O (pico tipo B). Acreditamos que a segunda explicação é a verdadeira por dois motivos. Primeiro seguimos os dois picos para a perda de SO_2 e ^{79}Br entre m/e 220 e m/e 218,5 (Fig. 29) e notamos a presença destes dois picos em cada ponto entre estas duas

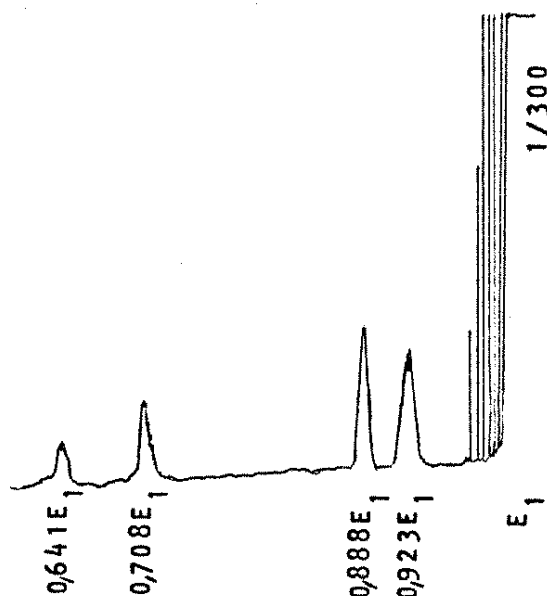


Fig. 28. Espectro de MIKE do fragmento em m/e 219 da p-bromobenzenosulfonilhidrazina.

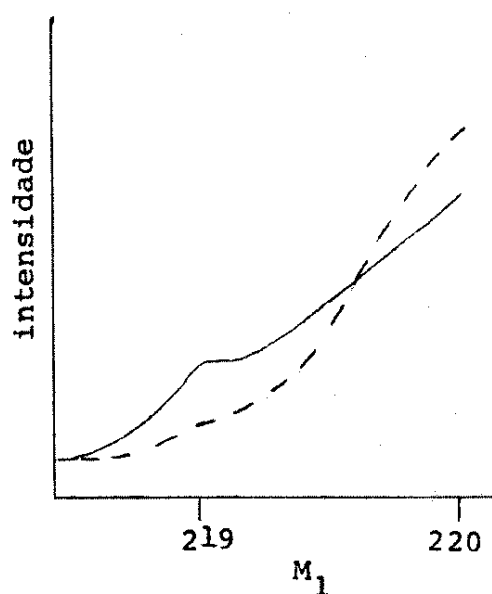
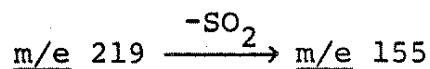


Fig. 29. Altura dos picos para a perda de SO_2 (—) e Br (----) entre m/e 218,5 e 220 na variação do campo elétrico.

massas indicando algum tipo de problema de resolução explicado mais tarde (seção 3.11). O segundo motivo para a falta de confiança no pico em $0,641 E_1$ é que não foi possível verificar a transição m/e 219 $\rightarrow$ m/e 140 com picos metaestáveis formados na 1-LC.

Só verificamos picos para $m_2 = 141, 142$ e 143 (Fig. 30). Entretanto, observamos um pico na 1-LC (Fig. 31) para a transição:



indicando que pelo menos uma parte do pico em $0,708 E_1$ deve ser verdadeira.

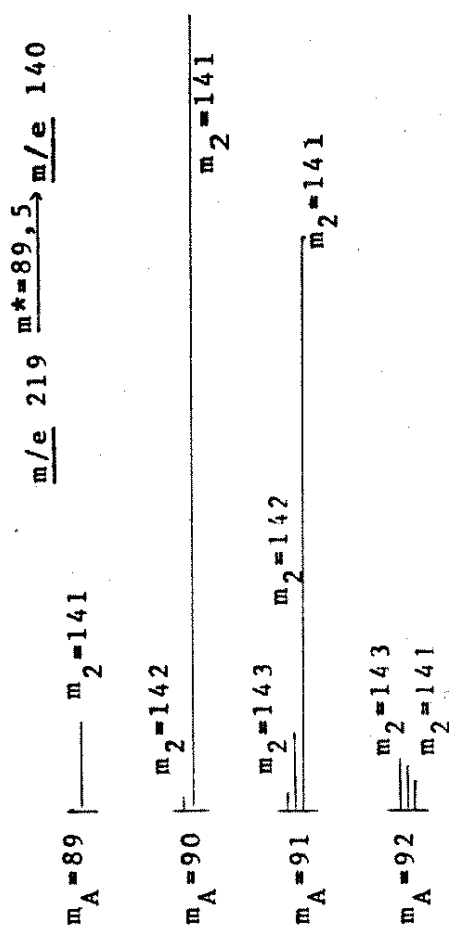


Fig. 30. Análise dos picos metaestáveis da 1-LC em $m_A = 89, 90, 91$ e 92 .

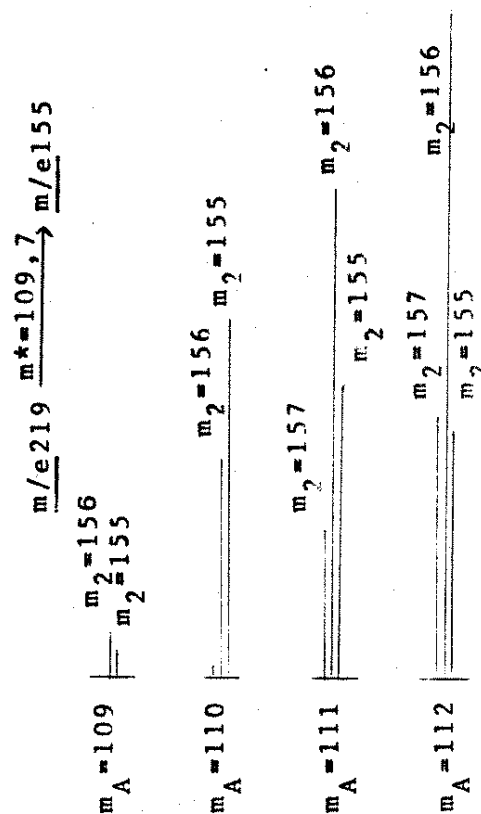


Fig. 31. Análise dos picos metaestáveis da 1-LC entre $m_A = 109$ e 112 .

O espectro de MIKE do íon $[M-47]^+$ (m/e 203, Fig. 32) contém picos em $0,862 E_1$, $0,784 E_1$, $0,765 E_1$, $0,706 E_1$ e $0,609 E_1$ correspondendo a:

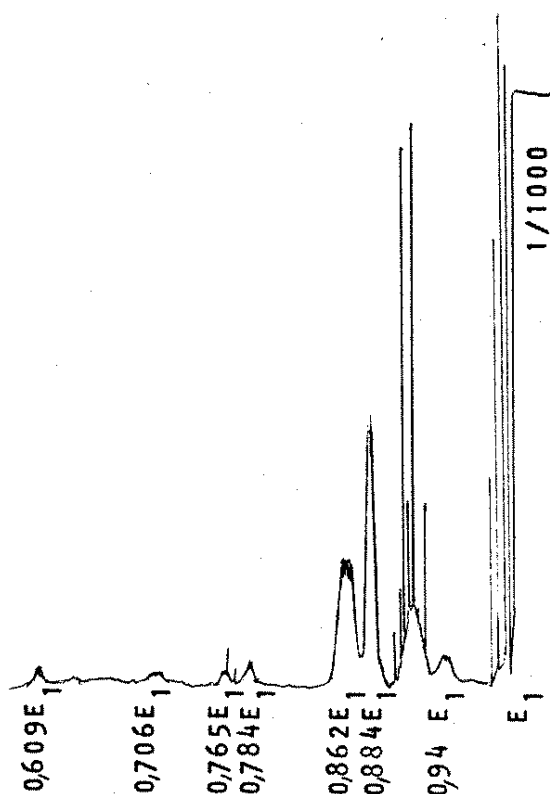
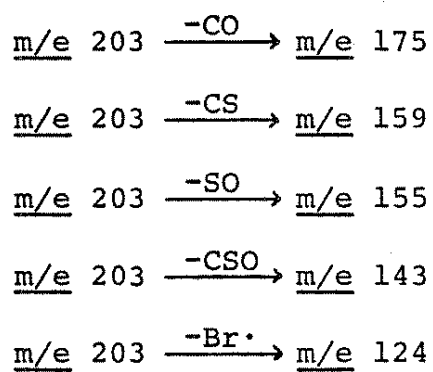
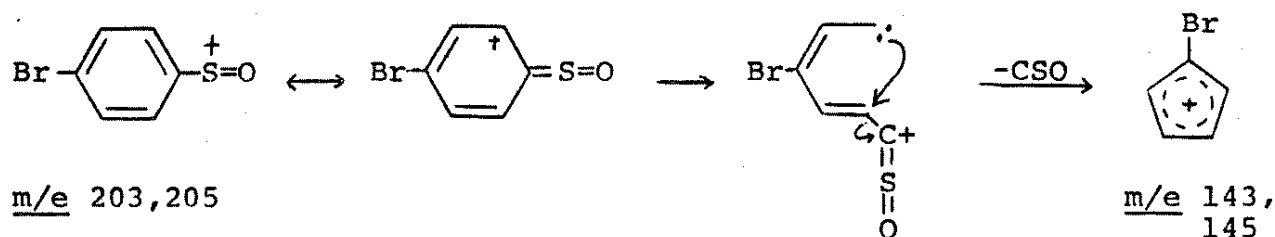


Fig. 32. Espectro de MIKE do íon $[M-47]^+$ (m/e 203) da p-bromobenzenosulfonylhidrazina (22).

Observamos transições análogas para o íon em m/e 205. A perda de CSO constitui um novo caminho observado para a fragmentação do íon $[M-47]^+$ e, como a perda de CO e CS, requer abertura do anel como mostra a seguinte racionalização:



O íon em $\underline{m/e} \ 156$ ($^{79}\text{BrC}_6\text{H}_5^+$) mostra dois picos, um agudo em $0,494 E_1$ para a perda de ^{79}Br formando o íon em $\underline{m/e} \ 77$ e um outro pico largo em aproximadamente $0,480 E_1$ que pode corresponder à perda de 81 unidades de massa. Entretanto, é difícil achar o centro deste pico e acreditamos que realmente corresponde a perda de H^{79}Br , isto é, 80 unidades de massa.

Observamos um pico largo e não simétrico entre $0,488 E_1$ e $0,484 E_1$ no espectro do íon em $\underline{m/e} \ 155$ ($^{79}\text{BrC}_6\text{H}_4^+$). Na verdade, a aparência do pico é de dois picos superpostos correspondendo às perdas de ^{79}Br e H^{79}Br na formação dos íons em $\underline{m/e} \ 76$ e $\underline{m/e} \ 75$ respectivamente.

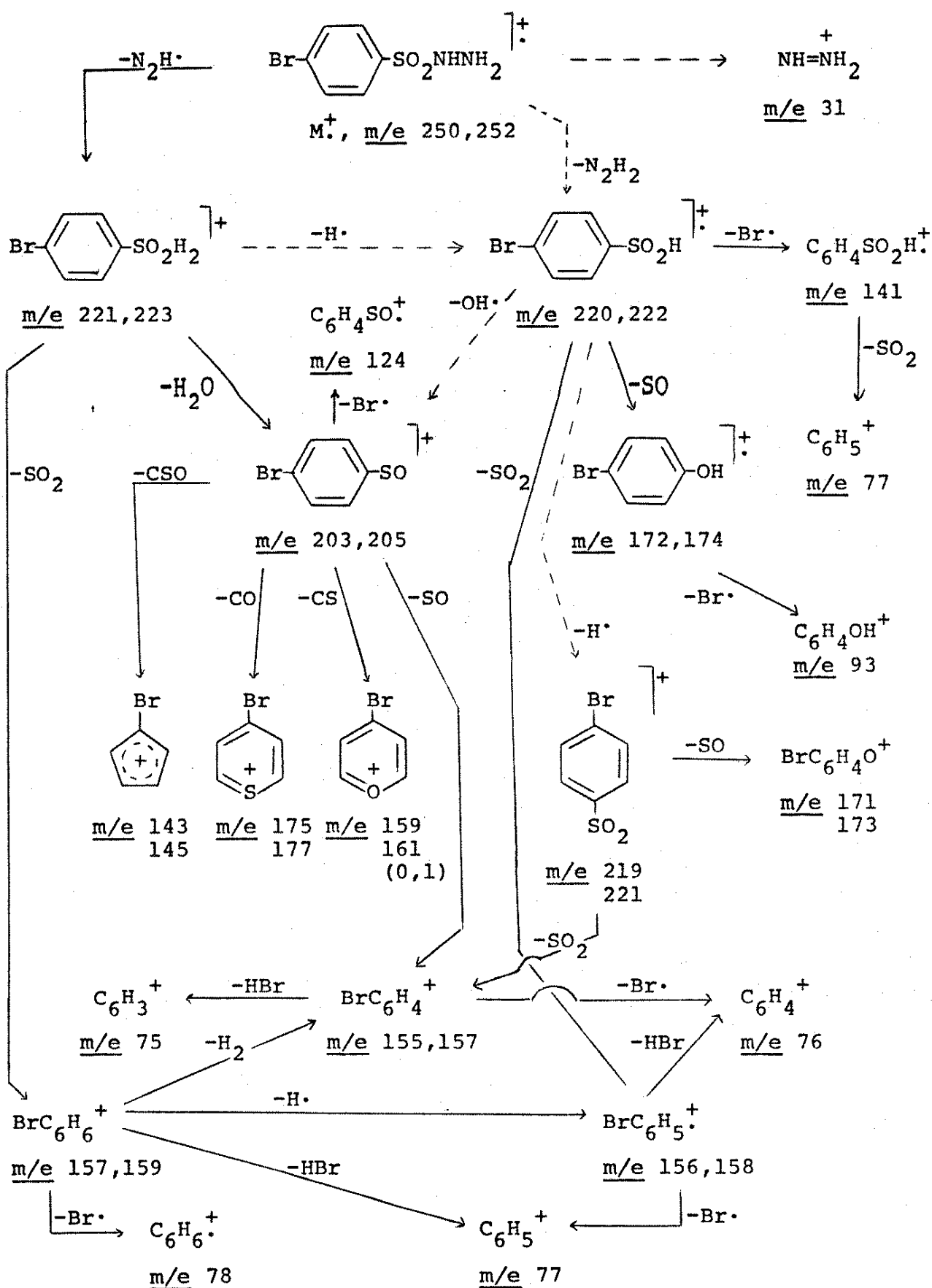
Como esperado, o espectro de MIKE do íon em $\underline{m/e} \ 141$ ($\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{H}^+$) contém um pico em $0,546 E_1$ para a saída de SO_2 formando o íon em $\underline{m/e} \ 77$.

Com estes dados podemos elaborar o caminho de fragmentação mostrado no Esquema 3.

3.4. p-Clorobenzenosulfonilhidrazina (28)

O espectro de massa da p-clorobenzenosulfonilhidrazina (28, Fig. 33) é muito parecido com o espectro da p-bromobenzenosulfonilhidrazina (22) mostrando dois íons moleculares em $\underline{m/e} \ 206$ (11%) e $\underline{m/e} \ 208$ (4%) na relação aproximada de 3:1, isto porque a rela-

Esquema 3



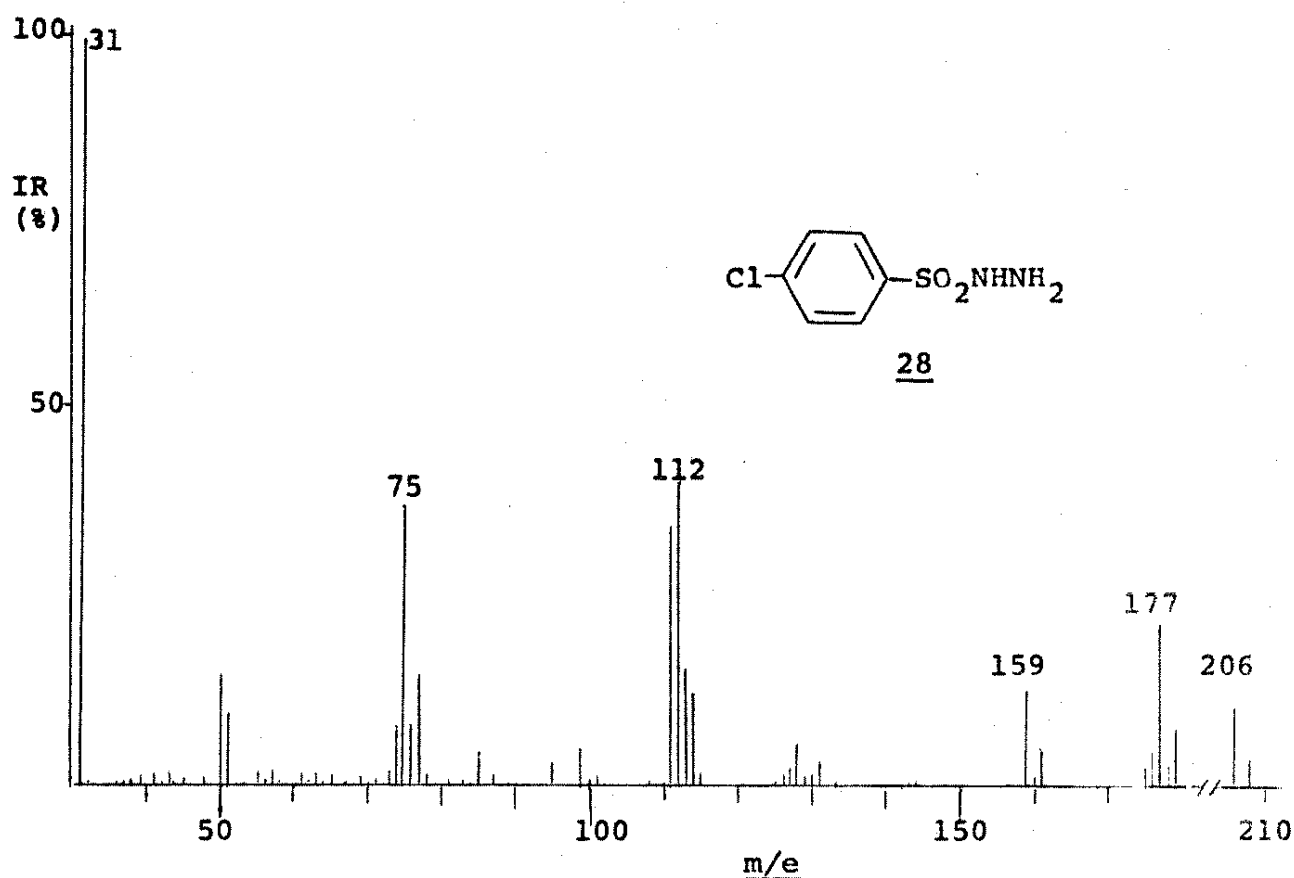


Fig. 33. Espectro de massa da p-clorobenzenosulfonilhidrazina (28).

ção de abundâncias naturais de ^{35}Cl e ^{37}Cl é de 3:1. Há um grupo de picos $|M-29|^+$, $|M-30|^+$ e $|M-31|^+$ entre m/e 175 e m/e 179; dois picos em m/e 159 e m/e 161 correspondendo a $|M-47|^+$ e um grupo de picos entre m/e 111 e m/e 115 correspondendo aos íons $|M-93|^+$, $|M-94|^+$ e $|M-95|^+$. Os outros picos grandes no espectro são: m/e 77 (15%), m/e 75 (37%), m/e 51 (10%), m/e 50 (15%) e m/e 31 (100%). Não há um pico em m/e 141 correspondendo a $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{H}^+$ como no composto 22.

Ambos os espectros de MIKE dos íons moleculares (Fig. 34 a e b) mostram um pico em aproximadamente 0,860 E_1 para as transições:

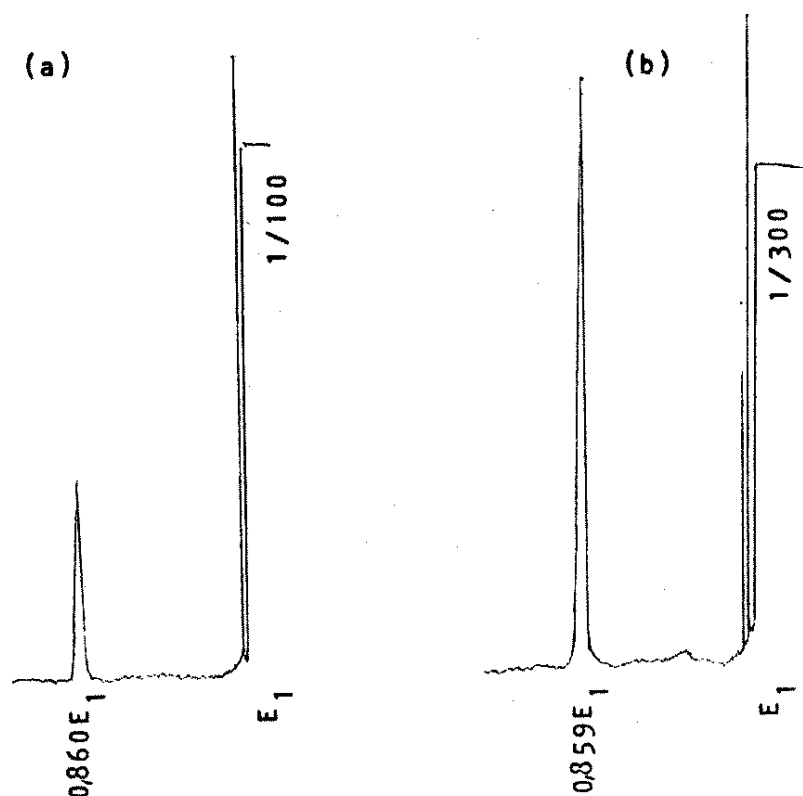
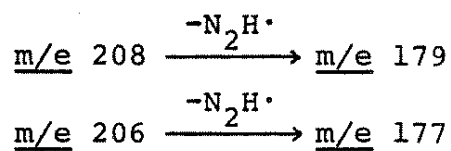
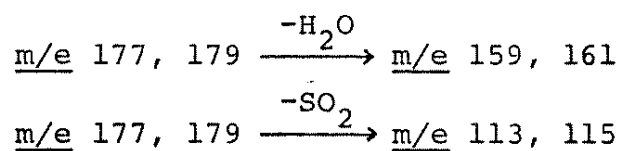


Fig. 34. Espectros de MIKE dos íons M^+ da p-clorobenzenosulfonil-hidrazina (28): (a) $\underline{m/e}$ 208; (b) $\underline{m/e}$ 206.

Perdas de água e SO_2 são observadas no MIKES dos íons $\underline{m/e}$ 177 e $\underline{m/e}$ 179, $ClC_6H_4SO_2H_2$, em $0,899 E_1$ e $0,639 E_1$ respectivamente (Fig. 35). Estas transições dão os íons produtos mostrados:



Os íons em $\underline{m/e}$ 178, $\underline{m/e}$ 176 e $\underline{m/e}$ 175 mostram picos para a perda de SO_2 formando os íons em $\underline{m/e}$ 114, $\underline{m/e}$ 112 e $\underline{m/e}$ 111 res-

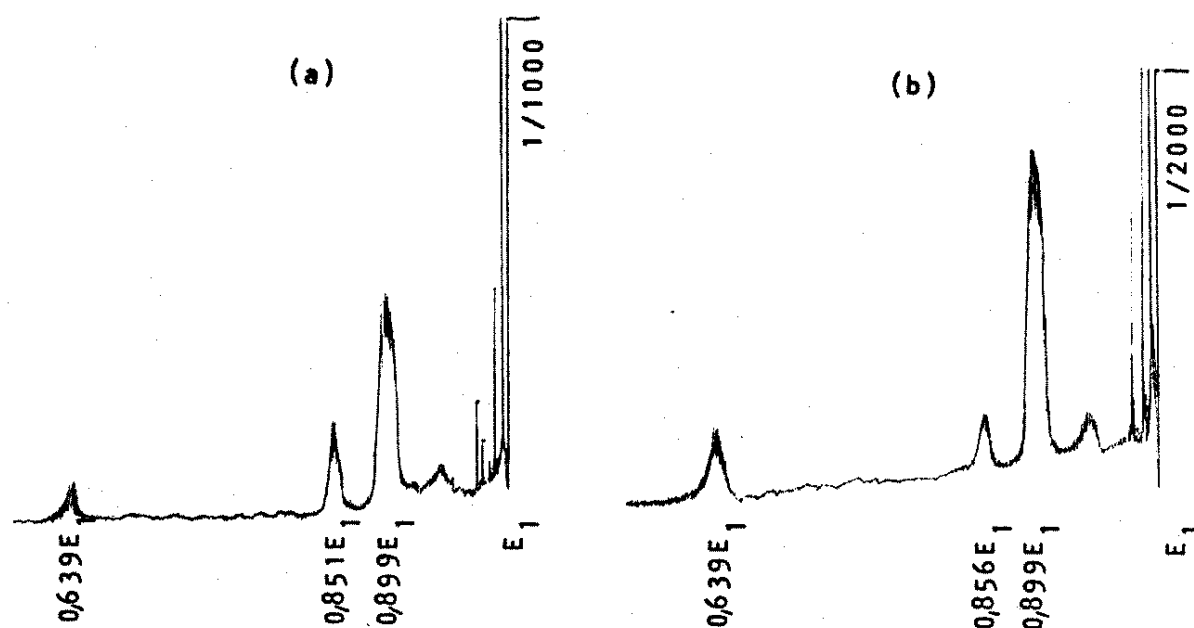
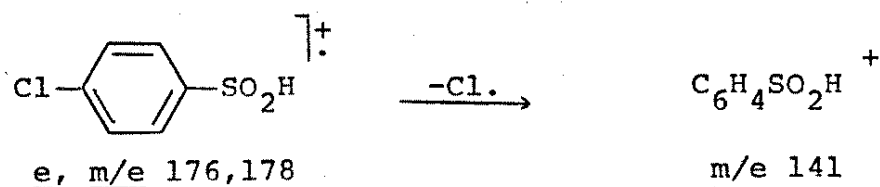
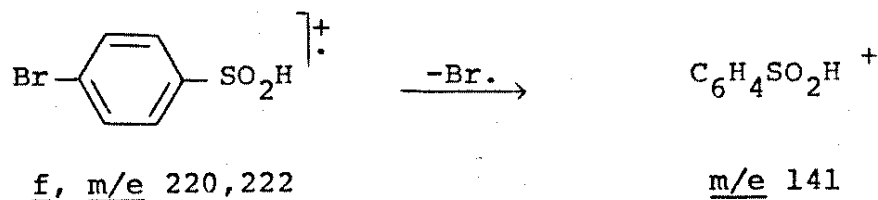


Fig. 35. Espectros de MIKE dos íons $[M-29]^+$ da p-clorobenzeno-sulfonilhidrazina (28): (a) m/e 179; (b) m/e 177.

pectivamente (Fig. 36, 37 e 38). Como esperado pela ausência de um pico em m/e 141, não observamos um pico para a transição:



mostrando um comportamento diferente do íon análogo no composto 22, isto é:



Isto provavelmente é uma consequência do cloro formar uma ligação mais forte com o anel aromático. Portanto, a saída do bromo com-

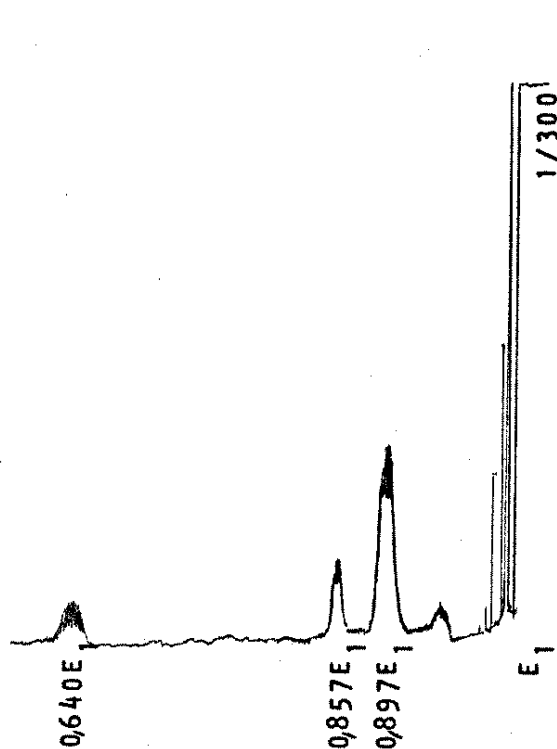


Fig. 36. Espectro de MIKE do íon em m/e 178 da p-clorobenzeno - sulfonilhidrazina (28).

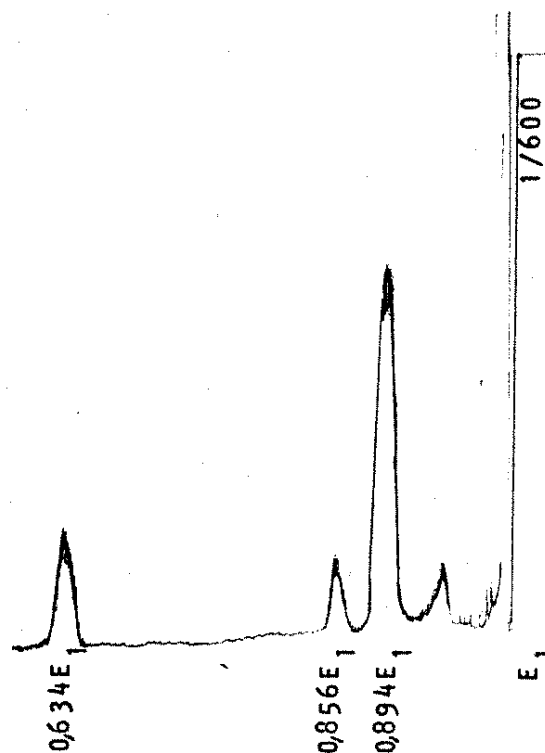


Fig. 37. Espectro de MIKE do íon em m/e 176 da p-clorobenzeno - sulfonilhidrazina (28).

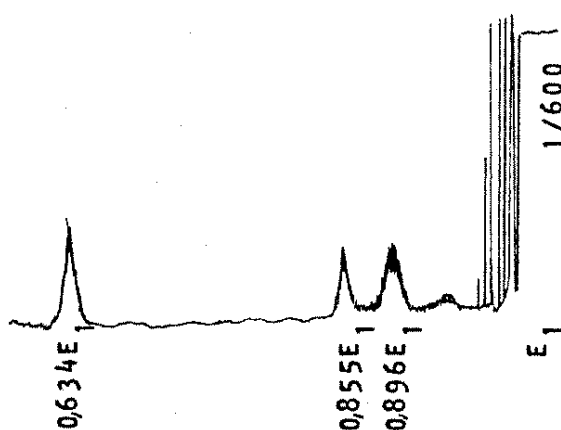


Fig. 38. Espectro de MIKE do íon em m/e 175 da p-clorobenzeno - sulfonilhidrazina (28).

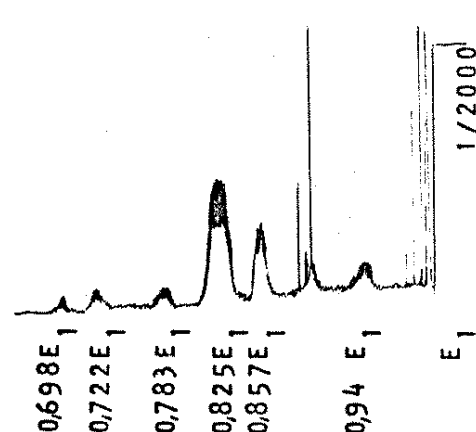
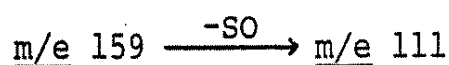
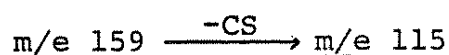
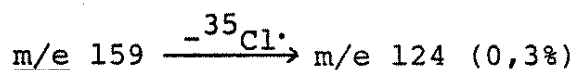
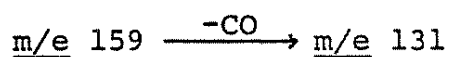


Fig. 39. Espectro de MIKE do íon $[M-47]^+$ em m/e 159 da p-clorobenzeno - sulfonilhidrazina (28).

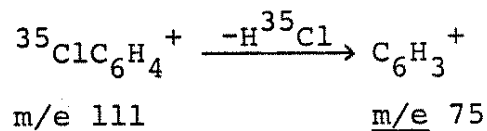
pete favoravelmente com a saída de SO_2 no íon f, mas a saída do cloro não compete favoravelmente no íon e.

O íon em m/e 159, $^{35}\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}^+$, mostra quatro picos no espectro de MIKE (Fig. 39) em $0,825 E_1$, $0,783 E_1$, $0,722 E_1$ e $0,698 E_1$ correspondendo a:

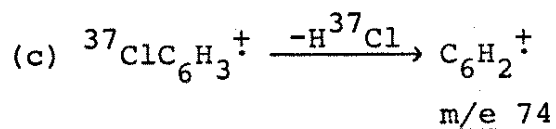
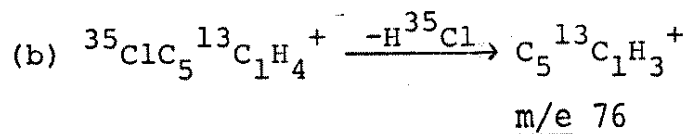
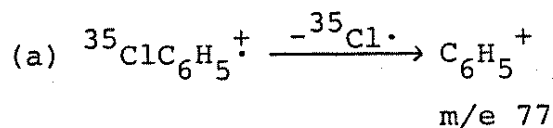


Estas transições estão consistentes com os íons $|\text{M}-47|^+$ dos outros compostos estudados.

É interessante comparar os espectros de MIKE dos íons em m/e 111, m/e 112, m/e 113 e m/e 114 na região que corresponde a perda do cloro (Fig. 40). O íon em m/e 111 que deverá ser $^{35}\text{ClC}_6\text{H}_4^+$ tem um pico em $0,676 E_1$ para a transição:



O íon em m/e 112 contém três picos ($0,688 E_1$, $0,680 E_1$ e $0,661 E_1$) correspondendo às perdas de $^{35}\text{Cl}\cdot$, H^{35}Cl e H^{37}Cl respectivamente. Podemos racionalizar estes dados da seguinte maneira:



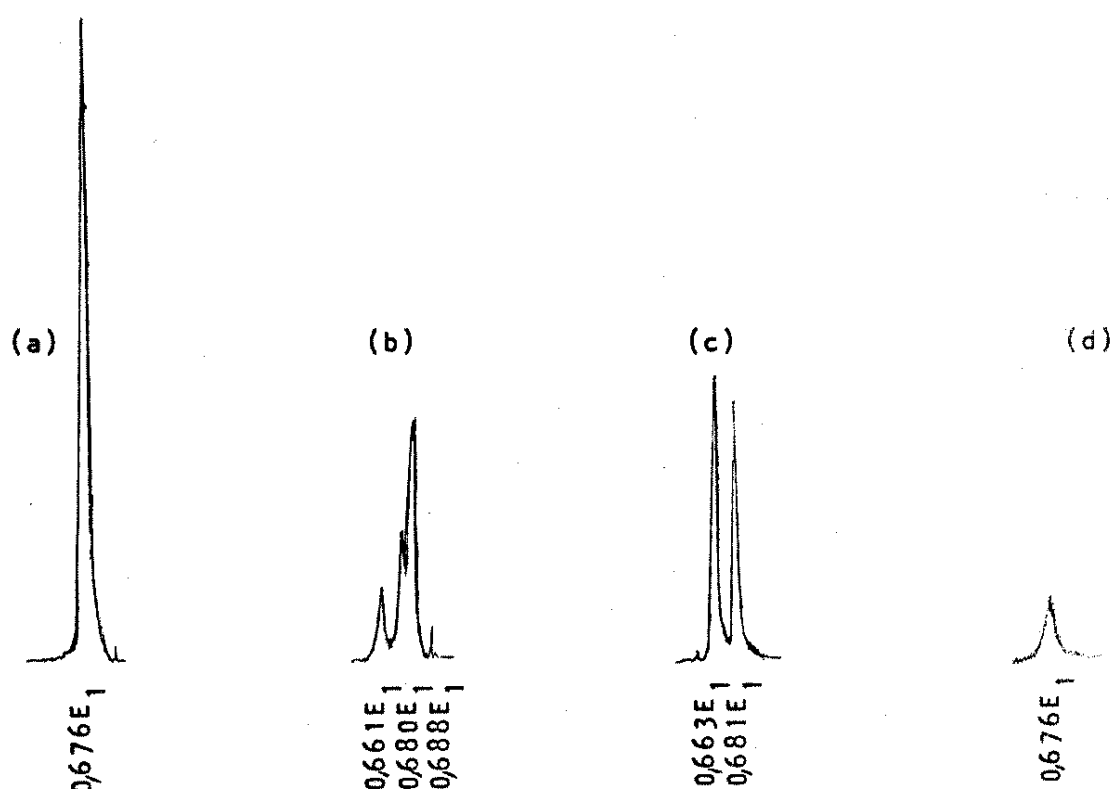
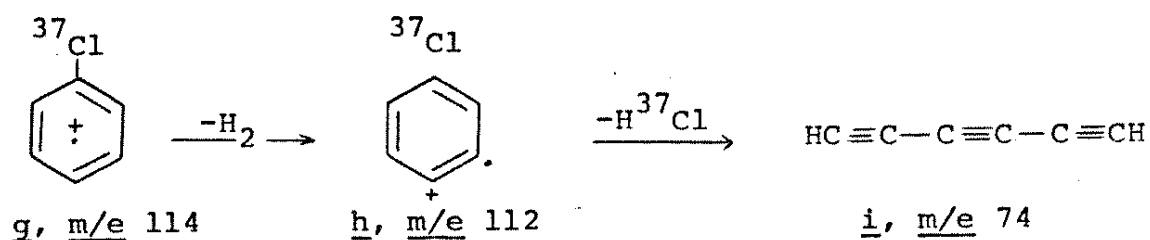


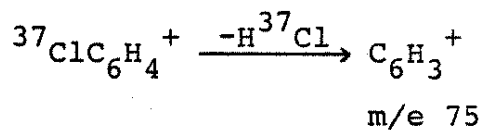
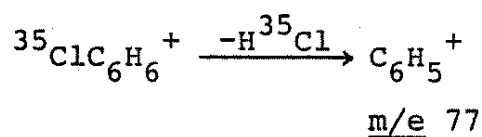
Fig. 40. Espectros de MIKE entre $0,700 E_1$ e $0,650 E_1$ dos íons em: (a) m/e 111; (b) m/e 112; (c) m/e 113; (d) m/e 114 da p-clorobenzenosulfonilhidrazina (28).

Então, podemos ver que é possível detetar três íons com m/e 112 só pelo espectro de MIKE. O íon $^{37}\text{ClC}_6\text{H}_3^+$ pode ser representado como o íon $\underline{h}$ formado pela transição $\underline{g} \rightarrow \underline{h}$. A saída de HCl do íon $\underline{h}$ pode formar o íon acíclico $\underline{i}$, isto é, hexatriino ionizado.

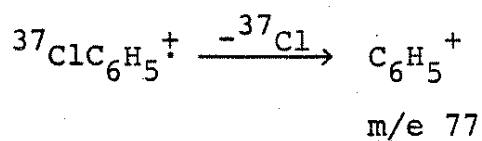


O íon em m/e 113 é uma mistura de íons dando dois picos no MIKES em $0,681 E_1$ e $0,663 E_1$ para as perdas de H^{35}Cl e H^{37}Cl con-

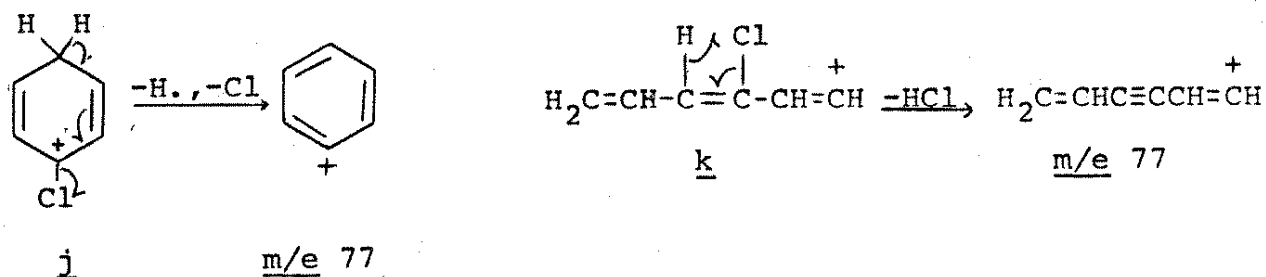
sistentes com as seguintes transições:



O íon em m/e 114 mostra só um pico em 0,676 E₁ correspondendo à transição:

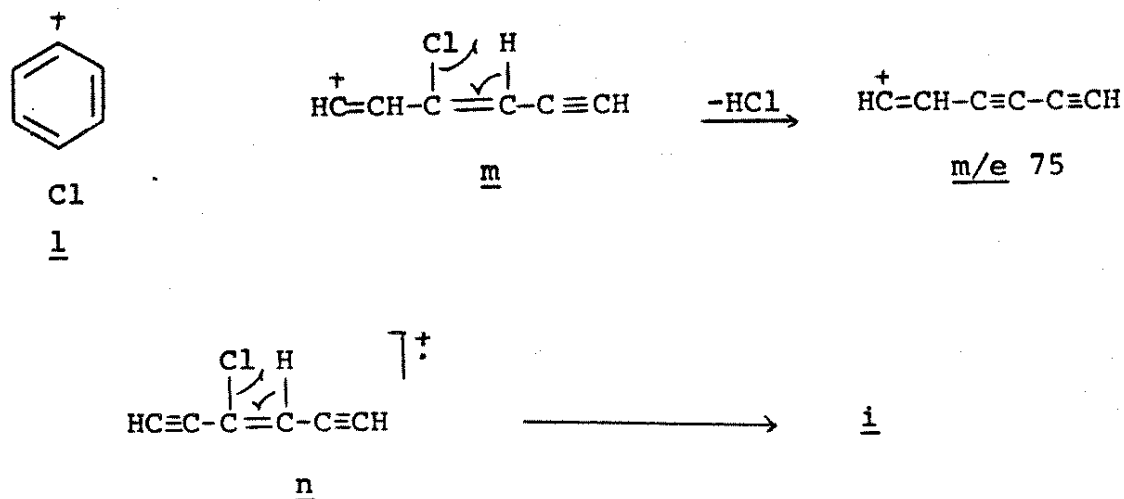


Estes dados mostram que o íon ClC_6H_5^+ perde $\text{Cl}\cdot$ enquanto que os outros; ClC_6H_6^+ , ClC_6H_4^+ e ClC_6H_3^+ , perdem HCl . A perda de HCl no íon ClC_6H_6^+ pode ser visualizado a partir das estruturas j e k. A fragmentação a partir de j corresponde à saída simultânea de $\text{H}\cdot$ e $\text{Cl}\cdot$ enquanto que, a partir de k, a molécula de HCl é perdida.



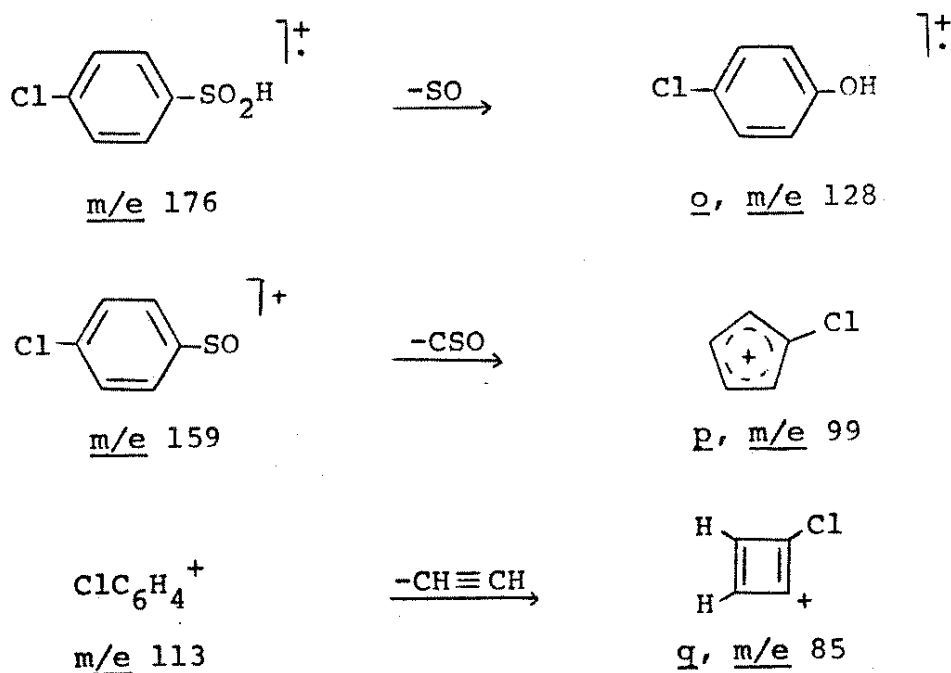
O íon ClC_6H_4^+ pode ser representado numa forma cíclica como l ou numa forma acíclica como m. Entretanto, é mais fácil visualizar a perda de HCl a partir da estrutura m.

De fato, mesmo o íon ClC_6H_3^+ que tinha sido representado como h, pode ser representado numa forma acíclica como n do qual se perde HCl formando o íon i.



Pode ser que a perda de HCl está indicando uma forma acíclica para estes íons, enquanto que a saída de $\cdot\text{Cl}$ está indicando uma forma cíclica para o íon ClC_6H_5^+ ; talvez, por isto, a diferença em comportamento.

Os íons em m/e 128, m/e 99 e m/e 85 contêm cloro e provavelmente correspondem aos íons o, p e q respectivamente. Apesar de não observar picos metaestáveis para confirmar a formação destes íons, podemos usar os dados dos outros compostos para sugerir as seguintes transições:



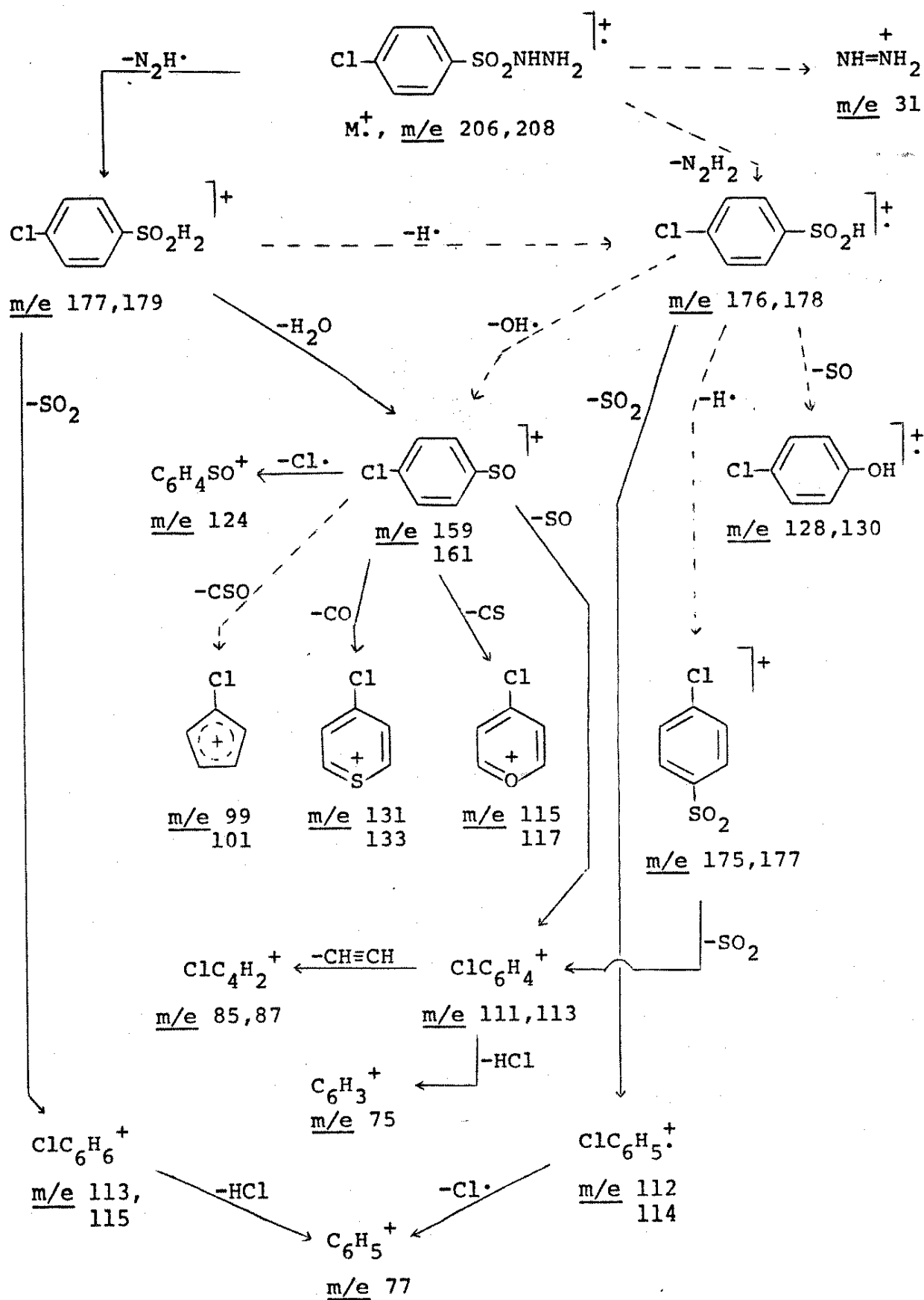
O Esquema 4 dá um esboço dos dados obtidos.

3.5. As Metoxibenzenosulfonilhidrazinas

Os espectros de massa das p-metoxibenzenosulfonilhidrazina, (23, Fig. 41 a), m-metoxibenzenosulfonilhidrazina (29, Fig. 41 b) e o-metoxibenzenosulfonilhidrazina (30, Fig. 41 c) vão ser discutidos simultaneamente para poder compará-los. Os picos principais nos espectros destes compostos (23, 29 e 30 respectivamente) são: M^+ , m/e 202 (27%, 25%, 28%); $|M-29|^+$, m/e 173 (24%, 18%, 8%); $|M-30|^+$, m/e 172 (100%, 100%, 71%); $|M-31|^+$, m/e 171 (36%, 2%, 2%); $|M-47|^+$, m/e 155 (67%, 5%, 72%); $|M-78|^+$, m/e 124 (10%, 67%, 42%), $|M-79|^+$, m/e 123 (78%, <1%, 5%); $|M-94|^+$, m/e 108 (57%, 20%, 46%); $|M-95|^+$, m/e 107 (42%, 38%, 32%) e os picos em m/e 92 (69%, 47%, 46%); m/e 77 (75%, 56%, 100%) e m/e 31 (43%, 43%, 46%). O espectro do composto 30 (ortometoxi) também mostra um pico em $|M-77|^+$, m/e 125 (20%).

As diferenças principais nos espectros de massa destes isômeros ocorrem com os íons $|M-31|^+$ (m/e 171), um fragmento importante no isômero em para (23) mas não nos outros (29 e 30); $|M-47|^+$ (m/e 155), um fragmento importante nos isômeros em para (23) e em orto (30) mas não no isômero em meta (29); e na região $|M-77|^+$ (m/e 125), $|M-78|^+$ (m/e 124), e $|M-79|^+$ (m/e 123). No composto 23, o pico mais importante nesta região é o pico em m/e 123, provavelmente devido a formação do íon r, uma espécie muito estável. O fragmento m/e 124 é importante nos compostos 29 e 30 e provavelmente tem a estrutura dos íons metoxifenóis ionizados s e t. Os espectros de massa das outras benzenosulfonilhidrazinas (20, 21, 22 e 28) também apresentam um pico pequeno para o íon fenólico, mas os compostos 29 e 30 são os primeiros discutidos até agora

Esquema 4



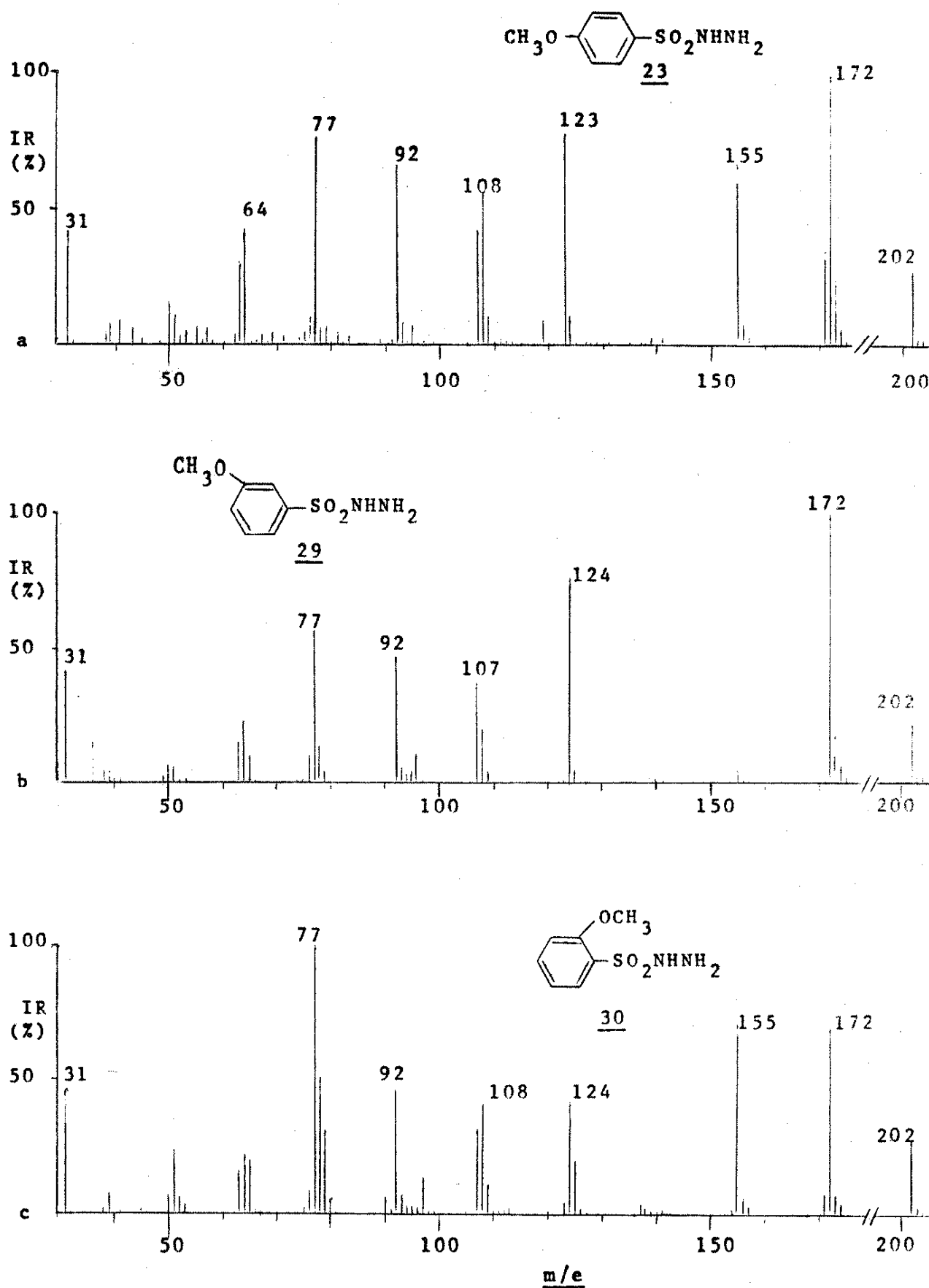
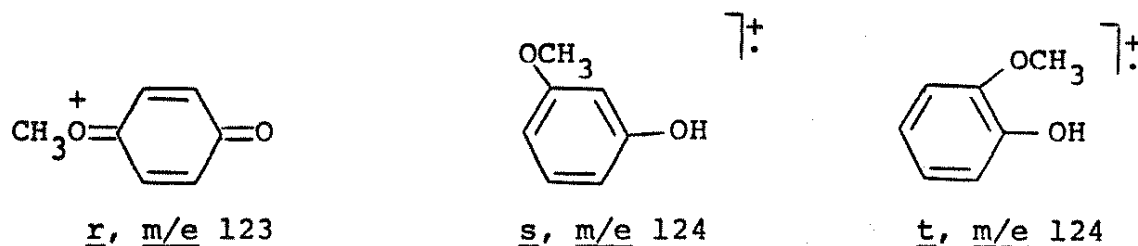
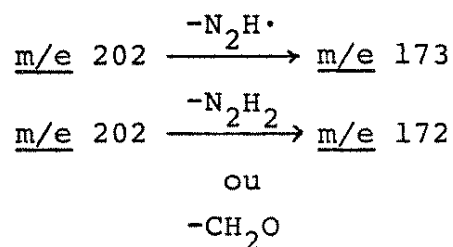


Fig. 41. Espectros de massa de: (a) p-metoxibenzenosulfonilhidrazina (23); (b) m-metoxibenzenosulfonilhidrazina (29); (c) o-metoxibenzenosulfonilhidrazina (30).

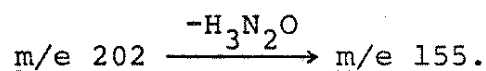


nos quais estes íons são fragmentos principais.

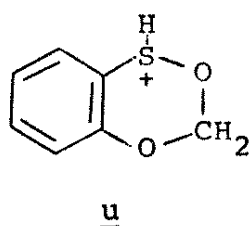
Os espectros de MIKE dos íons moleculares dos três isômeros (Fig. 42) apresentam dois picos superpostos em 0,856 E_1 e 0,852 E_1 para as transições:



Estes dois picos existem em proporções diferentes nos três isômeros mas a diferença principal entre os espectros é a presença de um pico grande em 0,768 E_1 no isômero em orto correspondendo à transição:



Esta diferença pode ser atribuída à participação do grupo metoxi, talvez através da formação de um íon como u no qual o gru-



po metoxi participa na ciclização. Neste composto é difícil ter certeza da operação de um efeito "orto" pelo espectro de massa sozinho, mas no espectro de MIKE este efeito pode ser visto claramente, mostrando que estes espectros são sensíveis

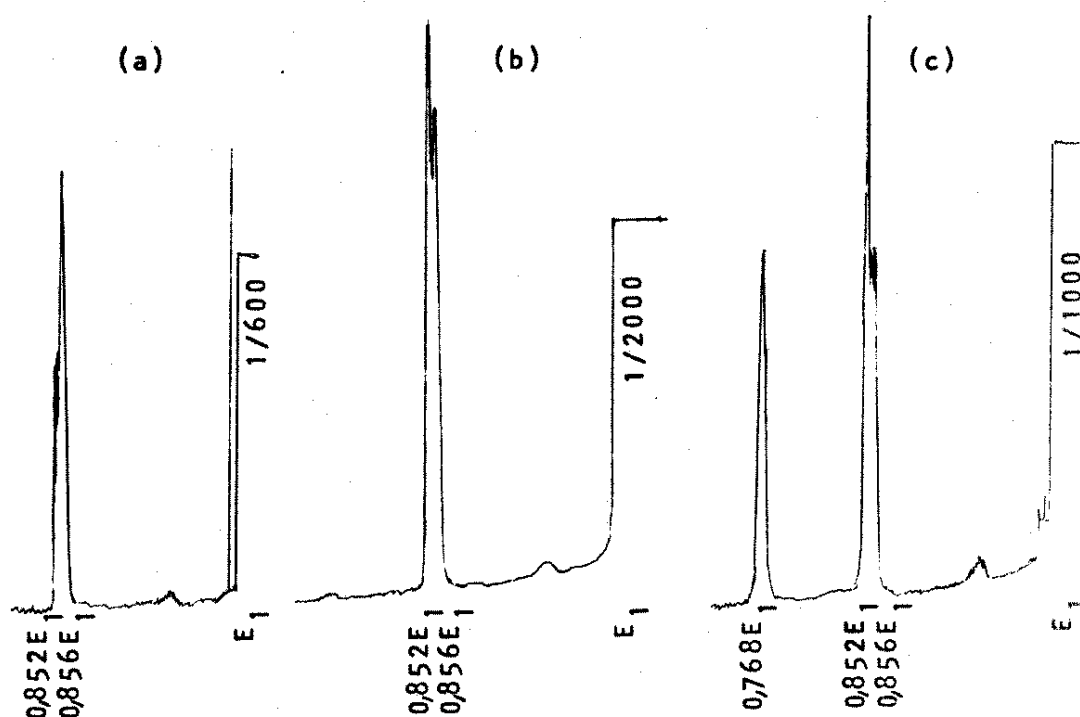
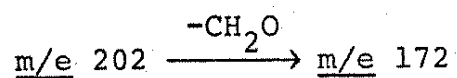


Fig. 42. Espectros de MIKE dos íons M^+ (m/e 202) de: (a) p-metoxibenzenosulfonilhidrazina (23); (b) m-metoxibenzenosulfonilhidrazina (29); (c) o-metoxibenzenosulfonilhidrazina (30).

às diferenças estruturais.

Os picos $|M-30|^+$, por serem os picos maiores na região $|M-29|^+$ até $|M-31|^+$ serão discutidos antes do íon $|M-29|^+$. O íon $|M-30|^+$ pode ser o produto do íon molecular pela perda de N_2H_2 e/ou pela perda de CH_2O do grupo metoxi. Os espectros de MIKE dos íons $|M-30|^+$ (m/e 172) (Fig. 43) dos três isômeros são bem diferentes um do outro, mas um fator em comum é a ausência de um pico em aproximadamente $0,831 E_1$ correspondendo à perda de $\cdot N_2H$. Se estes íons tivessem sido formados parcialmente pela transição:



uma parte deles deveria ter a fórmula $C_6H_5SO_2NHNH_2^+$ que ia frag-

mentar pela perda de $\cdot\text{N}_2\text{H}$ (ver composto 20). Por isso, concluímos que estes íons correspondem aos íons $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{H}^+$, isto é, eles são formados pela perda de N_2H_2 e não de CH_2O do íon molecular. O espectro do íon em m/e 172 da p-metoxibenzenosulfonilhidrazina (23, Fig. 43 a) mostra picos em $0,900 E_1$, $0,714 E_1$ e $0,627 E_1$ para as transições:

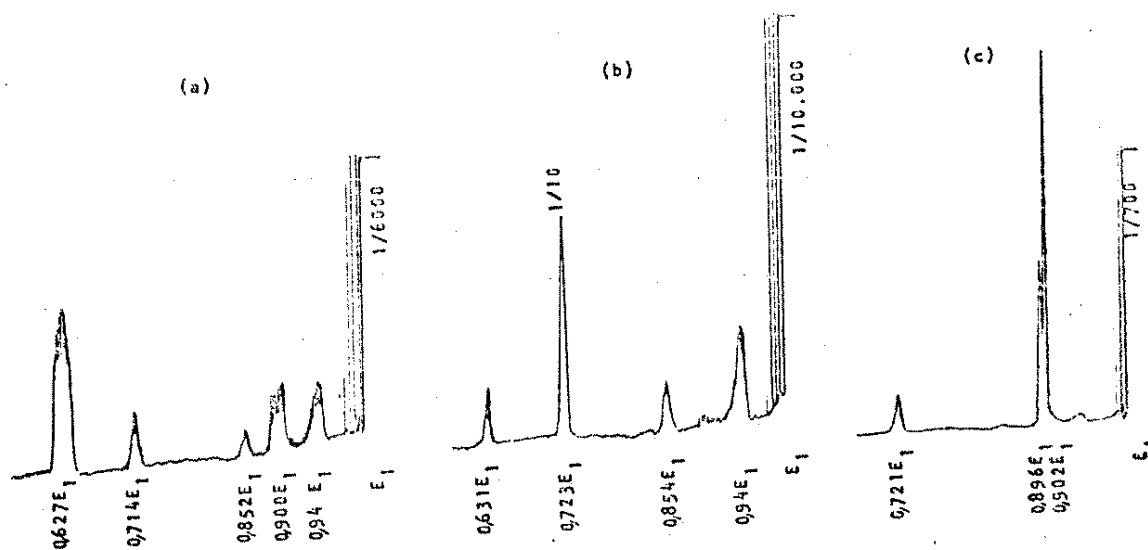
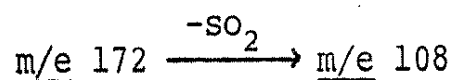
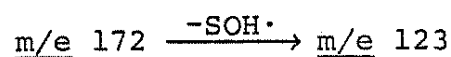
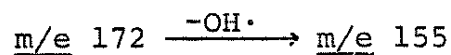
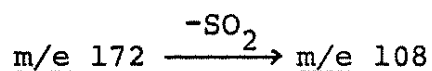
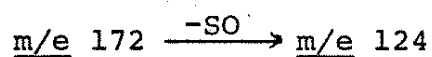


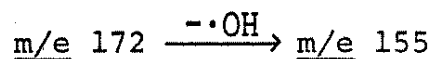
Fig. 43. Espectros de MIKE dos íons $|\text{M}-30|^+$ (m/e 172) de: (a) p-metoxi (23); (b) m-metoxi (29); (c) o-metoxibenzenosulfonilhidrazina (30).

Este íon é o primeiro estudado que fragmenta pela perda de $\cdot\text{SOH}$, a força propulsora provavelmente sendo a formação do íon $\underline{r}$, estabilizado por ressonância. O espectro da m-metoxibenzenosulfonilhidrazina (29, Fig. 43 b) contém um pico muito grande em $0,723 E_1$

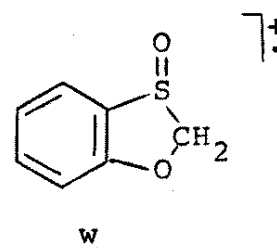
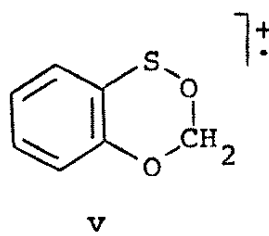
e um pico pequeno em 0,631 E_1 correspondendo a:



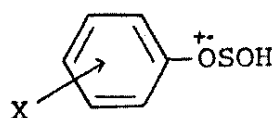
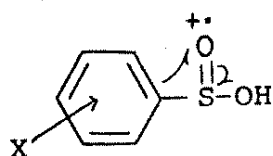
O espectro da o-metoxibenzenosulfonilhidrazina (30, Fig. 43 c) con-
tem um pico grande em 0,902 E_1 para a perda de $\cdot OH$ formando o íon
em $\underline{m/e}$ 155, um pico medio em 0,896 E_1 para a perda de H_2O forman-
do o íon em $\underline{m/e}$ 154 e um pico pequeno em 0,721 para a perda de SO
formando o pico em $\underline{m/e}$ 124. A importância da transição:



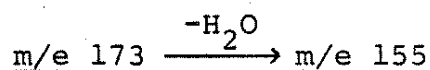
pode ser uma indicação que este íon tem uma estrutura diferente
dos outros (como u) envolvendo o grupo metoxi. A formação do íon
em $\underline{m/e}$ 154 deve também envolver o grupo metoxi, formando um íon
como v ou w.



Em comparação aos espectros de MIKE dos íons $|M-30|^+$ dos ou-
tros compostos estudados, estes íons ($\underline{m/e}$ 172) mostram uma tendên-
cia grande de perder SO ou $\cdot SOH$. Supondo que o íon $|M-30|^+$ con-
tem o grupo arilo ligado ao enxofre, podemos concluir que o grupo
metoxi, um forte doador de elétrons, favorece a migração necessa-
ria para formar a ligação C-O:



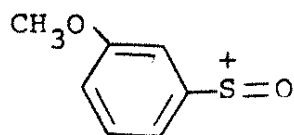
Ao contrario dos outros compostos estudados até agora, os picos $|M-29|^+$ das metoxibenzenosulfonilhidrazinas são muito menos intensos do que os íons $|M-30|^+$. Por isso, além dos íons $CH_3OC_6H_4SO_2H_2^+$, é necessario levar em conta as fragmentações dos picos de carbono-13 dos íons $CH_3OC_6H_4SO_2H^+$ na discussão dos espectros de MIKE dos íons m/e 173 (Fig. 44). Pelo pico em 0,896 E_1 , constatamos a transição:



nos três isômeros, apesar do pico ser muito pequeno no composto 29. O pico é bem mais largo no isômero em para (23) do que no isômero em meta (29). Alargamento de um pico é associado com a "liberação de energia cinética" que ocorre quando uma parte da energia interna de um íon é convertida em energia cinética. Isto é comum na formação de um íon estável a partir de um menos estável.³⁹ Talvez esta diferença em forma seja uma indicação que o íon formado no primeiro caso está sendo estabilizado por ressonância pelo grupo metoxi como mostra o íon x. Isto não é possível para o íon y. O mesmo tipo de estabilização pode ser responsável



x, m/e 155



y, m/e 155

pela intensidade relativa maior do íon $|M-31|^+$ no composto 23, íon z. Além do pico em 0,722 E_1 para a perda de SO que deve ser do íon $(CH_3OC_6H_4SO_2H+1)^+$, o fragmento em m/e 173 do composto 30 (Fig. 44 c) contém um pico em 0,711 E_1 para a saída de H_2SO formando o íon em m/e 123. Não é possível analisar os outros picos

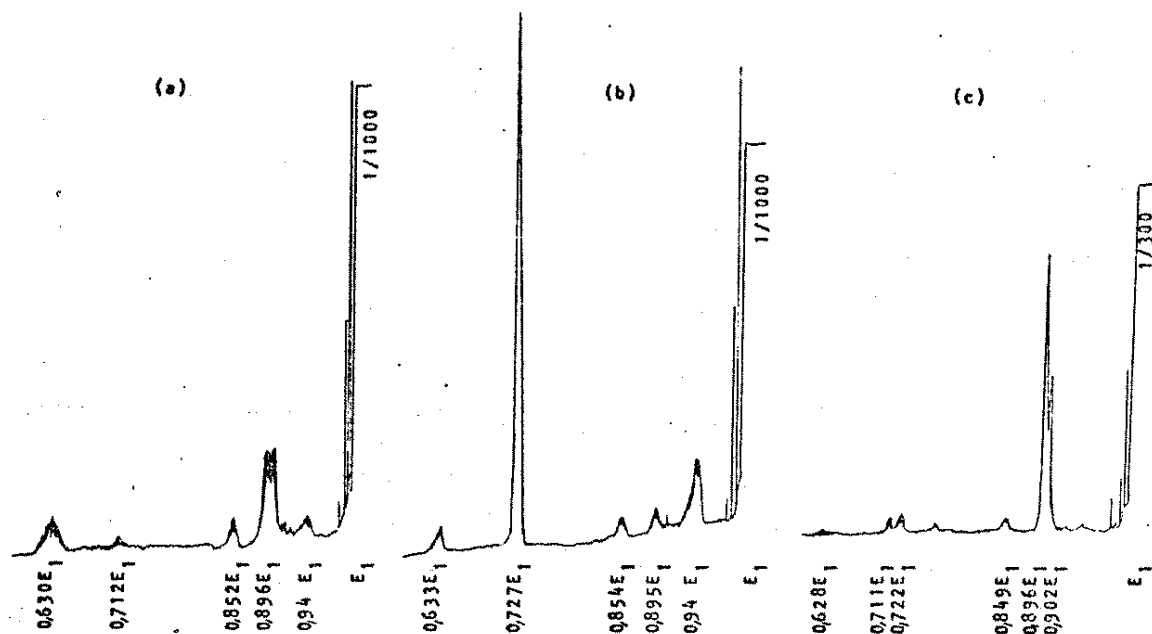
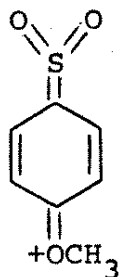


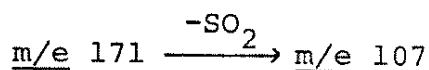
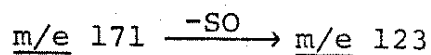
Fig. 44. Espectros de MIKE dos íons em m/e 173 de: (a) p-metoxi (23); (b) m-metoxi (29); (c) o-metoxibenzenosulfonilhidrazina (30).



z , m/e 171

que podem corresponder às transições do íon $(CH_3OC_6H_4SO_2H+1)^+$.

O espectro de MIKE (Fig. 45 a) do fragmento $|M-31|^+$ do composto 23 contém picos em 0,720 E_1 e 0,627 E_1 para as transições:



Estes mesmos picos estão presentes no espectro (Fig. 45 b) do íon em m/e 171 do composto 29, mas neste caso, acreditamos que a perda de SO é um artefato do mesmo tipo como B pois a intensidade do íon em m/e 123 (0,7%) é muito pequeno. O espectro do íon em m/e 171 do composto 30 também tem artefatos do tipo B mas esta vez em

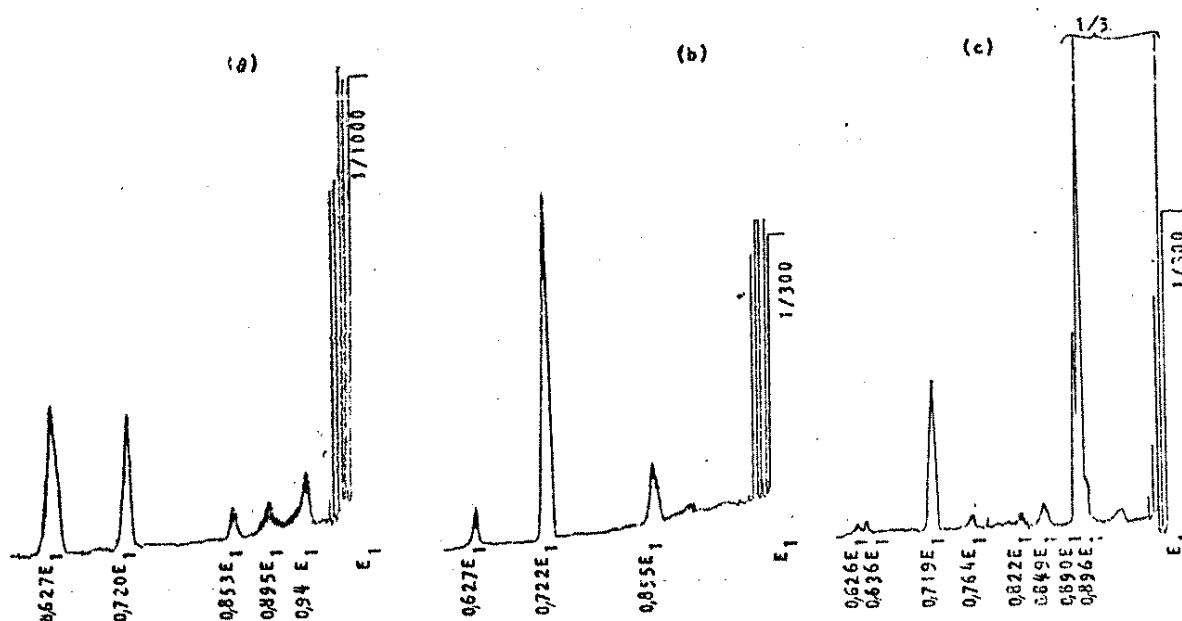
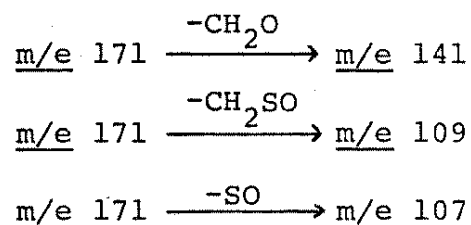


Fig. 45. Espectros de MIKE dos íons em m/e 171 de: (a) p-metoxi (23); (b) m-metoxi (29); (c) o-metoxibenzenosulfonilhidrazina (30).

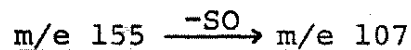
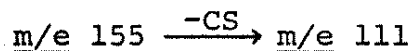
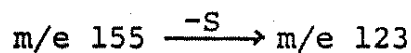
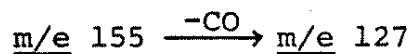
0,896 E_1 e 0,890 E_1 para a perda de $\cdot OH$ e H_2O . Nos dois casos (29 e 30) os artefatos correspondem a picos grandes dos íons $[M-30]^+$ e portanto, devem ser interferências destes íons. Além dos artefatos tipo B, o íon em m/e 171 do composto 30 apresenta outros picos, como para a saída de SO formando o íon em m/e 123 mostrada pelo pico em 0,719 E_1 e também pelas transições:



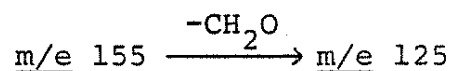
mostradas pelos picos pequenos em 0,822 E_1 , 0,636 E_1 e 0,626 E_1 .

A Figura 46 mostra os espectros dos íons em m/e 155. Quando a fonte é o isômero em para (23), o espectro deste íon (Fig. 46 a) mostra picos em 0,820 E_1 , 0,796 E_1 , 0,714 E_1 e 0,689 E_1 corres

pondendo a:



A perda de enxofre pode ser uma consequência da estabilidade do íon $\underline{r}$. Os picos em $0,820 E_1$ e $0,714 E_1$ no espectro do íon em $\underline{m/e} \ 155$ do composto 29 (Fig. 46 b) correspondem às perdas de CO e CS formando os íons em $\underline{m/e} \ 127$ e $\underline{m/e} \ 111$ respectivamente. Quando a fonte deste íon é o composto em orto, (30, Fig. 46 c), o espectro muda consideravelmente. Ele contém dois picos em $0,717 E_1$ e $0,689 E_1$ para as perdas de CS e SO comum para este tipo de íon. Mas as características mais importantes são a presença do pico muito grande em $0,806 E_1$ para a transição:



e a presença de um pico embaixo dos picos agudos tipo C em apro-

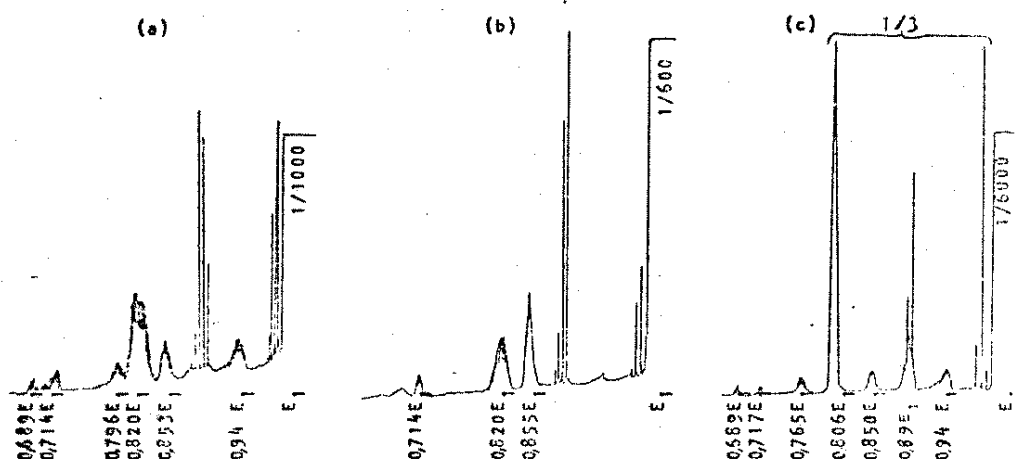
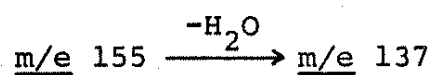
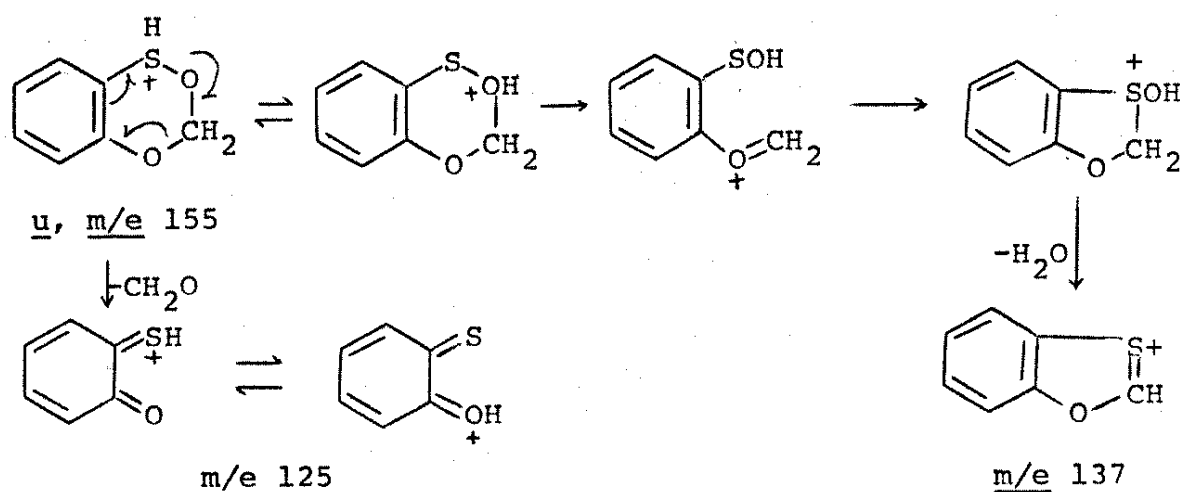


Fig. 46. Espectros de MIKE dos íons $|M-47|^+$ ($\underline{m/e} \ 155$ de: (a) p-metoxi (23); (b) m-metoxi (29); (c) o-metoxibenzenosulfonilhidrazina (30).

ximadamente $0,89 E_1$ que pode ser para a transição:

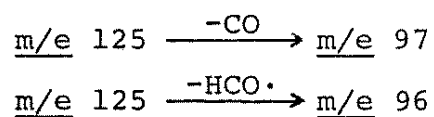


É difícil dizer com certeza se esta transição ocorre, pois é difícil achar o centro do pico. Entretanto, a presença de um íon em $\underline{m/e} \ 137$ no espectro de massa do o-metoxibenzenosulfonilhidrazina (Fig. 41 c) e não nos compostos 23 e 29 (Fig. 41 a e 41 b) respectivamente) indica que esta transição é provável. O seguinte representa uma racionalização para a perda de H_2O e CH_2O :



Isto constitui um outro exemplo no qual o espectro de MIKE mostra um efeito "orto" muito pronunciado.

Os picos em $0,778 E_1$ e $0,770 E_1$ no espectro do íon em $\underline{m/e} \ 125$ do composto 30 (Fig. 47) correspondem a:



A Figura 48 apresenta os espectros de MIKE dos íons em $\underline{m/e} \ 124$ dos três isômeros. O isômero em para (23, Fig. 48 a) contém um pico em $0,878 E_1$ para a perda de $\cdot CH_3$. Isto é razoável para um

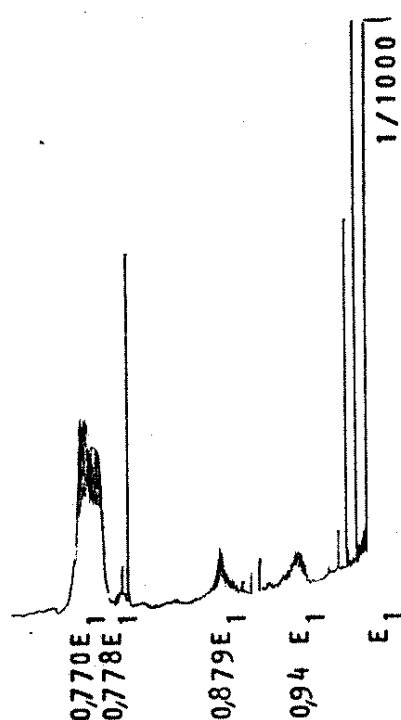


Fig. 47. Espectro de MIKE do íon em m/e 125 da o-metoxibenzeno sulfonilhidrazina (30).

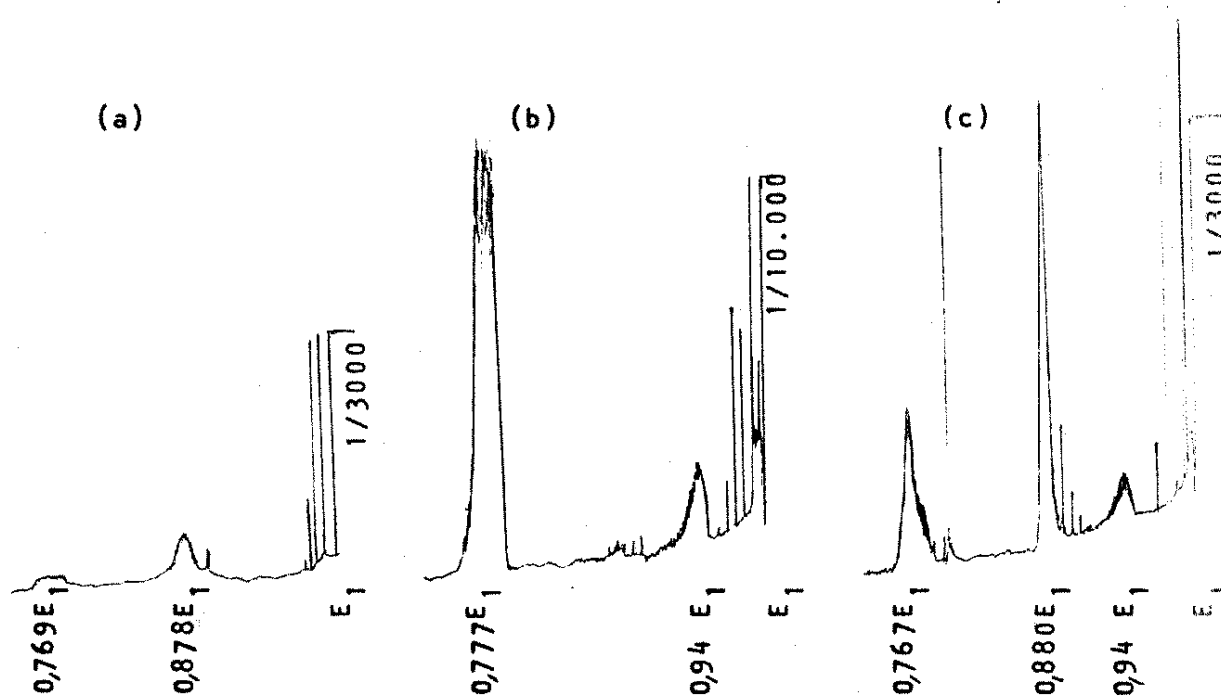
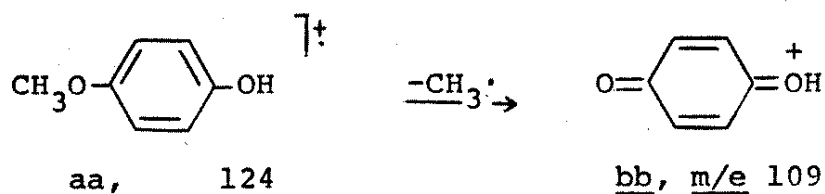
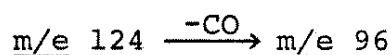


Fig. 48. Espectros de MIKE dos íons em m/e 124 de: (a) p-metoxi (23); (b) m-metoxi (29); (c) o-metoxibenzenosulfonilhidrazina (30).

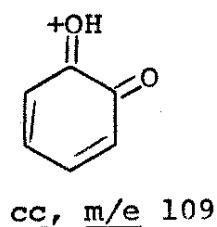
íon com a estrutura aa formando o íon estabilizado bb. O íon em m/e 124 do isômero em meta (29, Fig. 48 b) mostra um pico largo



em 0,777 E_1 que corresponde à transição:

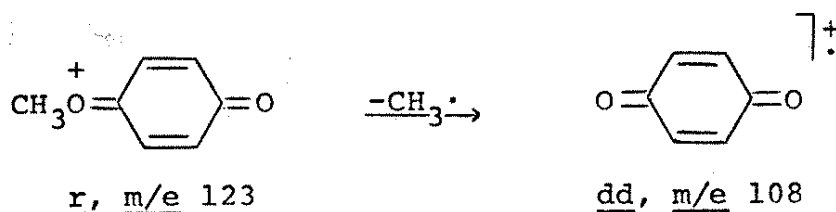


enquanto que o íon do isômero em orto (30, Fig. 48 c) mostra um



pico em 0,880 E_1 para a perda de $\cdot\text{CH}_3$ formando um íon como cc e um pico não-simétrico em 0,767 E_1 correspondendo às perdas de CO e $\cdot\text{CHO}$ formando os íons em m/e 96 e m/e 95 respectivamente.

O íon em m/e 123 do composto 23 apresenta dois picos no espectro de MIKE (Fig. 49), um pequeno em 0,876 E_1 para a transição:



e um pico medio em 0,773 E_1 para a perda de CO formando o íon em m/e 95.

O espectro de MIKE do íon em m/e 108 do isômero em para (23, Fig. 50 a) tem um pico pequeno em 0,860 E_1 para a perda de $\cdot\text{CH}_3$ formando o íon em m/e 93 e um pico grande em 0,723 E_1 para a perda de CH_2O formando o íon em m/e 78 indicando que pelo menos uma

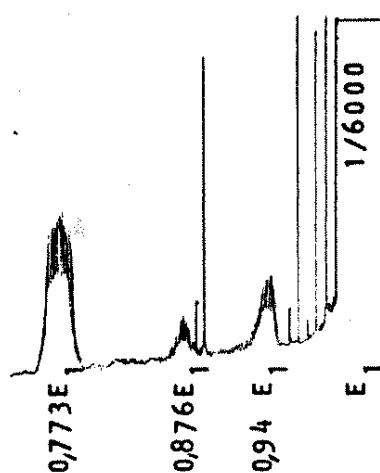


Fig. 49. Espectro de MIKE do íon em m/e 123 da p-metoxibenzeno sulfonilhidrazina (23).

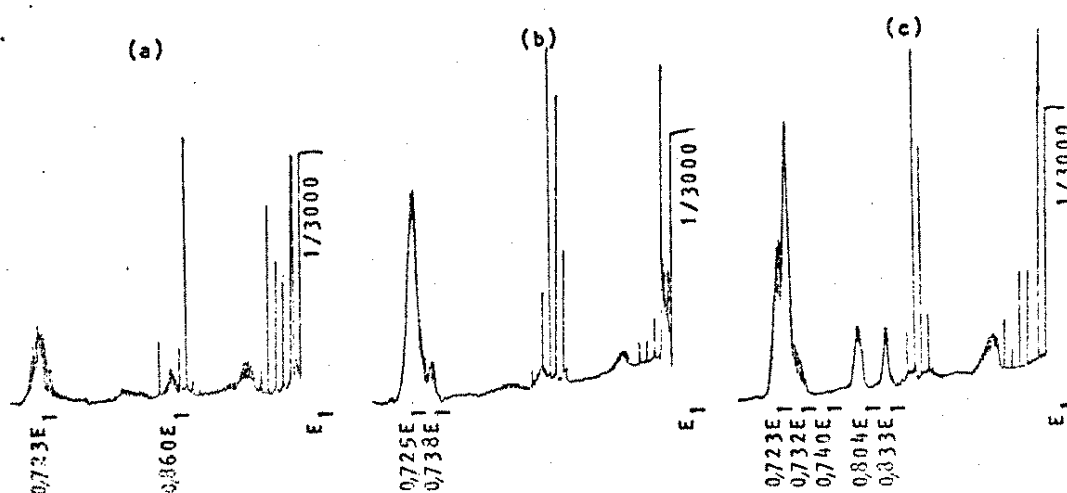
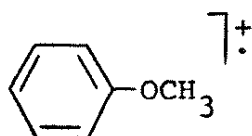


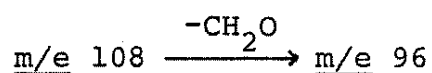
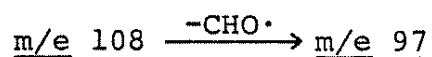
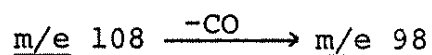
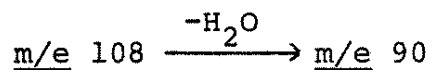
Fig. 50. Espectros de MIKE dos íons em m/e 108 de: (a) p-metoxi (23); (b) m-metoxi (29); (c) o-metoxibenzenosulfonilhidrazina (30).



ee, m/e 108

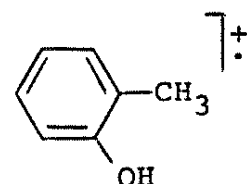
parte deste fragmento deve ter a estrutura do anisol ionizado ee. O espectro do íon com mesmo m/e do composto em meta (29, Fig. 50 b) é muito parecido mostrando uma estrutura igual ao anterior, isto é, de

anisol ionizado. Entretanto, a fragmentação do isômero em orto (30, Fig. 50 c) é diferente. Ele mostra picos em $0,833 E_1$, $0,740 E_1$, $0,732 E_1$ e $0,723 E_1$ correspondendo a:



Provavelmente, este fragmento é uma mistura dos íons ee e ff. A

formação do íon ff envolve um rearranjo no qual a metila é transferida.



ff, m/e 108

A fragmentação do íon em m/e 107 é igual quando as fontes são os compostos 23 e 29 (Fig. 51 a e b respectivamente). As-

sim, ambos os espectros mostram um pico pequeno em $0,741 E_1$ e um pico grande em $0,722 E_1$ para as transições:

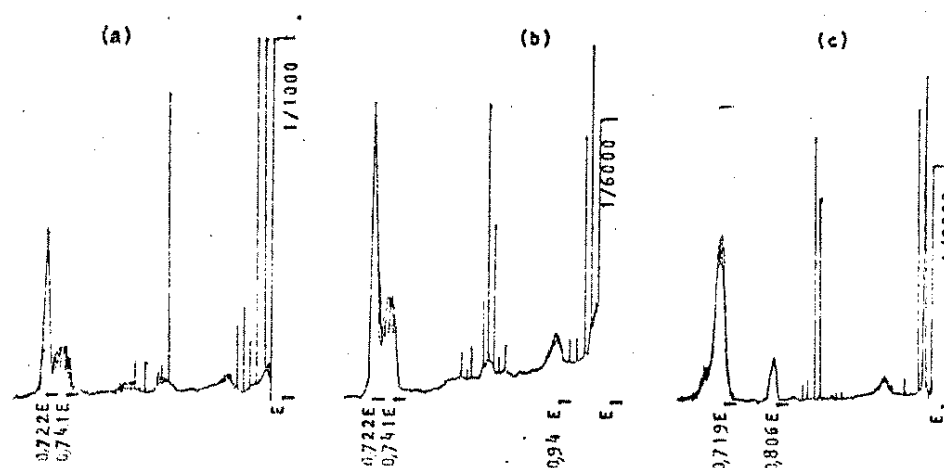
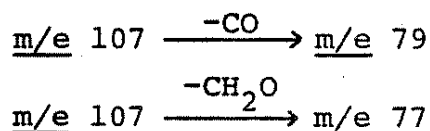
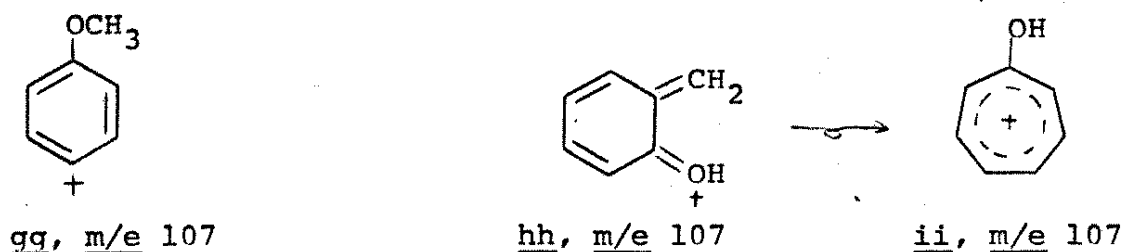


Fig. 51. Espectros de MIKE dos íons em m/e 107 de: (a) p-metoxi (23); (b) m-metoxi (29); (c) o-metoxibenzenosulfonilhidrazina (30).



A perda de CH_2O é consistente com a estrutura gg mas a perda de CO não é. A perda de CO é a transição principal do fragmento em m/e 107 do composto em orto (30, Fig. 51 c). Provavelmente uma fração grande deste pico corresponde ao íon hh ou ii. De fato, pode ser que o íon ii também corresponde a uma parte do fragmento em m/e 107 dos compostos 23 e 29 explicando assim a perda de CO.

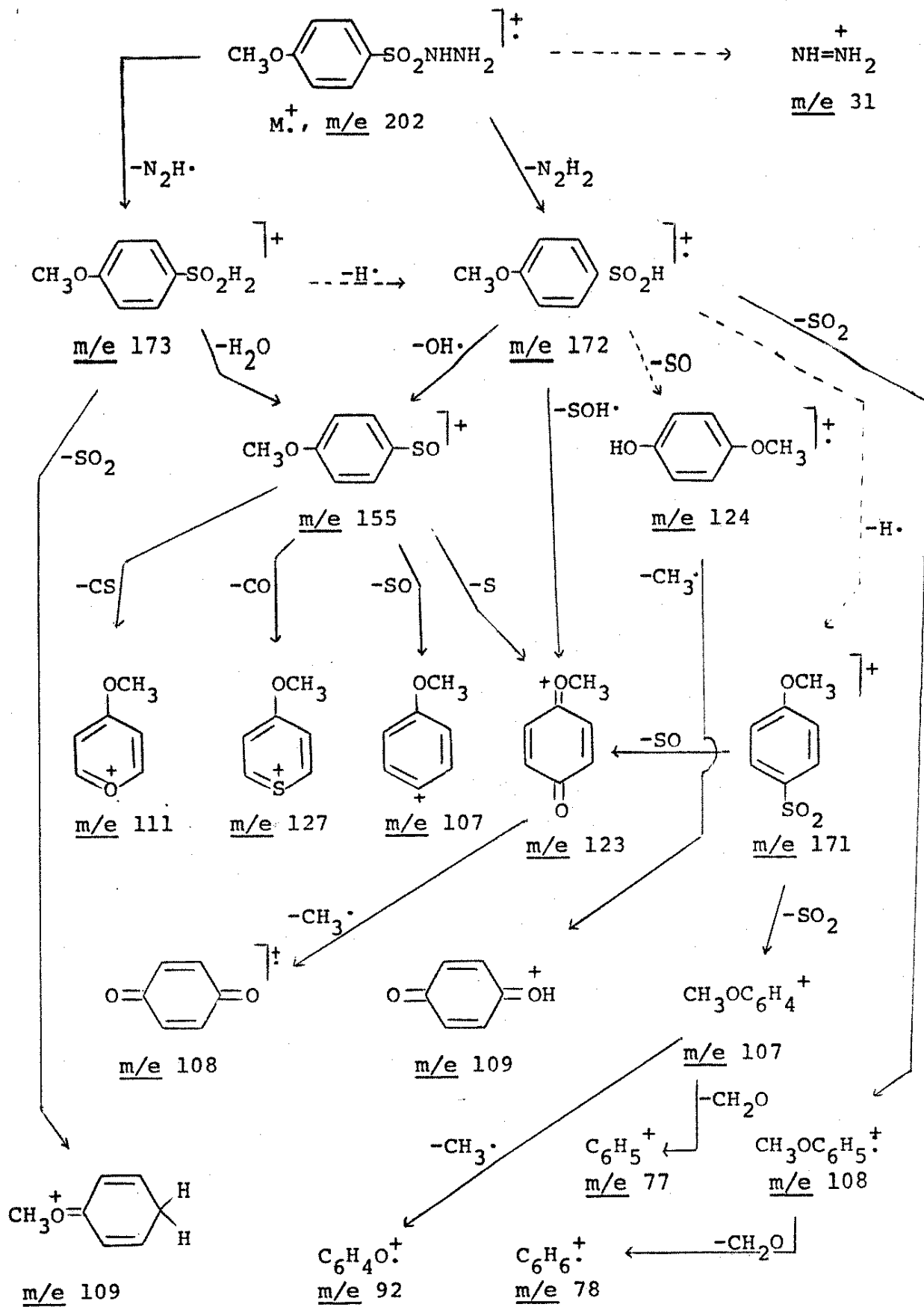


Os Esquemas 5, 6 e 7 dão um esboço dos caminhos de fragmentação destes compostos.

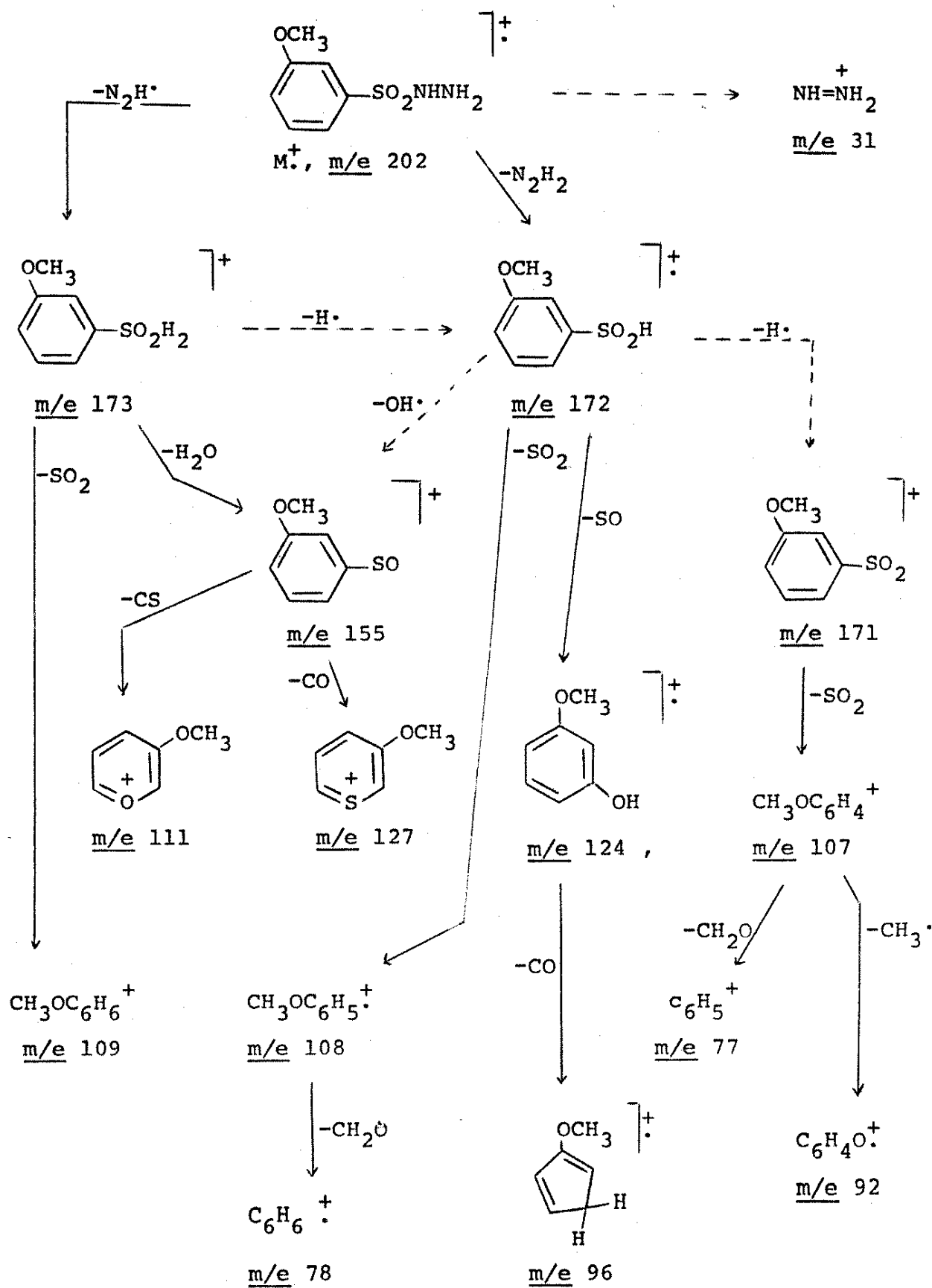
3.6. 2,4,6-trimetilbenzenosulfonilhidrazina (31)

O espectro de massa da 2,4,6-trimetilbenzenosulfonilhidrazina (31, Fig. 52) mostra os seguintes fragmentos: M^+ (m/e 214, 12%), $|M-29|^+$ (m/e 185, 17%), $|M-30|^+$ (m/e 184, 20%), $|M-47|^+$ (m/e 167, 3%), $|M-48|^+$ (m/e 165, 6%), $|M-49|^+$ (m/e 164, 3%), $|M-78|^+$ (m/e 136, 9%), $|M-79|^+$ (m/e 135, 17%), $|M-80|^+$ (m/e 134, 6%), $|M-93|^+$ (m/e 121, 14%), $|M-94|^+$ (m/e 120, 84%), $|M-95|^+$ (m/e 119, 100%) e picos em m/e 117 (15%), m/e 115 (13%), m/e 105 (31%), m/e 104 (12%), m/e 103 (17%), m/e 91 (56%), m/e 79 (13%), m/e 78 (12%), m/e 77 (30%), m/e 65 (13%), m/e 41 (24%), m/e 39 (15%), m/e 36 (14%), m/e 32 (15%) e m/e 31 (40%).

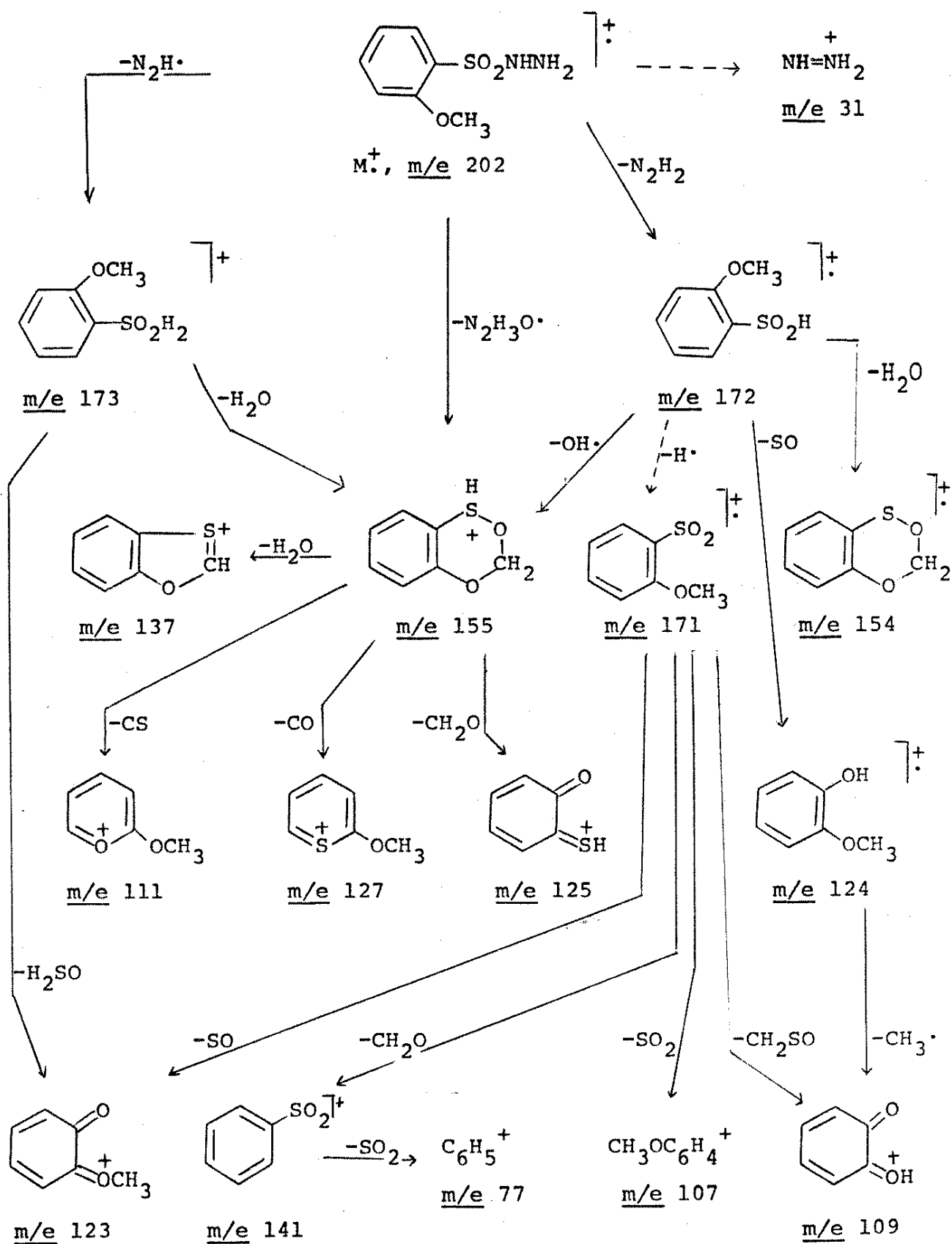
Esquema 5



Esquema 6



Esquema 7



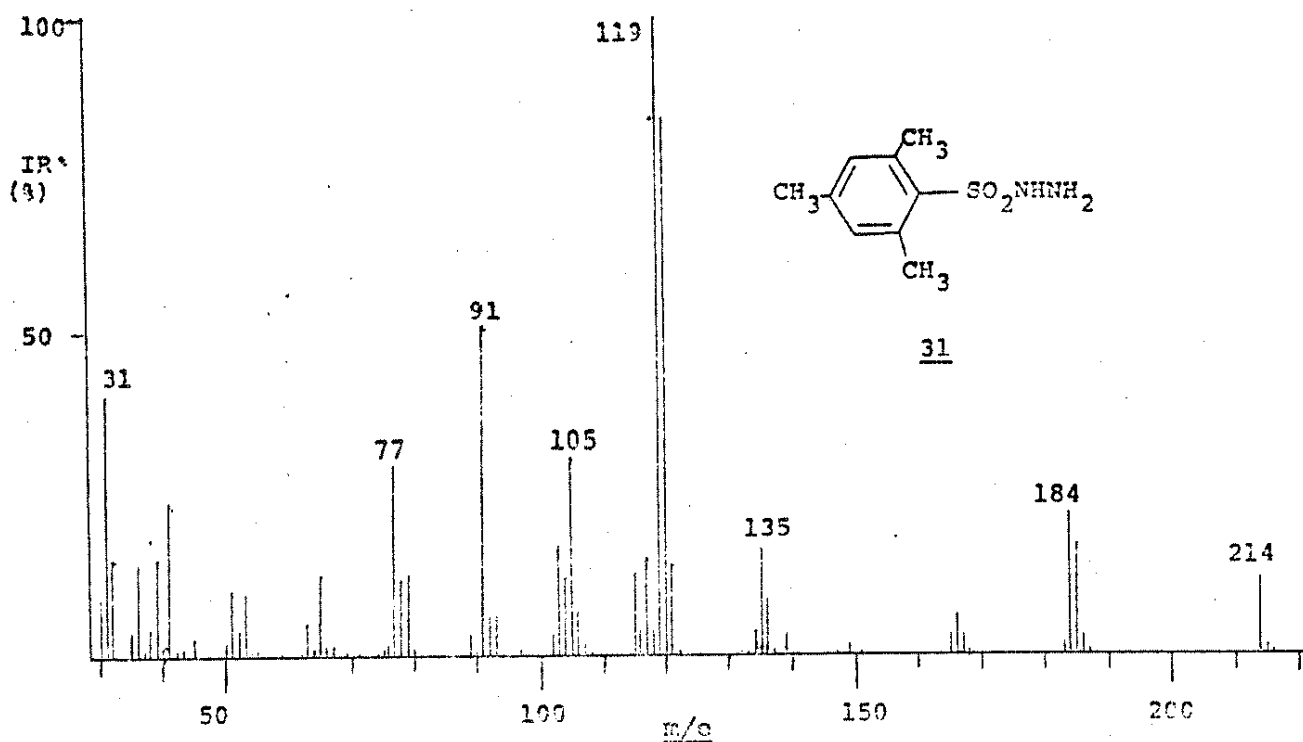
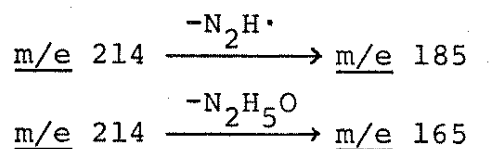


Fig. 52. Espectro de massa da 2,4,6-trimetilbenzenosulfonilhidrazina (31).

O espectro de MIKE do íon molecular (Fig. 53) mostra um pico muito grande em $0,864 E_1$ e um pico muito pequeno em $0,771 E_1$ para as transições:



A segunda transição deve envolver um grupo metila na posição orto, provavelmente formando um íon como jj.

Observamos picos para a perda de H_2O formando os íons em m/e 167, 166 e 165 e para a perda de SO_2 formando os íons em m/e 121, 120 e 119 nos espectros dos íons $|M-29|^+$, $|M-30|^+$ e $|M-31|^+$ respectivamente (Fig. 54). A saída de H_2O nos íons $|M-30|^+$ e $|M-31|^+$

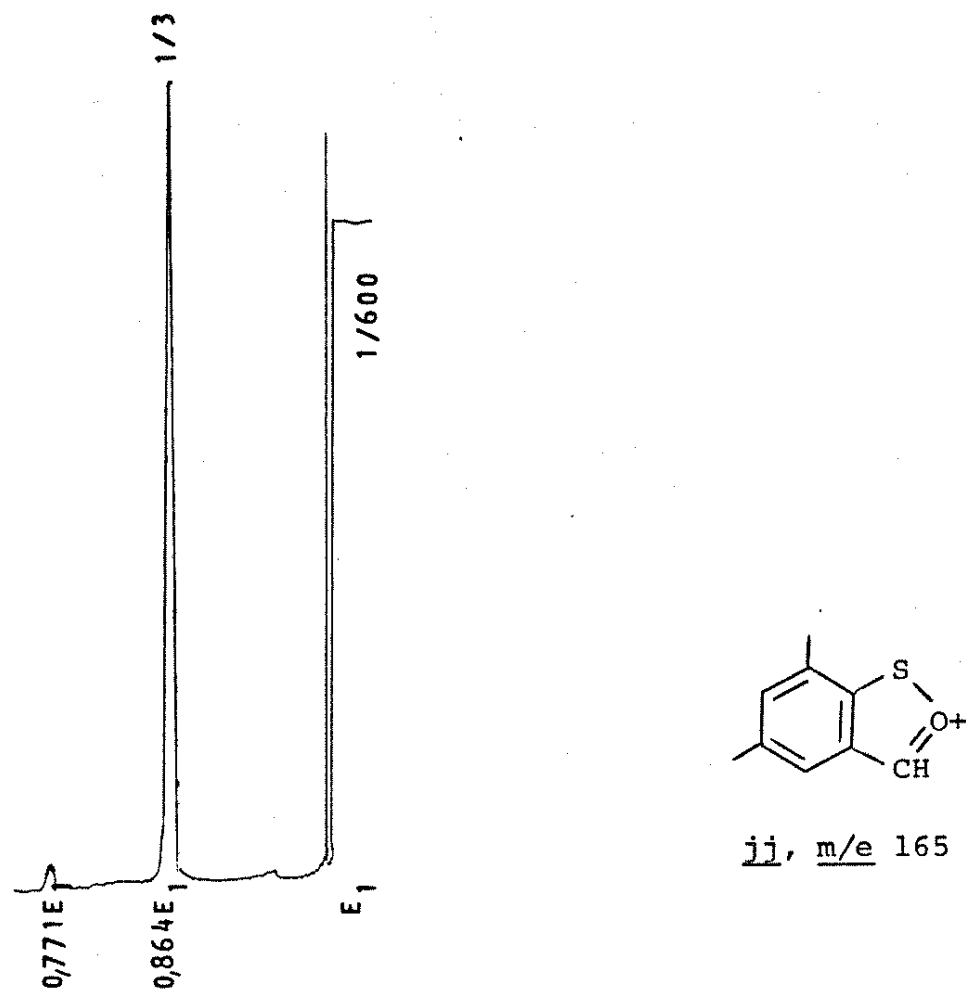
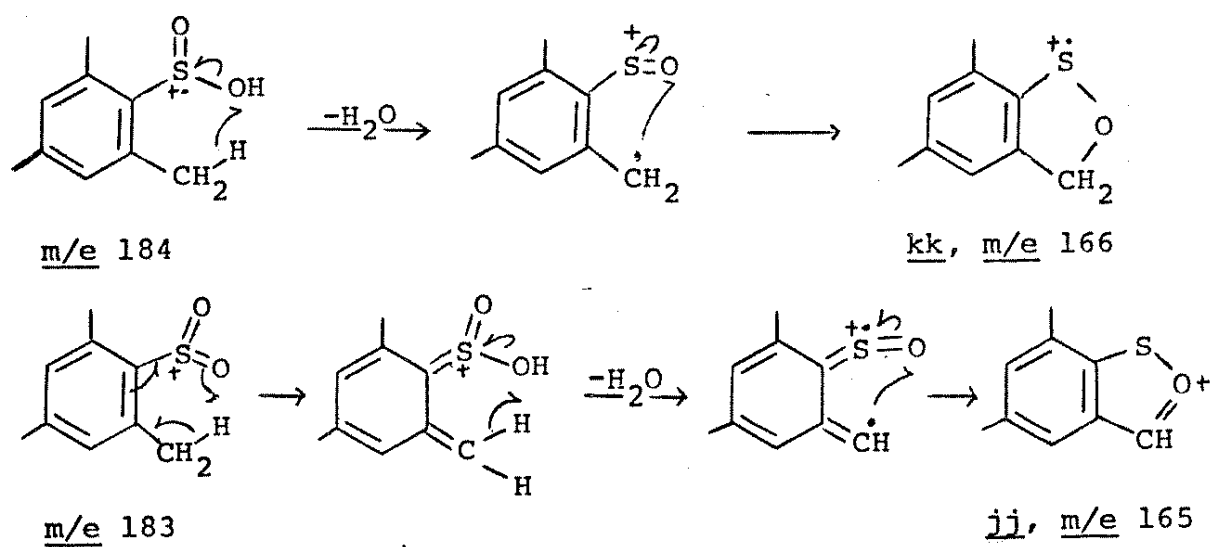


Fig. 53. Espectro de MIKE do íon M^+ da 2,4,6-trimetilbenzenosulfonilhidrazina (31).

também deve envolver um dos grupos metilas em orto:



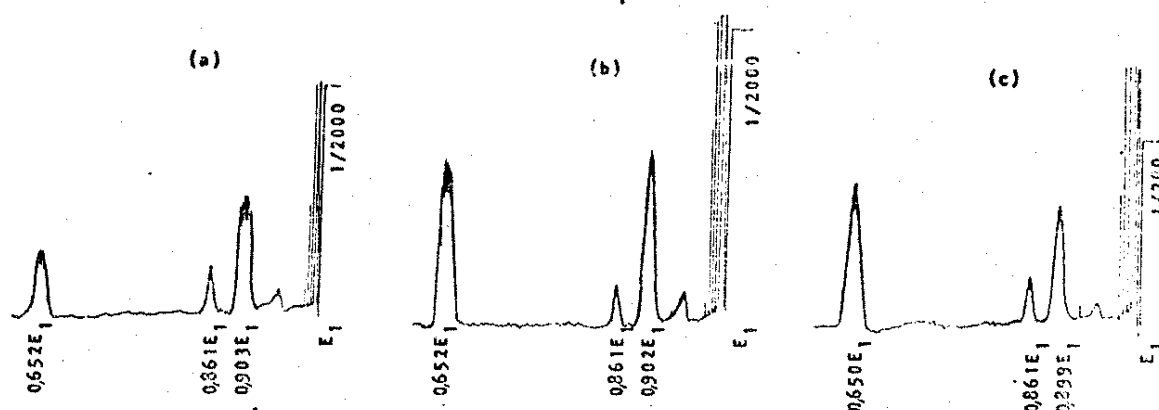


Fig. 54. Espectros de MIKE dos íons: (a) $|M-29|^+$ (m/e 185); (b) $|M-30|^+$ (m/e 184); (c) $|M-31|^+$ (m/e 183) da 2,4,6-trimetilbenzenosulfonilhidrazina (31).

O pico médio em $0,832 E_1$ e o pico pequeno em $0,712 E_1$ mostram que o íon em m/e 167 (Fig. 55 a) fragmenta pela perda de CO formando o pico em m/e 139 e pela perda de SO formando o íon em m/e 119. O íon em m/e 166 (Fig. 55 b) contém um pico em $0,827 E_1$ correspondendo à saída de $\cdot\text{CHO}$ formando o íon em m/e 137 enquanto que o íon em m/e 165 (Fig. 55 c) mostra um pico em $0,829 E_1$ para a perda de CO formando o íon em m/e 137.

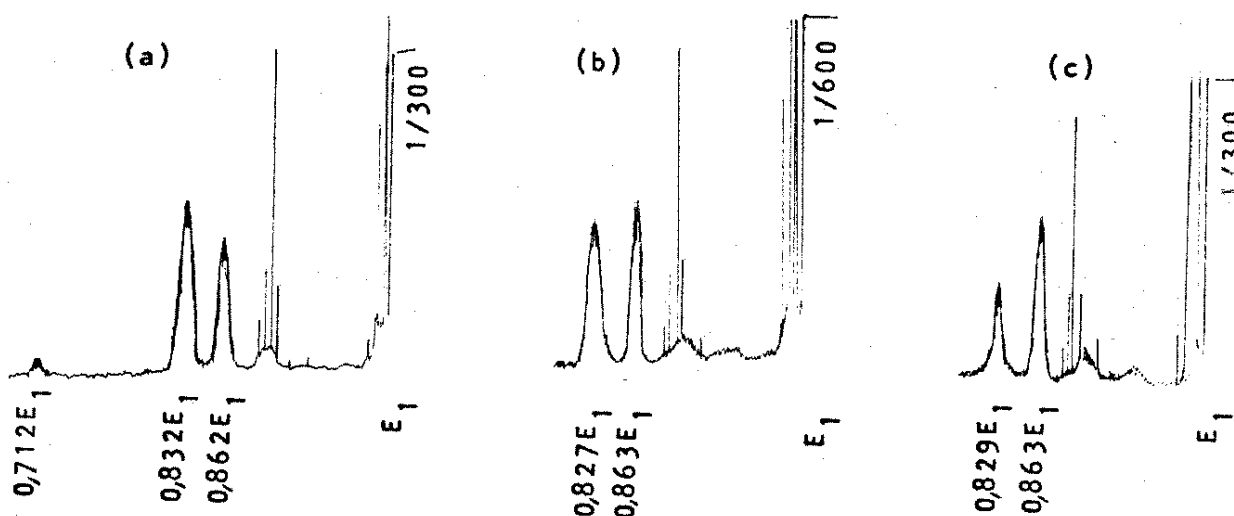


Fig. 55. Espectros de MIKE dos íons em: (a) m/e 167; (b) m/e 166; (c) m/e 165 da 2,4,6-trimetilbenzenosulfonilhidrazina (31).

Estudamos a fragmentação do íon em m/e 139 que é formado pela perda de CO do íon em m/e 167. O espectro (Fig. 56) contém dois picos superpostos em $0,762 E_1$ e $0,756 E_1$ para a perda de $\cdot SH$ e SH_2 formando os íons em m/e 106 e m/e 105 respectivamente. Estas transições podem ser explicadas a partir da estrutura 11:

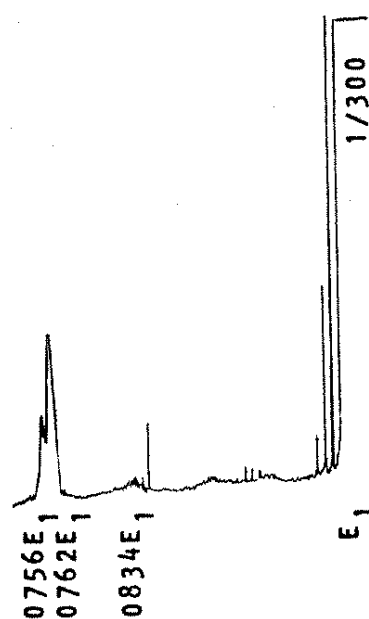
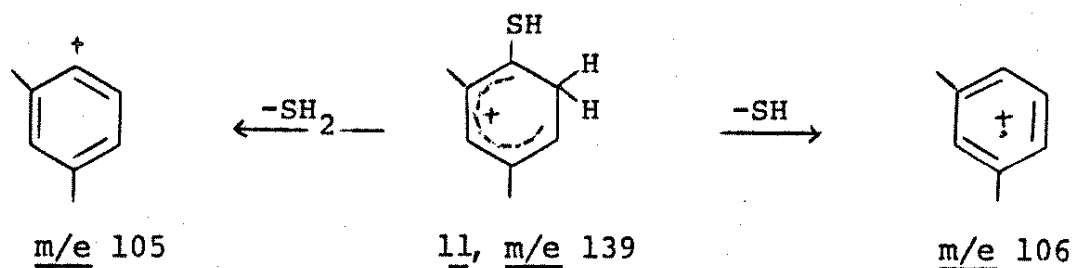
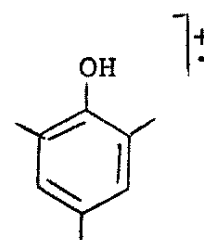


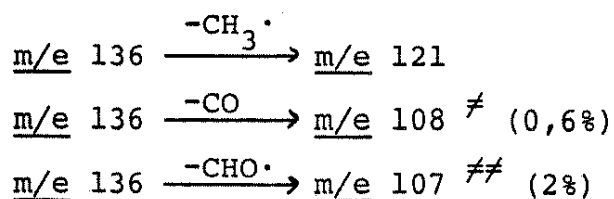
Fig. 56. Espectro de MIKE do íon em m/e 139 da 2,4,6-trimetilbenzenosulfonilhidrazina (31).



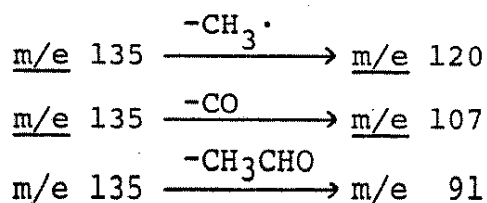
mm, m/e 136

O íon em m/e 136 provavelmente corresponde ao fenol ionizado do mm. O espectro de MIKE (Fig. 57 a) é consistente com esta estrutura mostrando um pico grande em $0,889 E_1$ e dois picos peque-

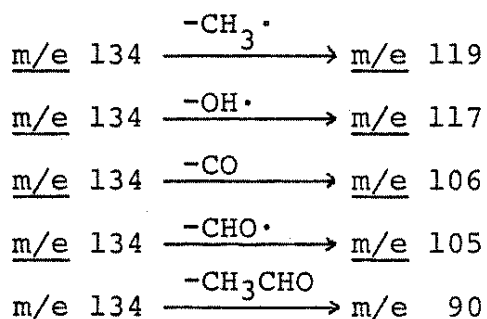
nos em $0,802 E_1$ e $0,790 E_1$ para as transições:



O íon em $\underline{m/e} \ 135$ (Fig. 57 b) apresenta picos em $0,885 E_1$, $0,793 E_1$ e $0,674 E_1$ correspondendo a:



A última transição é a mais difícil explicar pois só pode ocorrer com a migração de um grupo metila. No espectro do íon em $\underline{m/e} \ 134$ (Fig. 57 c) observamos os picos em $0,887 E_1$, $0,873 E_1$, $0,796 E_1$, $0,787 E_1$ e $0,674 E_1$ para as transições:



Vimos que os íons em $\underline{m/e} \ 121$, 120 e 119 são formados a partir de duas fontes; primeiro pela perda de SO_2 dos íons $ArSO_2H_2^+$, $ArSO_2H^+$, e $ArSO_2^+$ produzindo os íons ArH_2^+ , ArH^+ e Ar^+ ; segundo, pela perda de $\cdot CH_3$ dos íons em $\underline{m/e} \ 136$, 135 e 134 formando os íons $C_8H_{11}O^+$, $C_8H_{10}O^+$ e $C_8H_9O^+$ respectivamente. Portanto, estes fragmentos são uma mistura de pelo menos dois íons com fórmulas dife-

$\neq$ I.R. do íon em $\underline{m/e} \ 108$ é $0,6\%$.

$\neq\neq$ I.R. do íon em $\underline{m/e} \ 107$ é 2% .

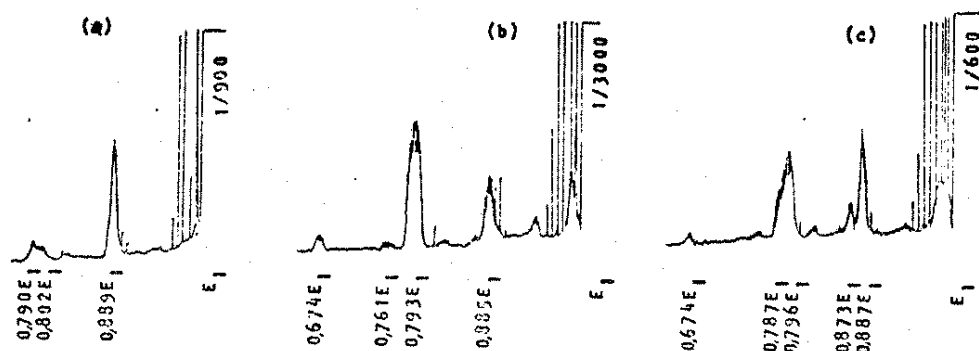
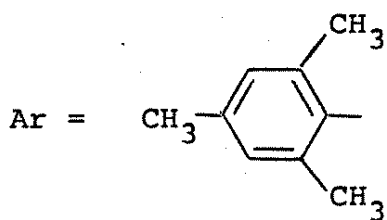
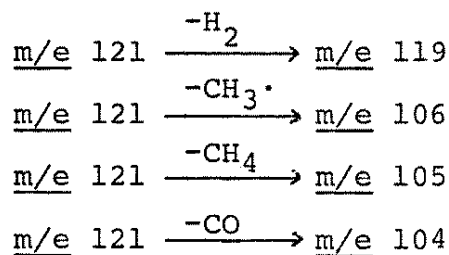


Fig. 57. Espectros de MIKE dos íons em: (a) m/e 136; (b) m/e 135; (c) m/e 134 da 2,4,6-trimetilbenzenosulfonilhidrazina (31).



rentes refletido pelos espectros de MIKE (Fig. 58). Os picos em 0,984 E_1 , 0,876 E_1 , 0,867 E_1 e 0,767 E_1 mostram que o íon em m/e 121 (Fig. 58 a) fragmenta pelas seguintes transições:



O fragmento em m/e 120 (Fig. 58 b) contém um pico muito grande em 0,874 E_1 para a perda de $\cdot CH_3$ formando o íon em m/e 105. Portanto, considerando a baixa intensidade relativa do fragmento em m/e 121 em comparação ao fragmento em m/e 120, concluímos que a perda de $\cdot CH_3$ do primeiro deve ser do pico de carbono-13 do íon em m/e 120. Além do pico em 0,874 E_1 , o íon em m/e 120 mostra picos em 0,982 E_1 , 0,781 E_1 , 0,767 E_1 e 0,666 E . Assim ele fragmenta de a

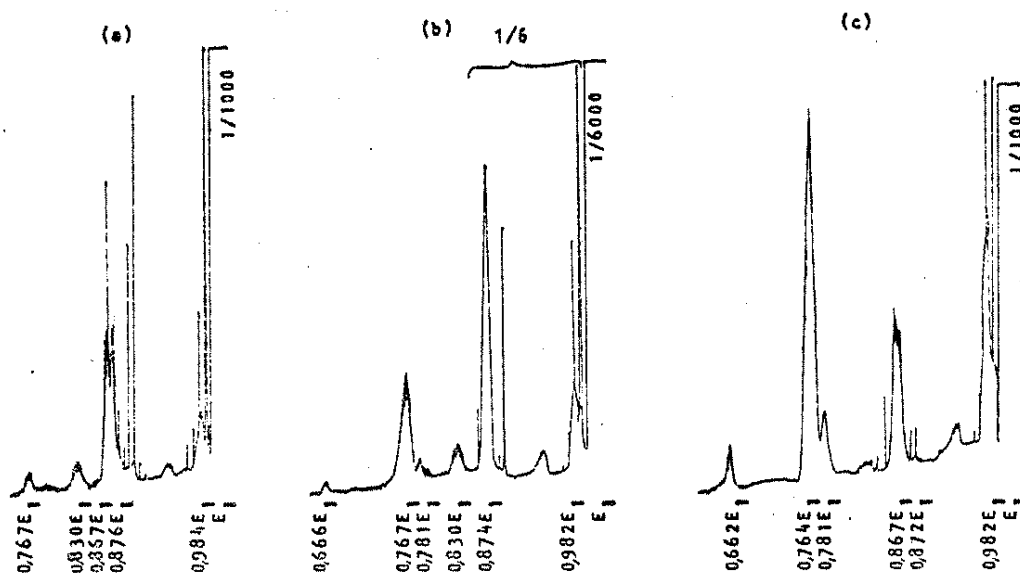
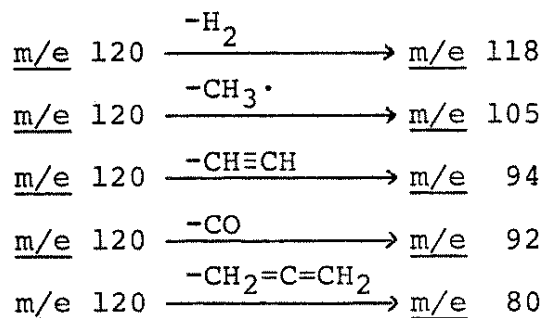
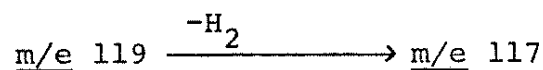


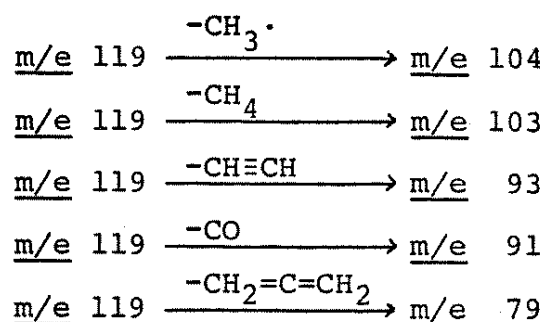
Fig. 58. Espectros de MIKE dos íons em: (a) m/e 121; (b) m/e 120; (c) m/e 119 da 2,4,6-trimetilbenzenosulfonilhidrazina (31).

cordo com os seguintes caminhos:



A perda de acetileno é consistente com o íon ArH^+ enquanto que a perda de CO é consistente com o íon $C_8H_{10}O^+$. O espectro do íon em m/e 119 (Fig. 58 c) mostra um pico em $0,982 E_1$, um pico entre $0,872 E_1$ e $0,867 E_1$ possivelmente para as perdas de $\cdot CH_3$ e CH_4 , e outros picos em $0,781 E_1$, $0,764 E_1$ e $0,662 E_1$ correspondendo às transições:



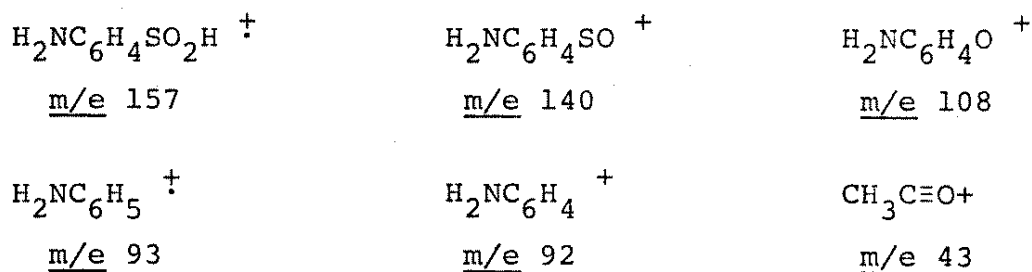


Novamente, a mistura de íons é óbvia pelas perdas de acetileno e CO.

Com estes dados elaboramos o Esquema 8 de fragmentação.

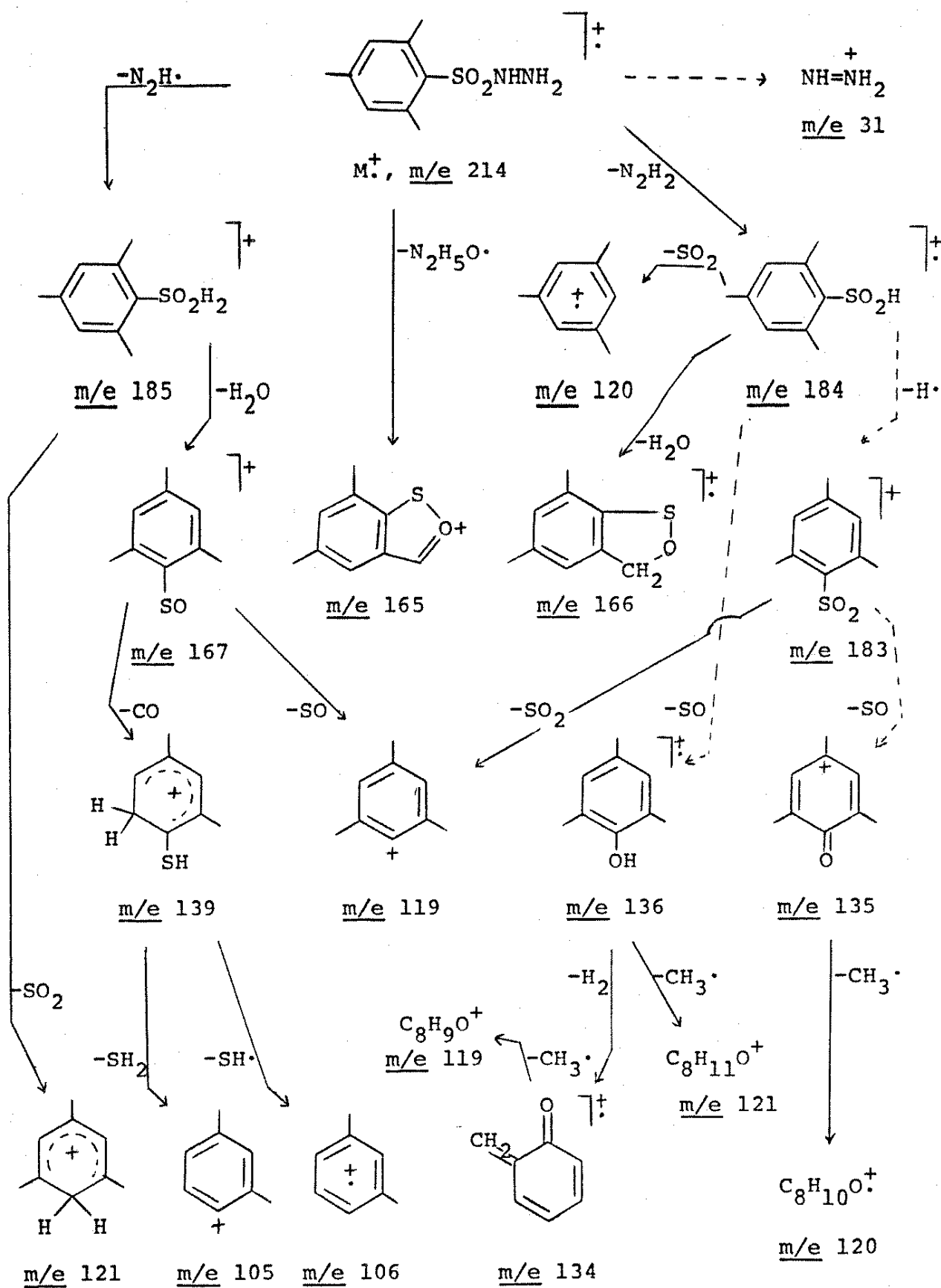
3.7. p-Acetamidabenzenosulfonilhidrazina (32)

O espectro de massa da p-acetamidabenzenosulfonilhidrazina (59, Fig. 32) é diferente dos outros pois a fragmentação do substituinte assume muita importância. Ele mostra os picos M^+ ($\underline{m/e}$ 229, 21%), $|M-29|^+$ ($\underline{m/e}$ 200, 10%), $|M-30|^+$ ($\underline{m/e}$ 199, 72%), $|M-31|^+$ ($\underline{m/e}$ 198, 24%), $|M-93|^+$ ($\underline{m/e}$ 136, 6%), $|M-94|^+$ ($\underline{m/e}$ 135, 67%), $|M-95|^+$ ($\underline{m/e}$ 134, 31%) e os picos em $\underline{m/e}$ 65 (52%) e $\underline{m/e}$ 131 (38%) como os outros. Mas, além destes fragmentos, o espectro de massa também apresenta picos em $\underline{m/e}$ 157 (57%), $\underline{m/e}$ 140 (72%), $\underline{m/e}$ 108 (52%), $\underline{m/e}$ 93 (34%), $\underline{m/e}$ 92 (38%) e $\underline{m/e}$ 43 (100%) correspondendo à fragmentação competitiva do substituinte formando os íons:



O espectro de MIKE do íon molecular (Fig. 60) mostra apenas um pico em 0,870 E_1 para a transição:

Esquema 8



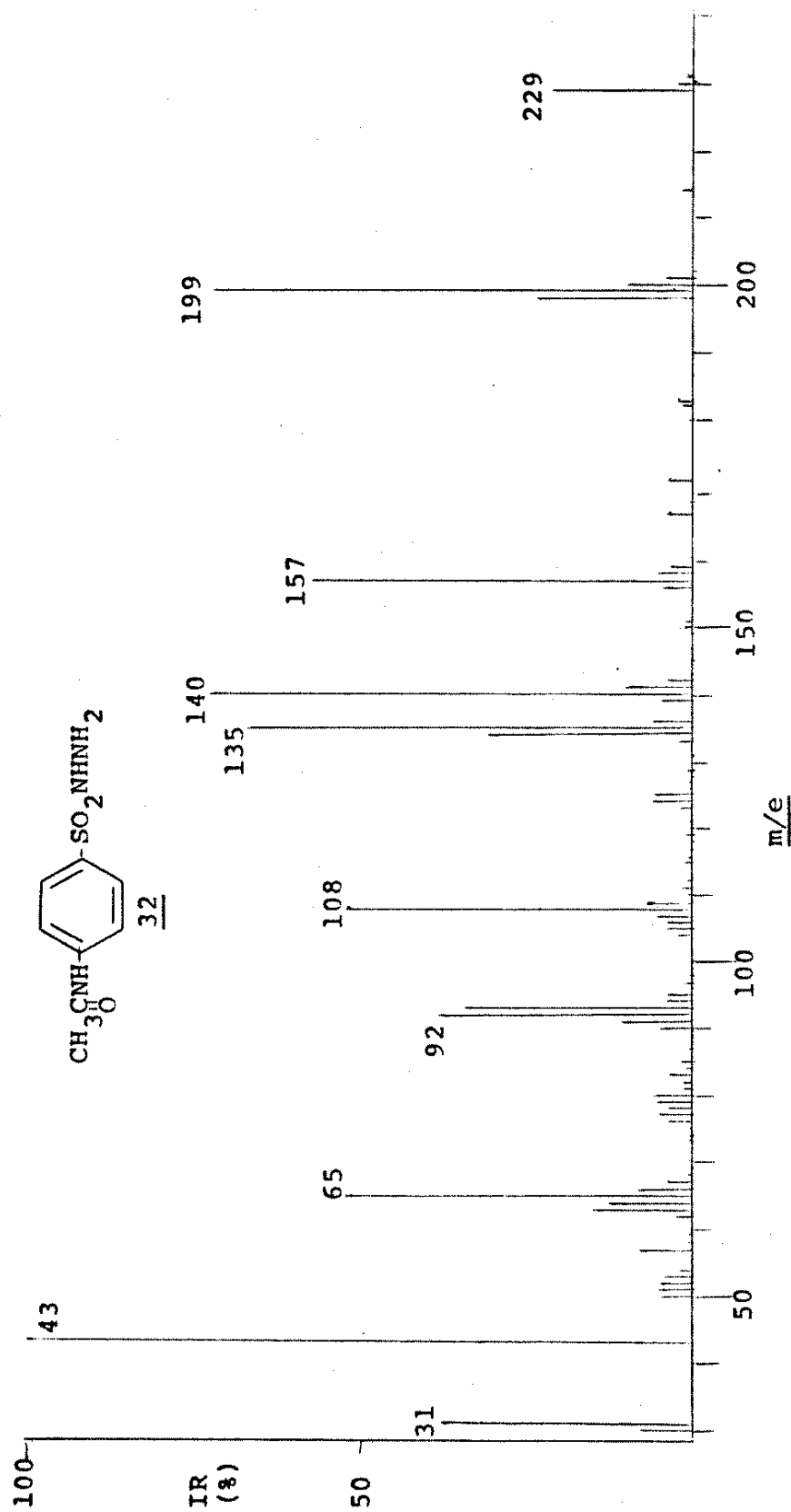


Fig. 59. Espectro de massa da p-acetamidabenzenosulfonilhidrazina (32).

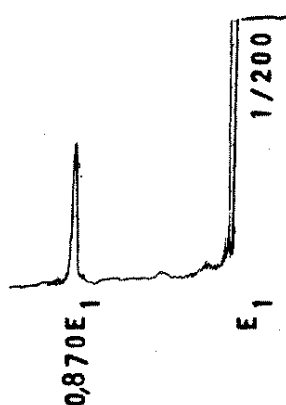
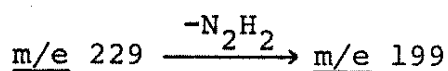
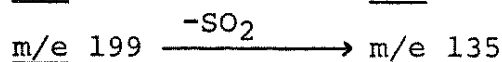
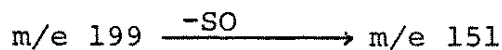
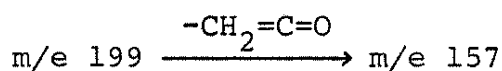


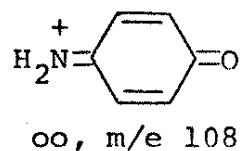
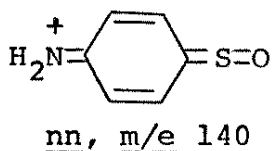
Fig. 60. Espectro de MIKE do íon M^+ da p-acetamidabenzenosulfonilhidrazina.



Como mostram os picos em $0,789 E_1$, $0,757 E_1$ e $0,678 E_1$ (Fig. 61 a), o íon $|M-30|^+$ fragmenta por três caminhos:



Perdas de $\cdot OH$ e $\cdot SOH$ são observadas no espectro de MIKE do íon em $\underline{m/e} \ 157$ pelos picos em $0,890 E_1$ e $0,688 E_1$ (Fig. 61b). Este comportamento é análogo ao comportamento do íon $p-CH_3OC_6H_4SO_2H^+$, provavelmente devido à estabilização dos íons $\underline{nn}$ e $\underline{oo}$ de uma maneira análoga aos íons $\underline{x}$ e $\underline{r}$.



Não conseguimos obter bons espectros de MIKE dos outros fragmentos pois tentativas de aumentar o fluxo de íons por aquecimento do composto resultaram na sua decomposição. Entretanto, usan-

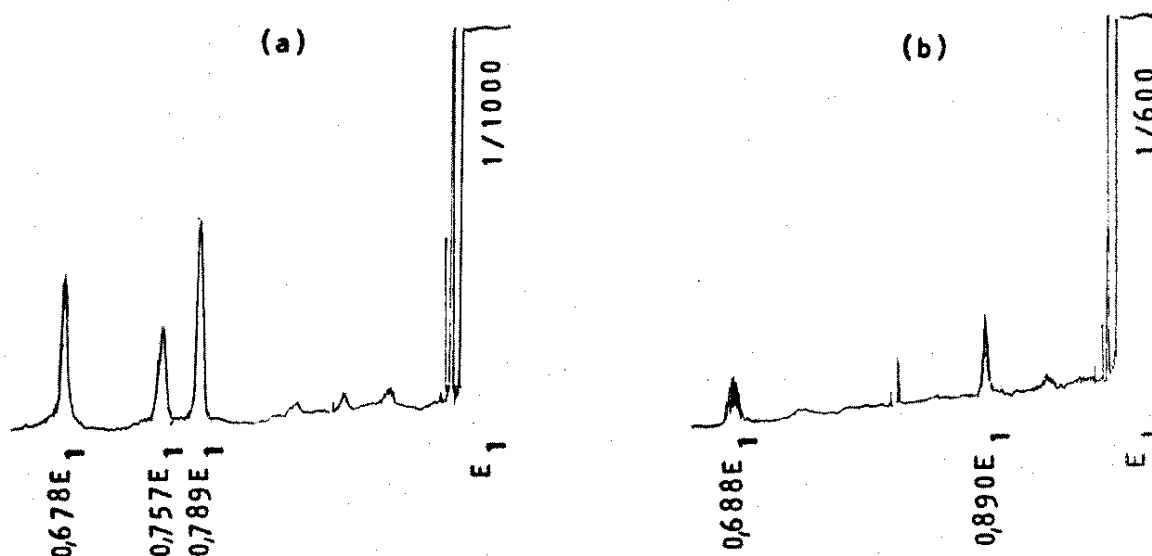
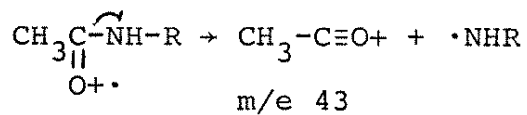


Fig. 61. Espectros de MIKE dos íons: (a) $|M-30|^{+}$ (m/e 199); (b) m/e 157 da p-acetamidabenzenosulfonilhidrazina (32).

do o espectro de massa deste composto junto com os espectros de MIKE dos íons análogos dos outros compostos como base, é possível elaborar um esquema de fragmentação para os picos principais (Esquema 9). Não incluímos a formação do íon em m/e 43 no Esquema 9. Este íon pode ser formado através da clivagem da ligação C-N de qualquer íon contendo o grupo acetamida:



3.8. p-Carboxibenzenosulfonilhidrazina (33)

O espectro de massa da p-carboxibenzenosulfonilhidrazina (33, Fig. 62) apresenta uma diferença interessante com respeito aos outros compostos estudados até agora. Além dos picos normais: M^{+} (m/e 216, 3%), $|M-29|^{+}$ (m/e 187, 5%), $|M-30|^{+}$ (m/e 186, 20 %),

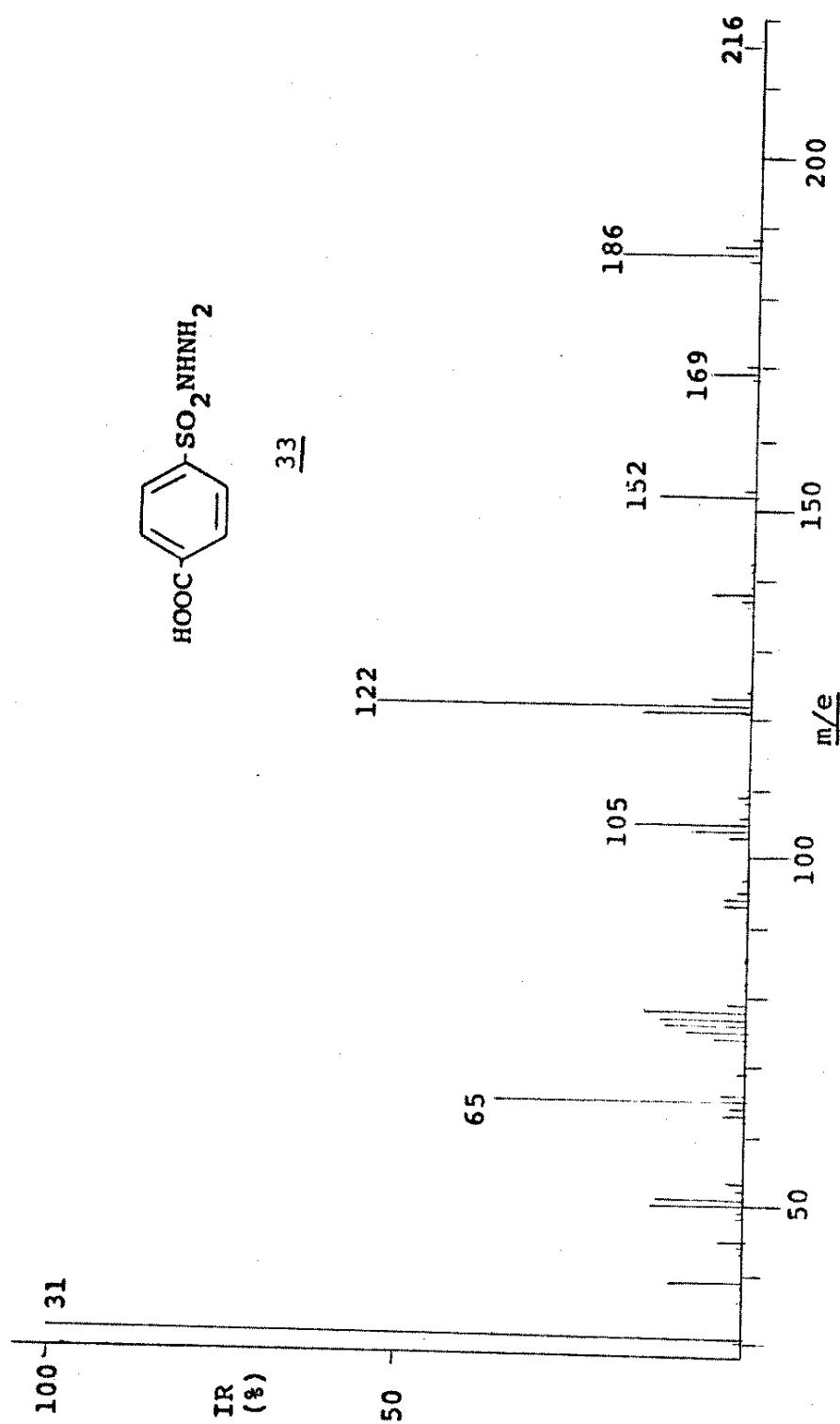
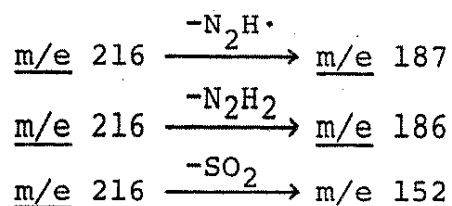


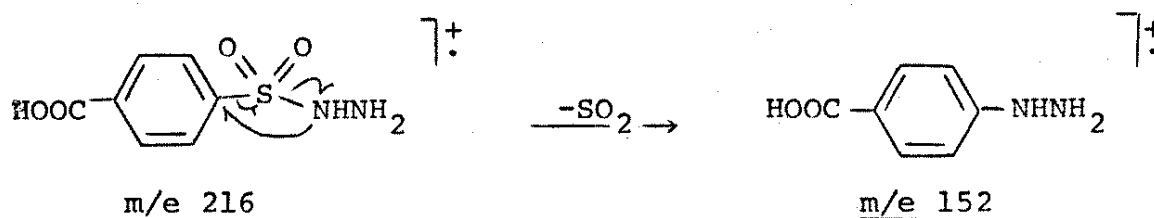
Fig. 62. Espectro de massa da p-carboxibenzenosulfonilhidrazina (33).

$|M-47|^+$ (m/e 169, 7%), $|M-78|^+$ (m/e 138, 6%), $|M-93|^+$ (m/e 123, 6%), $|M-94|^+$ (m/e 122, 55%), $|M-95|^+$ (m/e 121, 16%); o espectro mostra um pico em $|M-64|^+$ (m/e 152, 14%). Também verificamos fragmentos em m/e 105 (17%), m/e 78 (15%), m/e 77 (13%), m/e 76 (12%), m/e 65 (36%), m/e 51 (13%), m/e 50 (14%), m/e 39 (11%) e m/e 31 (100%).

O espectro de MIKE do íon molecular (Fig. 63) contém picos em $0,866 E_1$, $0,862 E_1$ e $0,704 E_1$ para as transições:



provando que o íon $|M-64|^+$ (m/e 152) não é um produto de decomposição térmica mas um fragmento do íon molecular. A perda de SO_2 envolve um rearranjo no qual um nitrogênio passa a ser ligado a um carbono:



A fragmentação do íon em m/e 152 é consistente com isto. Assim, a presença dos picos em $0,808 E_1$ e $0,802 E_1$ (Fig. 64) mostra a perda de $N_2H\cdot$ e N_2H_2 formando os íons em m/e 123 e m/e 122 respectivamente.

Constatamos um pico em $0,903 E_1$ para a perda de H_2O formando o íon em m/e 169 no espectro de MIKE do íon $|M-29|^+$ (Fig. 65). O íon $|M-30|^+$ (Fig. 66) mostra picos em $0,903 E_1$, $0,763 E_1$, $0,742 E_1$, e $0,656 E_1$ correspondendo a:

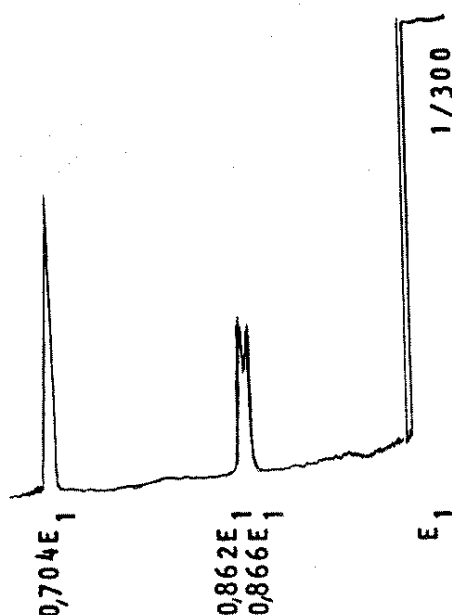


Fig. 63. Espectro de MIKE do íon M^+ (m/e 216) da p-carboxibenzenosulfonilhidrazina (33).

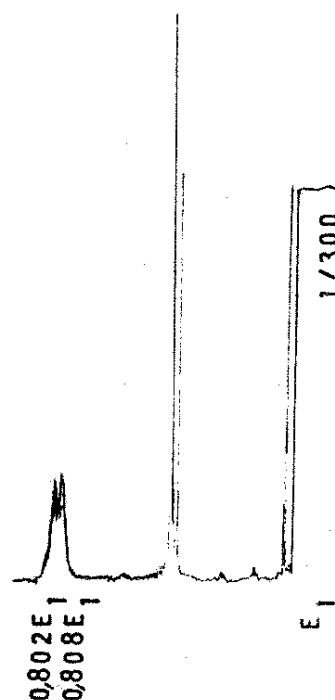
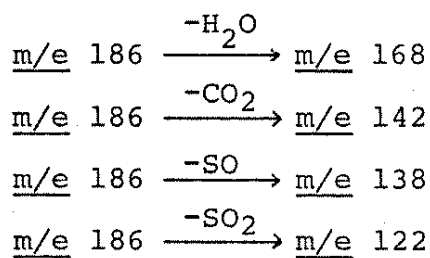


Fig. 64. Espectro de MIKE do íon $M-64^+$ (m/e 152) da p-carboxibenzenosulfonilhidrazina (33).



A forma do pico para a perda de H_2O é diferente da forma do pico análogo no espectro do íon em m/e 187. Por isso, e também devido a presença de 1) um fragmento em m/e 168 e 2) um pico para o íon metaestável na 1-LC (Fig. 64), acreditamos que a transição m/e 186 $\xrightarrow{-H_2O}$ m/e 168 é verdadeira não constituindo um pico artefato tipo B. Provavelmente a saída da água envolve o grupo carboxila como mostrado:

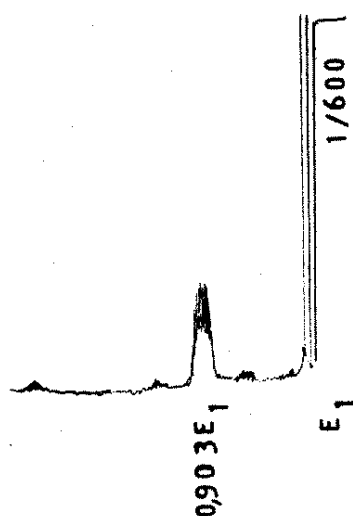


Fig. 65. Espectro de MIKE do íon $[M-29]^+$ (m/e 187) da p-carboxibenzenosulfonil-hidrazina (33).

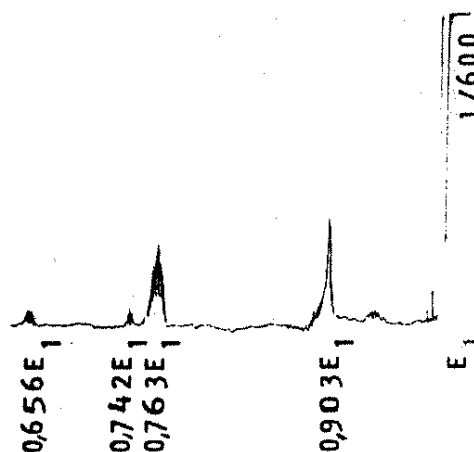
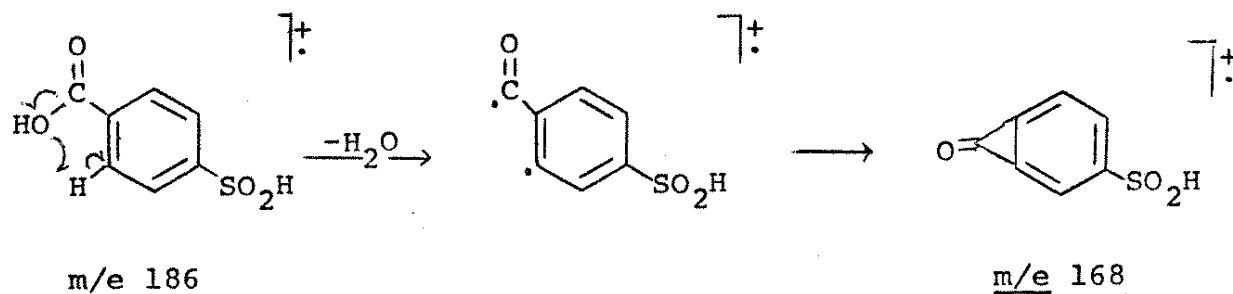
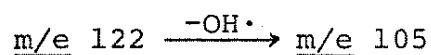


Fig. 66. Espectro de MIKE do íon $[M-30]^+$ (m/e 186) da p-carboxibenzenosulfonil-hidrazina (33).



O espectro de MIKE do íon em m/e 122 apresenta um pico em $0,861 E_1$ para a transição:



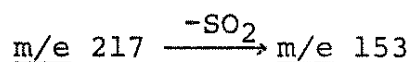
o que é consistente com a estrutura do ácido benzoico ionizado.

A baixa pressão de vapor e alta instabilidade térmica dificultou uma análise mais detalhada deste composto. O Esquema 10 representa nossa racionalização para os íons principais.

3.9. As Nitrobenzenosulfonilhidrazinas (34, 35, 36)

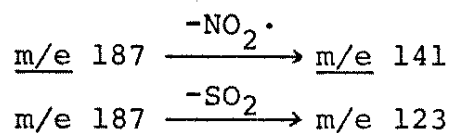
A Figura 67 mostra os espectros de massa das p-nitrobenzeno sulfonilhidrazina (34, Fig. 67 a), m-nitrobenzenosulfonilhidrazina (35, Fig. 67 b), e o-nitrobenzenosulfonilhidrazina (36, Fig. 67 c). Os espectros dos compostos 34 e 35 são quase idênticos mostrando os picos grandes: (34, 35 respectivamente) $|M-64|^+$, m/e 153 (22%, 25%); $|M-94|^+$ m/e 123 (25%, 38%) e em m/e 77 (14%, 12%); m/e 76 (25%); (40%); m/e 75 (15%, 14%); m/e 50 (23%, 25%) e m/e 31 (100%, 100%). Os íons moleculares são muito pequenos (~1%) em ambos os espectros. O espectro do isômero em orto (36) é diferente mostrando os fragmentos: $|M-30|^+$ (m/e 187, 13%), $|M-93|^+$ m/e 124, 81%), $|M-94|^+$ (m/e 123, 31%) e os picos em m/e 94 (17%), m/e 93 (26%), m/e 78 (45%), m/e 77 (100%), m/e 76 (71%), m/e 75 (19%), m/e 74 (19%), m/e 65 (61%), m/e 64 (20%), m/e 63 (24%), m/e 52 (66%), m/e 51 (81%), m/e 50 (84%), m/e 49 (79%), m/e 39 (24%) e m/e 31 (97%). O íon molecular só tem intensidade relativa de 0,1%.

Os íons moleculares dos compostos 34 e 35 sofrem a transição:



mostrada pelo pico em 0,705 E_1 nos seus espectros de MIKE (Fig. 68). Isto significa que o íon em m/e 153 é realmente um produto de fragmentação por impacto de elétrons e não por decomposição térmica.

Os espectros dos íons $|M-30|^+$ dos compostos 34 e 35 (Fig. 69 a e b) mostram diferenças qualitativas notáveis. O íon do composto 34 apresenta picos em 0,754 E_1 e 0,656 E_1 correspondendo a:



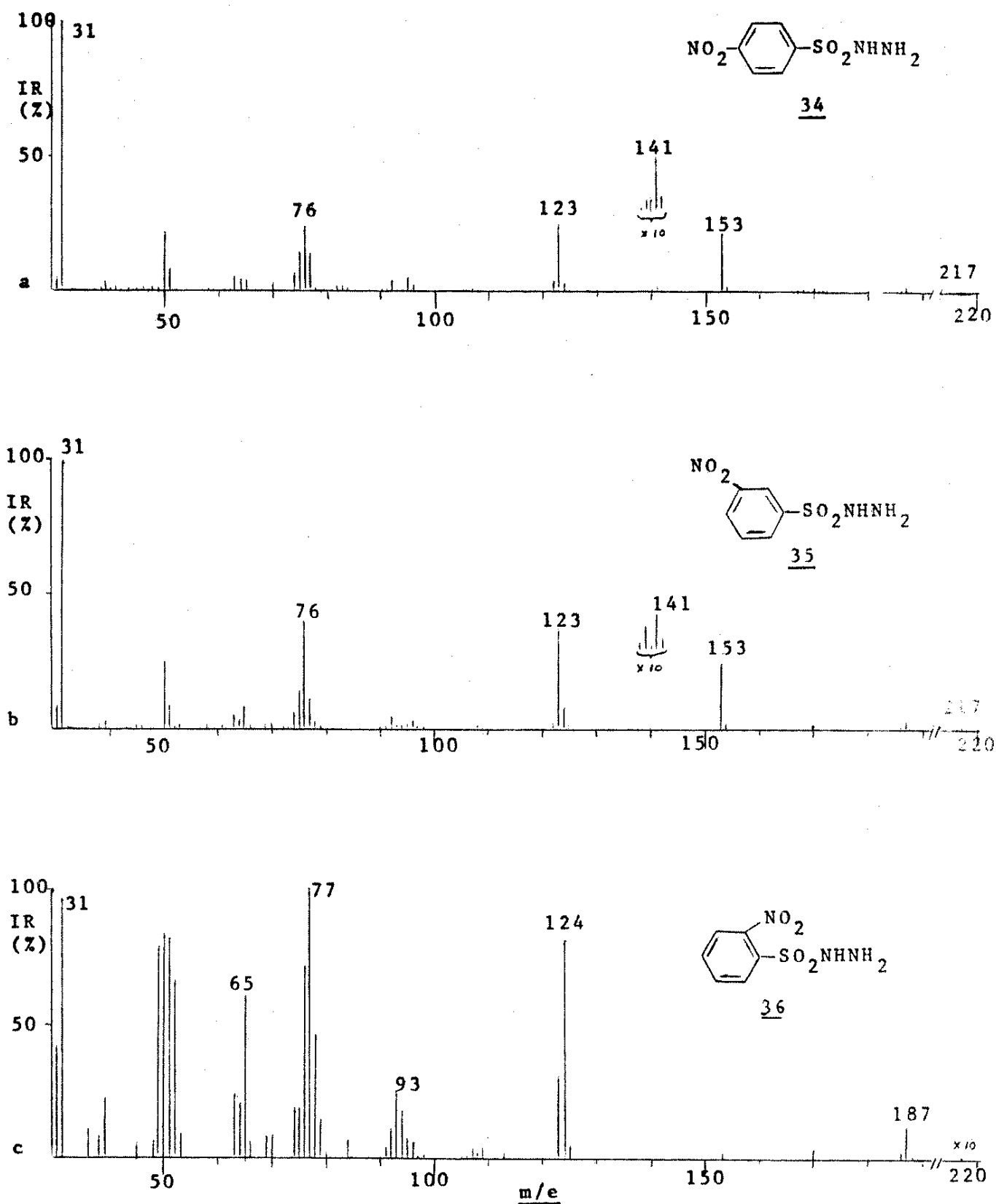


Fig. 67. Espectros de massa de: (a) p-nitrobenzenosulfonilhidrazina (34); (b) m-nitrobenzenosulfonilhidrazina (35); (c) o-nitrobenzenosulfonilhidrazina (36).

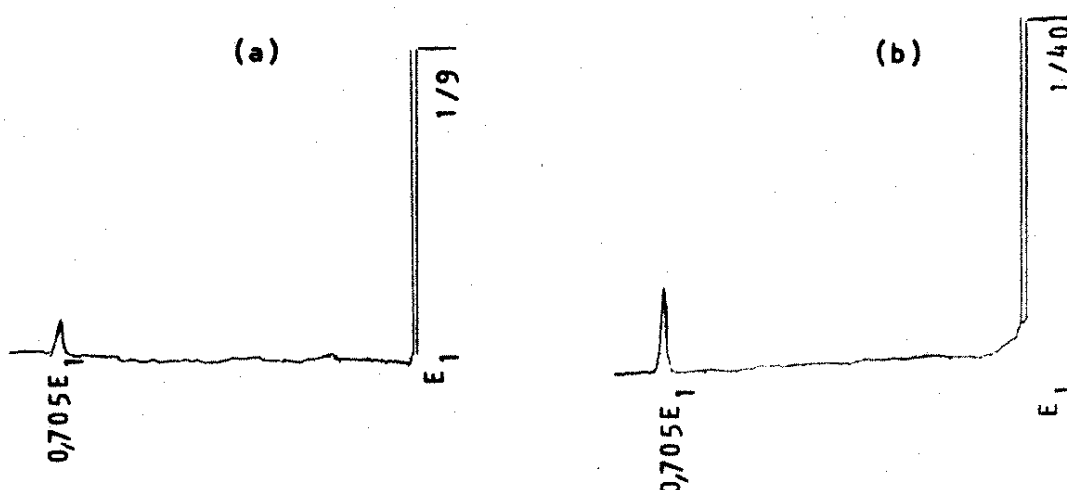
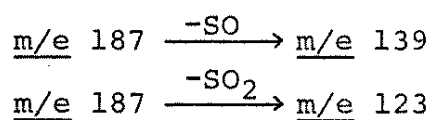


Fig. 68. Espectros de MIKE dos íons M^+ (m/e 217) de: (a) p-nitrobenzenosulfonilhidrazina (34); (b) m-nitrobenzenosulfonilhidrazina (35).

Por outro lado, o íon do composto 35 contém picos em $0,743 E_1$ e $0,658 E_1$ para as transições:



Apesar dos espectros de massa dos dois compostos serem muito parecidos, podemos ver uma diferença na fragmentação de um dos íons. Realmente, na região entre m/e 138 e m/e 142, há uma diferença nos espectros, mas os íons envolvidos são muito pequenos e facilmente ignorados. É difícil analisar o motivo para a diferença em comportamento pois, apesar de não termos um pico metaestável para a transição m/e 187 $\rightarrow$ m/e 141 no íon do composto 35, a presença de um fragmento em m/e 141 no espectro de massa indica que esta transição provavelmente ocorre. Talvez, a ausência de um pico metaestável está indicando que a velocidade da perda de NO_2 é muito maior do que a perda de SO de tal maneira que a clivagem ocorre principalmente na "fonte de íons". A perda de SO no composto 35

e não no composto 34 pode ser uma indicação do envolvimento da posição orto ao grupo sulfonila como mostrado:

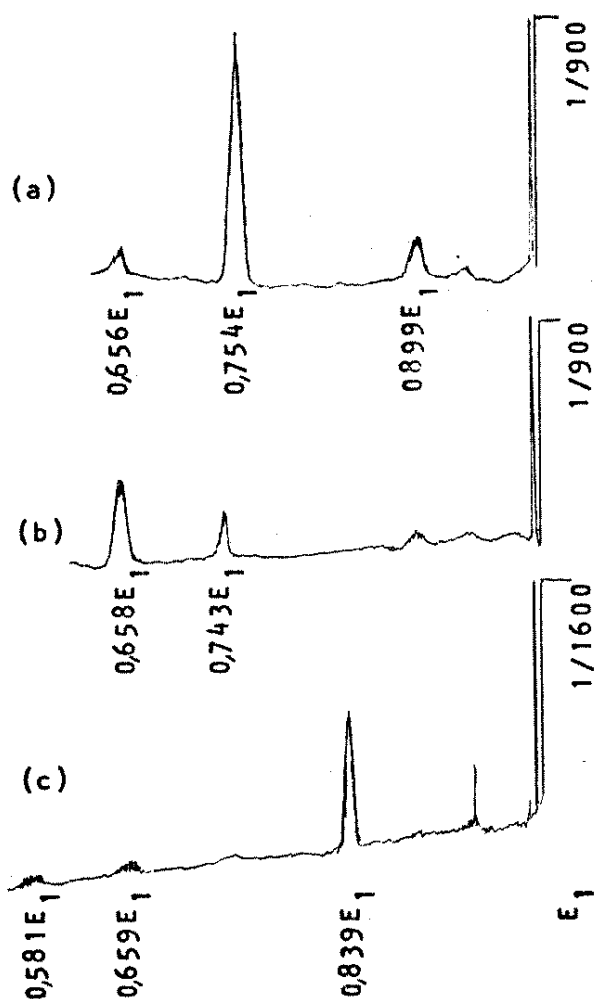
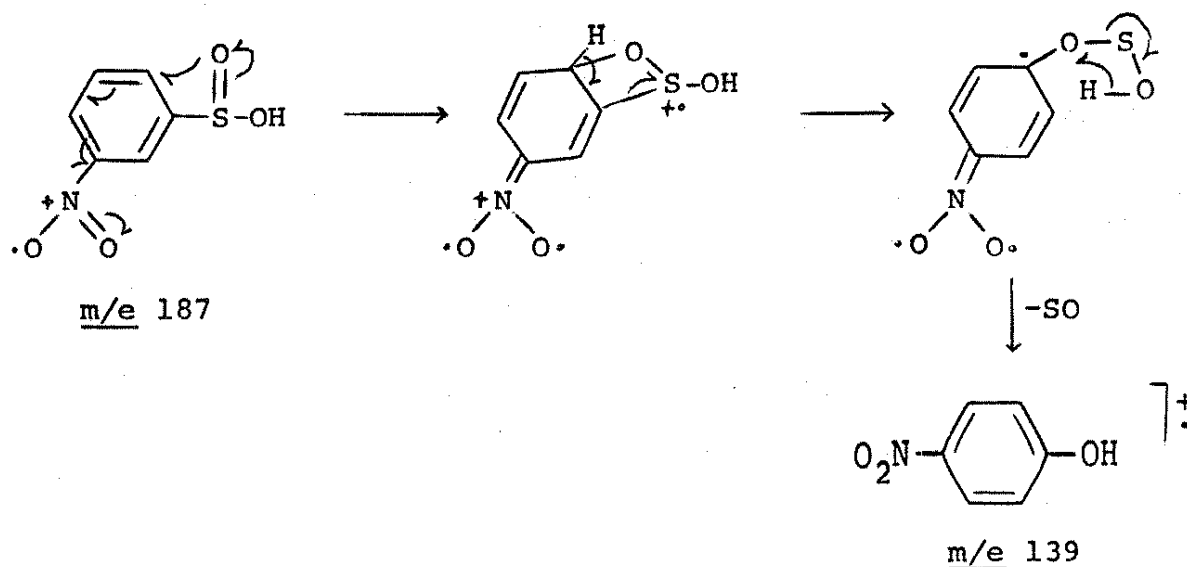
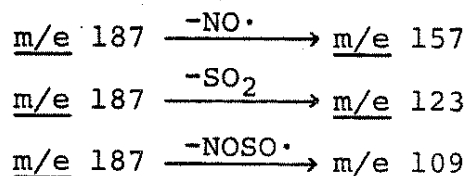
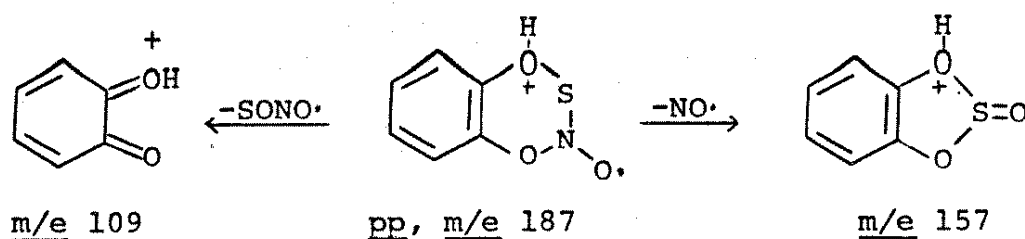


Fig. 69. Espectros de MIKE dos íons $|\text{M}-30|^+$ ($\text{m/e } 187$) de: (a) p-nitro (34); (b) m-nitro (35); (c) o-nitrobenzeno-sulfonilhidrazina (36).

O íon $|M-30|^+$ do composto 36 (Fig. 69 c) apresenta um pico grande em $0,839 E_1$ e dois picos muito pequenos em $0,659 E_1$ e $0,581 E_1$ correspondendo a:

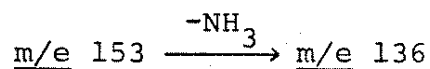


As perdas de $NO\cdot$ e $NOSO\cdot$ são consistentes com uma estrutura como pp:

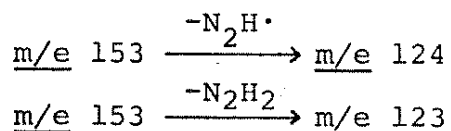


Novamente vimos um exemplo da sensibilidade de MIKES a diferenças estruturais, uma sensibilidade que não é sempre observada no espectro de massa.

Os espectros de MIKE dos íons $NO_2C_6H_4N_2H_3^+$ $\underline{m/e} \ 153$ (Fig. 70) formados pela perda de SO_2 dos íons moleculares dos compostos 34 e 35 mostram um pico em $0,889 E_1$ para a transição:



e dois picos superpostos em $0,810 E_1$ e $0,804 E_1$ para as transições:



Decidimos olhar o espectro de MIKE do íon molecular da p-nitrobenzenohidrazina (37 Fig. 71) para compará-lo com o espectro

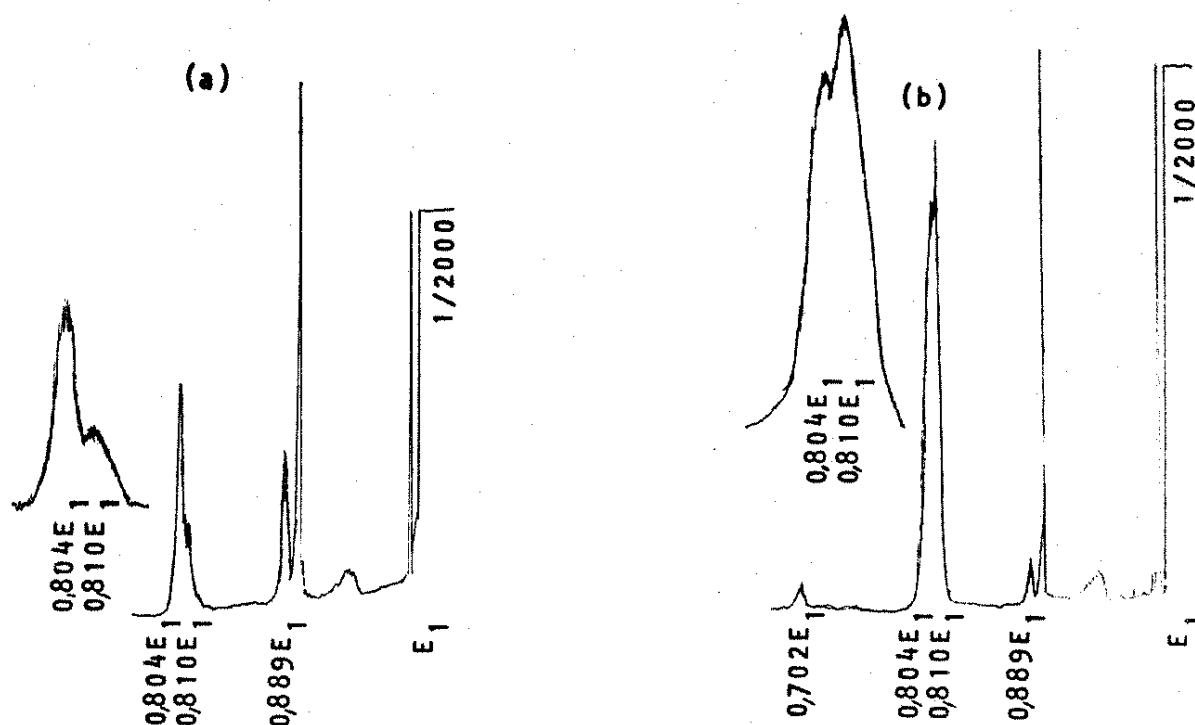


Fig. 70. Espectros de MIKE do íon em m/e 153 de: (a) p-nitro (34); (b) m-nitrobenzenosulfonilhidrazina (35).

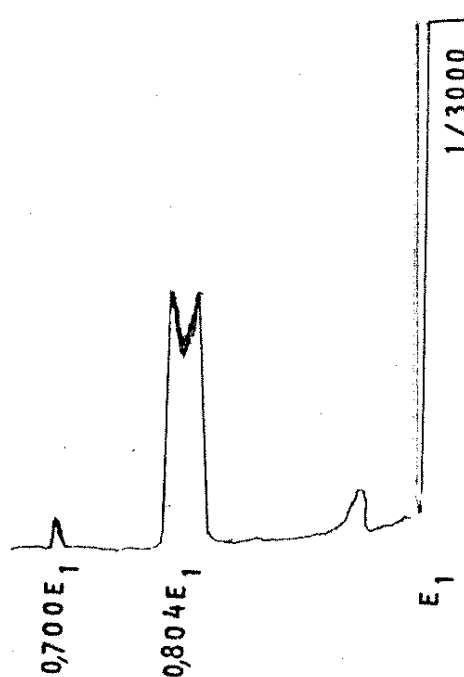
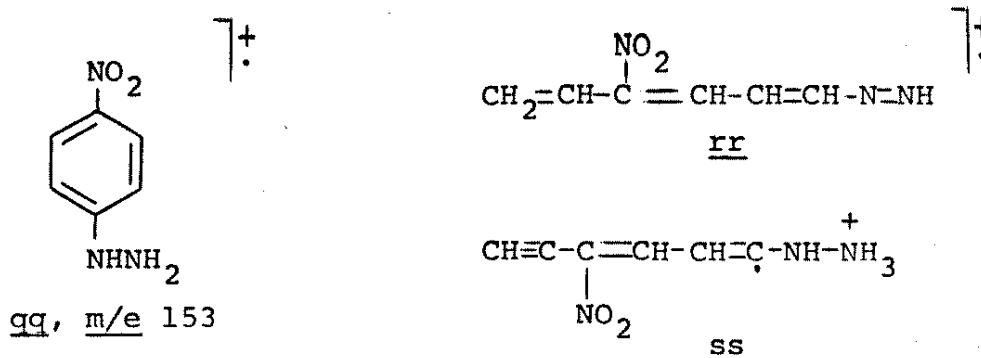


Fig. 71. Espectro de MIKE do íon M^+ (m/e 153) da p-nitrobenzenohidrazina (37).

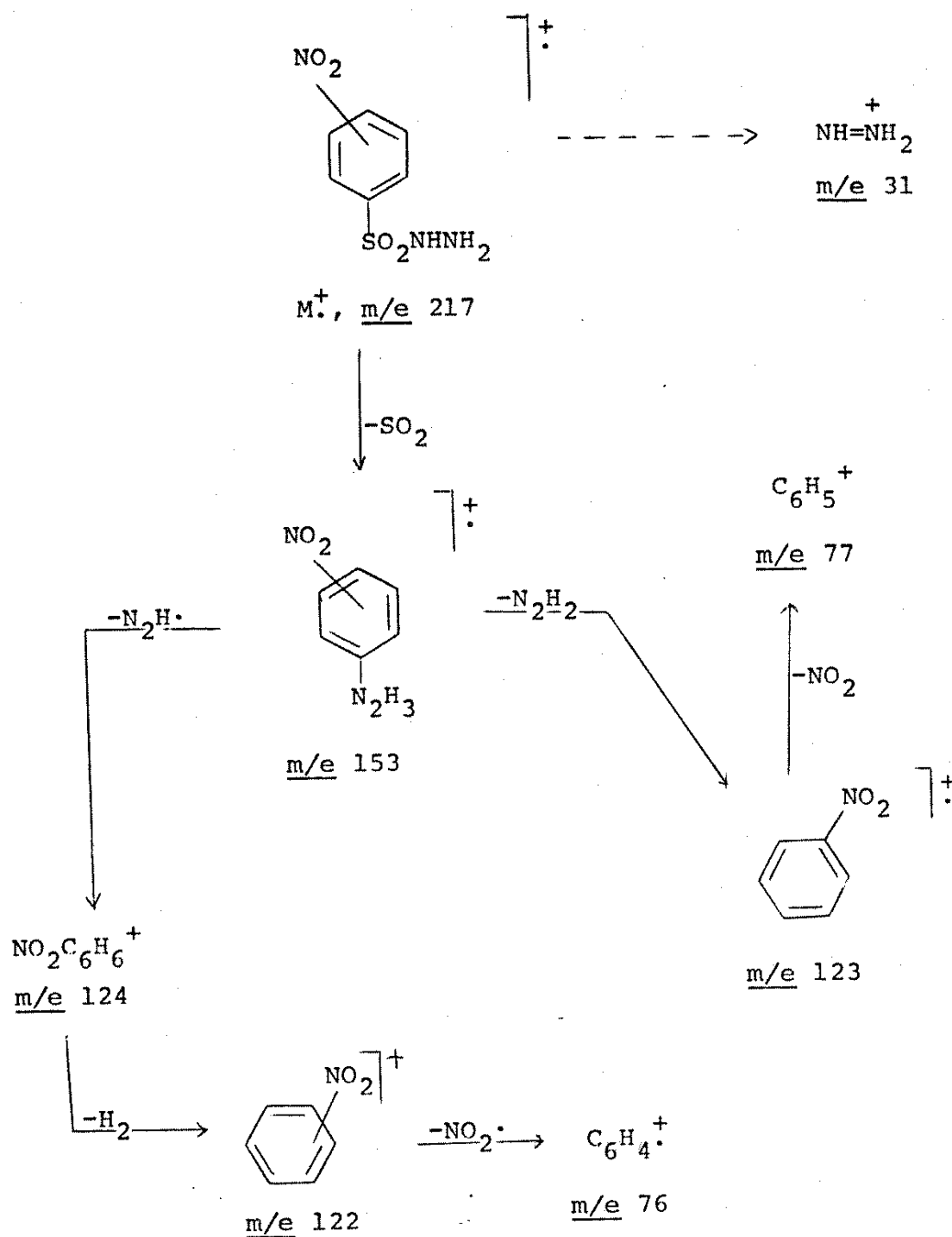
do íon em m/e 153 do composto 34. O espectro é diferente contendo um pico largo em $0,804 E_1$ para a perda de N_2H_2 e um pico em $0,700 E_1$ para a perda de NO_2 , significando que as duas estruturas são diferentes. Supondo a estrutura qq para o íon molecular do composto 37, podemos dizer que a estrutura do íon em m/e 153 da sulfonilhidrazina 34 não pode ser, pelo menos totalmente, igual. Uma possibilidade é uma estrutura acíclica como rr a partir da qual é fácil racionalizar a perda de N_2H e N_2H_2 . Por outro lado, a estrutura ss pode ser envolvida na perda de NH_3 .



A instabilidade térmica destes compostos impossibilitou mais estudo. Entretanto, podemos ver que a fragmentação dos compostos 34 e 35 é bem simples como mostra o Esquema 11. O Esquema 12 apresenta o caminho de fragmentação do composto 36, o mais instável do que todos. Foi impossível evitar a decomposição térmica completamente e por isto não é desejável analisar os picos pequenos. Mesmo assim podemos ver que este composto fragmenta numa maneira diferente do que os outros isômeros. O caminho envolvendo a perda de SO_2 é de mínima importância. Talvez o grupo nitro em orto inibe este rearranjo por impedimento espacial.

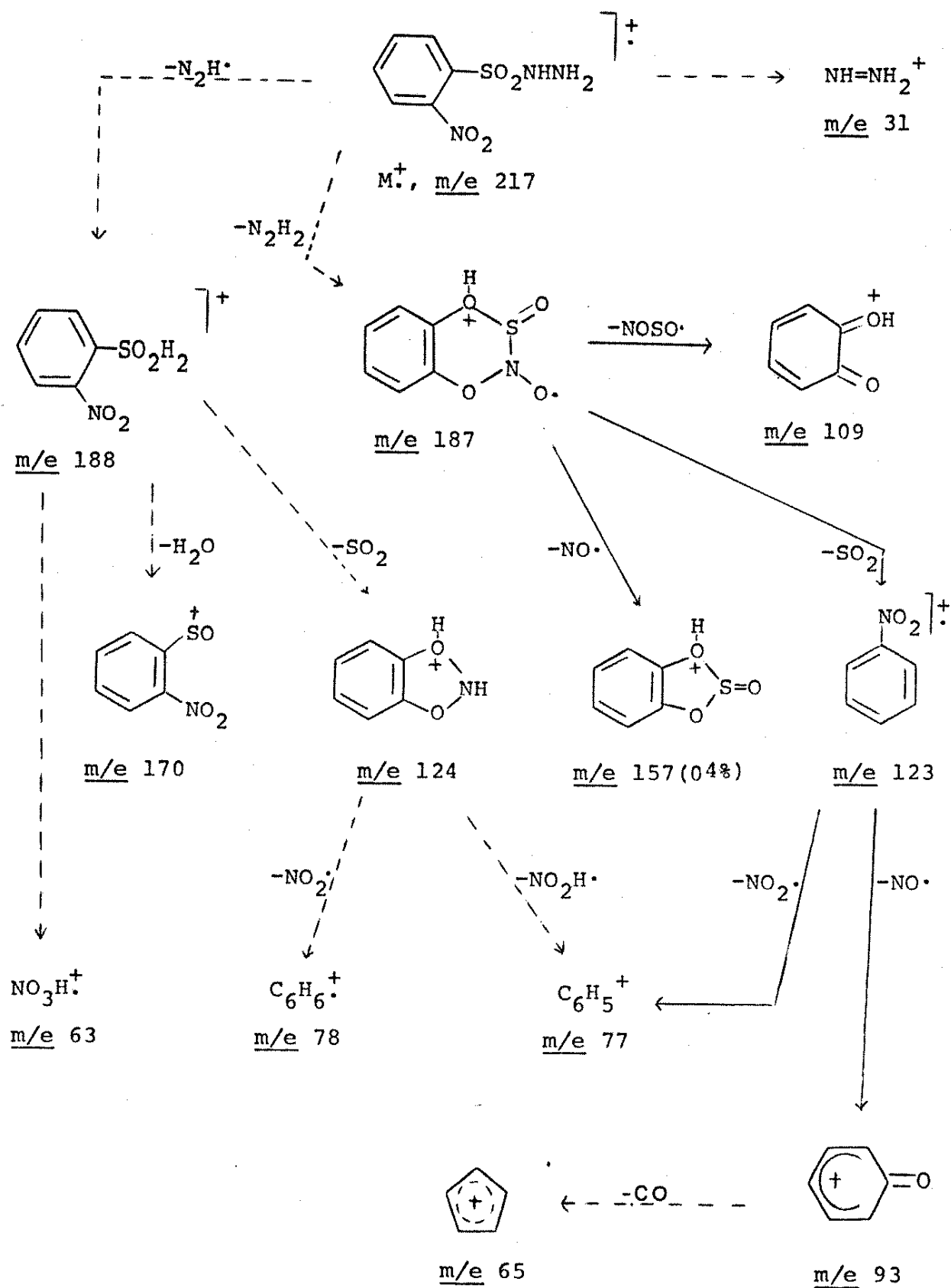
3.10. O íon $NH=NH_2^+$ (m/e 31)

Os espectros de massa de todas as benzenosulfonilhidrazinas apresentam um pico em m/e 31 devido à clivagem da ligação S-N na

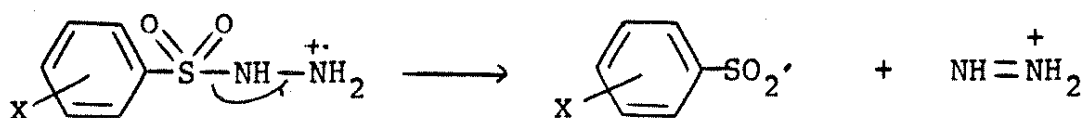
Esquema 11 $\neq$ 

$\neq$ p- e m- nitrobenzenosulfonilhidrazinas (34, 35)

Esquema 12



qual a carga positiva fica com o nitrogenio.



Entretanto, jamais observamos um pico para esta transição nos espectros de MIKE dos íons moleculares. Isto pode parecer estranho, mas na verdade, é mais comum ver íons metaestáveis para rearranjos do que para clivagens. O trabalho de Kruger, Litton, Kondrat e Corks⁴⁰ serve como uma ilustração.

Estes autores compararam os espectros de MIKE de várias cetonas a baixas pressões e a altas pressões. A baixas pressões observa-se espectros de transições unimoleculares de íons metaestáveis e esta situação é análoga àquela de nossos espectros. A alta pressão observa-se decomposições de íons estáveis que foram excitados por um gás de colisão. A Figura 72 mostra estes dois espectros para diisopropilcetona (38).

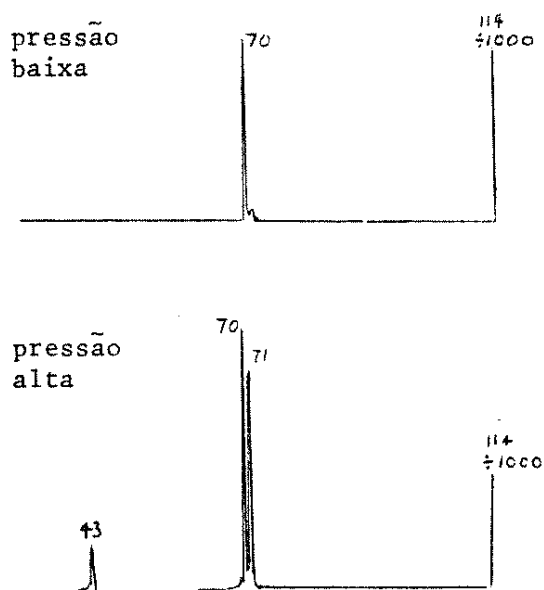
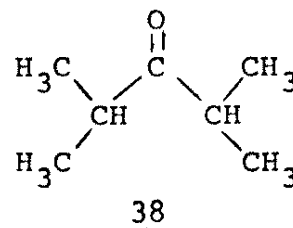
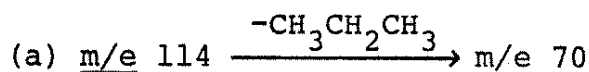


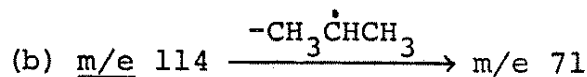
Fig. 72. O espectro de MIKE do íon molecular da diisopropilcetona (38) à baixa e à alta pressões.⁴⁰



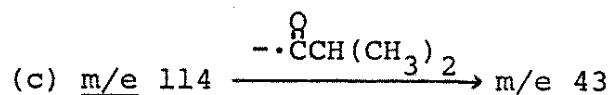
À baixa pressão o espectro de MIKE apresenta um pico grande para a transição:



e um pico muito pequeno para a transição:



Entretanto à alta pressão, isto é; na presença de um gás de colisão, o pico para a transição (b) aumenta em intensidade. Além disto, encontra-se um outro pico correspondendo a:

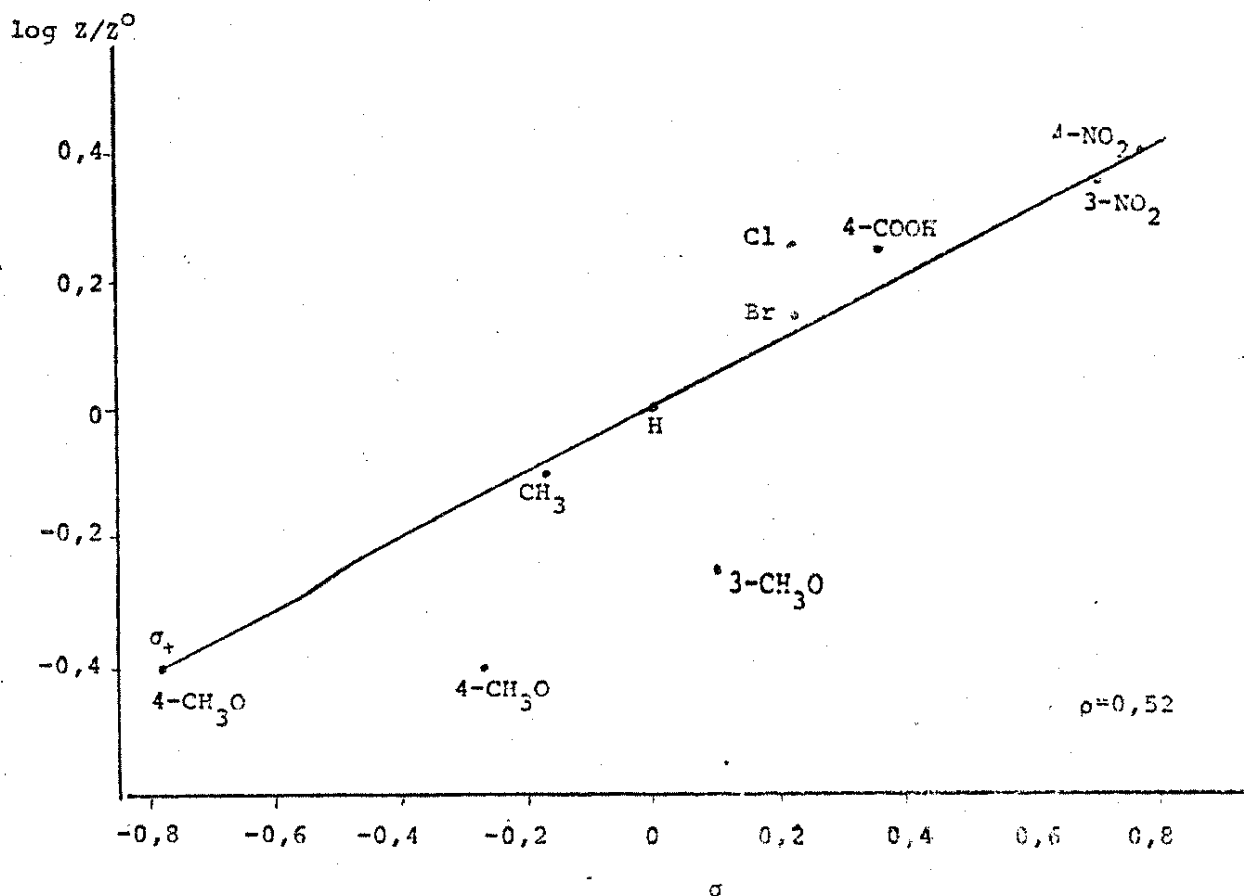


As transições (b) e (c) envolvem clivagens simples enquanto que a transição (a) envolve a eliminação de uma molécula, isto é: um rearranjo. Os autores afirmam que, em geral, os dados de MIKES dos íons moleculares das cetonas estudadas são consistentes com as seguintes generalizações:

Onde fôr possível, as fragmentações de íons metaestáveis mostram tendência de envolver a eliminação de moléculas neutras. Por outro lado, as fragmentações induzidas por colisões tem tendência de ocorrer por clivagens simples.

Isto pode explicar a ausência de um pico metaestável para a formação do íon em m/e 31.

Notamos que a altura relativa deste íon aumenta quando o anel aromático tem substituintes que retiram elétrons. A Figura 73 mostra a correlação de Hammett para o íon em m/e 31. Podemos ver uma correlação linear para valores de σ exceto nas p- e m-me-



Composto	Σa	IR do íon m/e 31	$\frac{\text{IR do íon } m/e \text{ 31}}{\Sigma a}$	$\log \frac{Z}{Z_0}$	σ^{42}	σ^{+42}
20, H	$\Sigma 5 \ 528$	78	$0,148 = Z_0$	0	0	
21, 4-CH ₃	$\Sigma 5 \ 495$	56	0,113	-0,117	-0,17	
22, 4-Br	$\Sigma 5 \ 486$	100	0,206	0,143	0,23	
28, 4-Cl	$\Sigma 5 \ 372$	100	0,269	0,259	0,23	
23, 4-OCH ₃	$\Sigma 10 \ 740$	43	0,058	-0,407	-0,27	-0,78
29, 3-OCH ₃	$\Sigma 5 \ 526$	43	0,082	-0,258	0,12	
33, 4-COOH	$\Sigma 5 \ 381$	100	0,263	0,250	0,36	
34, 4-NO ₂	$\Sigma 5 \ 264$	100	0,379	0,408	0,78	
35, 3-NO ₂	$\Sigma 5 \ 296$	100	0,338	0,359	0,71	

a A soma de todos os íons acima de a%.

Fig. 73. Correlação de Hammett do íon em m/e 31 dos espectros de massa das benzenosulfonilhidrazinas (I).

toxibenzenosulfonilhidrazinas (23, 29) mostrando que este íon realmente aumenta em intensidade a medida que o substituinte aumenta no poder de retirar elétrons. A p-metoxibenzenosulfonilhidrazina (23) correlaciona linearmente se substituimos σ^+ para σ . Isto indica que o efeito mesomérico direto de doação de elétrons é importante para diminuir a formação do íon em m/e 31. De fato, a m-metoxibenzenosulfonilhidrazina (29) age de tal maneira que o efeito de doação de elétrons por ressonância predomina sobre o efeito indutivo de retirar elétrons. Provavelmente, grupos que doam elétrons favorecem a formação de carga positiva no anel aromático ou no grupo sulfonila, isto favorece a manutenção da carga positiva nesta parte da molécula durante a fragmentação. Grupos que retiram elétrons favorecem a formação de carga positiva longe do anel aromático o qual agora tem uma deficiência de elétrons. Assim, é provável que a carga positiva fica com um dos nitrogênios favorecendo assim a formação do íon $\text{NH}=\text{NH}_2^+$.

3.11. Picos Artefatos

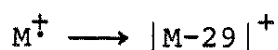
Consideramos como picos artefatos todos os picos com formas que não podem ser distintos das formas dos picos metaestáveis normais mas que não correspondem a transições que ocorrem na 2-LC. Não serão discutidos os picos agudos correspondentes às transições na 1-LC (tipo C). Os picos agudos que aparecem próximos a E_1 (tipo E) provavelmente são devido aos íons com energia cinética menor do que o valor xeV e também não serão discutidos, pois são facilmente diferenciados dos picos de transições metaestáveis da 2-LC.

A Tabela I mostra os dados para os principais picos artefatos destes compostos. Cada um dos compostos, com exceção da p-

Tabela I. Análise dos Picos Artefatos nos Espectros de MIKE dos Compostos $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$ (I).

X	Picos artefatos nos espectros dos íons:										E_1 para as transições: $M^+ \rightarrow M-29 ^+ \quad M^+ \rightarrow M-30 ^+$
	$ M-29 ^+$ m/e E_1 (perda)	$ M-30 ^+$ m/e E_1 (perda)	$ M-31 ^+$ m/e E_1 (perda)	$ M-47 ^+$ m/e E_1 (perda)							
<u>20</u> , H	143 0,826	142 0,827 0,872 (H_2O)	141 0,826 0,871 (H_2O)	125 0,829							0,832
<u>21</u> , 4- CH_3	157 0,844	156 0,844 0,883 (H_2O)	155 0,844 0,884 (H_2O)	139 0,844							0,844
<u>22</u> , 4-Br	223 0,887	222 0,887 0,922 (H_2O)	219 0,888 0,923 (H_2O) 0,641 ($79Br$)	203 0,883							0,885
<u>28</u> , 4-Cl	177 0,856	176 0,856 0,894 (H_2O)	175 0,855 0,896 (H_2O)	159 0,857							0,859
<u>23</u> , 4- OCH_3	173 0,852	172 0,852	171 0,853 0,897 (H_2O)	155 0,853							0,857
<u>29</u> , 3- OCH_3	173 0,854	172 0,856	171 0,855 0,722 (SO)	155 0,855							0,856
<u>30</u> , 2- OCH_3	173 0,848	172 0,849 0,896 (H_2O)	171 0,849 0,896 (OH) 0,890 (H_2O)	155 0,850							0,857
<u>31</u> , 2,4,6-tri- CH_3	185 0,861	184 0,861	183 0,861	167 0,862							0,865
<u>32</u> , 4- CH_3CONH		199 0,868									0,870

carboxi (33), p-nitro (34), m-nitro (35) e o-nitrobenzenosulfonil hidrazina (36), mostram um pico artefato nos íons $|M-29|^+$, $|M-30|^+$, $|M-31|^+$ e $|M-47|^+$ com valores de E constante (tipo A). Notamos que estes valores são muito próximos ou iguais aos valores de E para as transições:



Achamos significativa a ausência destes picos justamente nos compostos nos quais estes caminhos diminuem em importância. Por isto, decidimos que estes picos são devido à fragmentação do íon molecular como mostrada em alguma parte do espectrômetro de massa além da 1-LC e a 2-LC. A Figura 74 mostra um espectro no qual fixamos o potencial do setor elétrico em $0,832 E_1$ para $M_1 = 172$ no composto 20, isto é, no valor do pico metaestável da 2-LC. Diminuimos então manualmente o campo magnético deixando íons com a relação massa sobre carga menores passarem. Notamos um patamar entre o pico metaestável da 2-LC e o pico metaestável da 1-LC. Isto é consistente com produtos formados no setor magnético.⁴¹ Nos espectros de MIKE comuns, este pico artefato aparece pois, quando passamos pelo valor $0,83 E_1$, atravessamos este patamar.

Uma vez resolvido o problema acima, foi fácil imaginar o motivo para os picos artefatos nos íons $|M-30|^+$ e $|M-31|^+$ envolvendo perdas não verdadeiras de H_2O , $\cdot OH$, etc., (tipo B). Provavelmente, estes picos são devidos a íons produtos formados na região de aceleração. Supondo que o íon molecular se fragmenta nesta região formando o íon $|M-29|^+$, este íon é diferente do íon $|M-29|^+$ formado na "fonte" pois ele não recebe a voltagem de aceleração total mas só uma fração dela. Por isto, este íon tem uma fração

da energia cinética do íon $|M-29|^+$ formado na fonte. Portanto, ele atravessa o setor magnético com uma massa aparente menor do que seu valor verdadeiro. Aachamos então, que os espectros dos íons $|M-30|^+$ e/ou $|M-31|^+$ contêm na verdade não só os espectros destes íons mas também os espectros dos íons $|M-29|^+$ e/ou $|M-30|^+$ com energia cinética inicial menor.

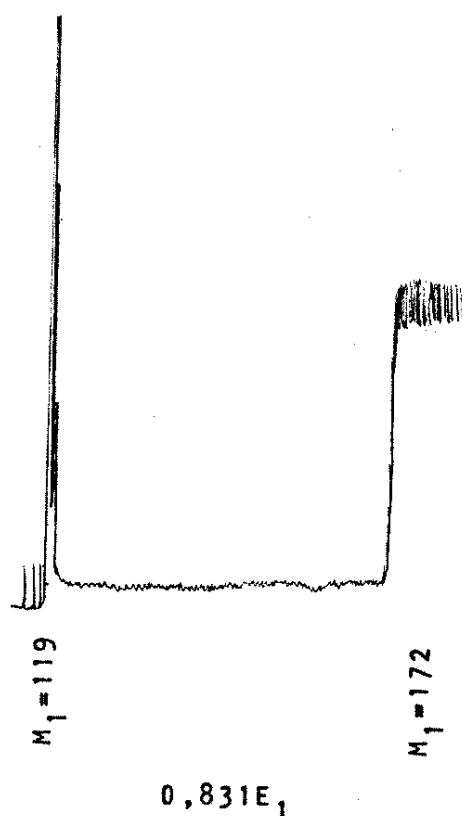


Fig. 74. Espectro variando M_1 entre 172 e 115 na benzenosulfonilhidrazina mantendo E fixo em $0,832 E_1$.

3.12. Conclusões

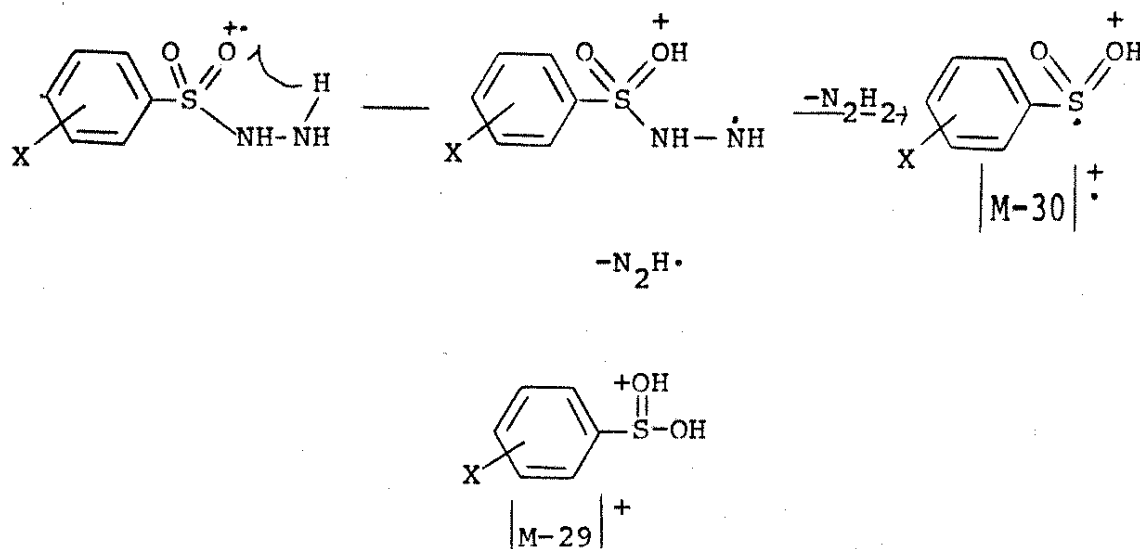
A Tabela II reúne as intensidades relativas dos espectros de massa das benzenosulfonilhidrazinas estudadas. Íons que perderam $N_2H\cdot$ e N_2H_2 são os principais fragmentos nos espectros de massa dos compostos 20, 21, 22, 23, 28, 29, 30 e 31. Os espectros de MIKE destes compostos mostram que os íons moleculares perdem 29 (N_2H) unidades de massa ou 29 (N_2H) e 30 (N_2H_2) unidades de massa. Não foi verificada perda de 31 (N_2H_3) unidades de massa

Tabela II. Espectros de Massa das Benzenosulfonilhidrazinas I ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$).^a

X	N ⁺	N-29 ⁺	N-30 ⁺	N-31 ⁺	N-47 ⁺	N-64 ⁺	N-78 ⁺	N-79 ⁺	M-93 ⁺	N-94 ⁺	N-95 ⁺	m/e	31	Outros Ions acima de 102
20, H	172(29)	143(78)	142(18)	141(3)	125(16)	108(1)	94(9)	93(3)	79(30)	78(83)	77(100)	(77)	51(47)	
21, 4-CH ₃	186(22)	157(58)	156(28)	155(7)	139(19)	122(0,6)	108(7)	107(10)	93(13)	92(58)	91(100)	(56)	107(10), 77(15), 65(36), 39(16)	
22, 4-Br	250(10)	221(22)	220(8)	219(2)	203(10)	186(0,3)	172(6)	171(3)	157(33)	156(23)	155(32)	(100)	141(11), 77(33), 76(38), 75(50), 74(14)	
28, 4-Cl	206(11)	177(22)	176(6)	175(3)	159(13)	142(0,5)	128(6)	127(3)	113(16)	112(40)	111(35)	(100)	77(15), 75(37)	
23, 4-OCH ₃	202(27)	173(24)	172(100)	171(36)	155(67)	138(0,7)	124(10)	123(78)	109(9)	108(57)	107(42)	(43)	92(69), 77(75), 64(39), 63(30), 51(11), 50(13)	
29, 3-OCH ₃	202(25)	173(18)	172(100)	171(2)	155(5)	-	124(67)	123(0,6)	109(4)	108(20)	107(38)	(43)	96(11), 92(47), 78(13), 77(56), 76(10), 65(10), 64(24), 63(15), 36(15)	
30, 2-OCH ₃	202(28)	173(8)	172(71)	171(2)	155(72)	138(2)	124(42)	123(5)	109(11)	108(46)	107(32)	(46)	125(22), 97(14), 92(46), 79(36), 78(51), 77(100), 65(20), 64(22), 63(17), 51(24)	
31, 2,4,6-tri CH ₃	214(12)	185(17)	184(20)	183(2)	167(3)	150(0,4)	136(9)	135(17)	121(14)	120(84)	119(100)	(40)	117(15), 115(13), 105(31), 104(12), 103(17), 91(56), 79(13), 78(12), 77(30), 65(13), 41(24), 39(15), 36(14), 32(15)	
32, 4-CH ₃ CONH	229(21)	200(10)	199(72)	198(24)	182(2)	-	151(2)	150(2)	136(6)	135(67)	134(31)	(38)	157(57), 140(72), 108(52), 93(34), 92(38), 91(11), 65(52), 64(13), 63(15), 43(100)	
33, 4-COOH	216(3)	187(5)	186(20)	185(2)	169(7)	152(14)	138(6)	137(2)	123(6)	122(55)	121(16)	(100)	105(17), 78(15), 77(13), 76(12), 65(36), 51(13), 50(14)	
34, 4-NO ₂	217(1)	188(1)	187(2)	186(1)	170(1)	153(22)	139(0,6)	138(0,2)	124(3)	123(25)	122(4)	(100)	77(14), 76(25), 75(15), 50(23)	
35, 3-NO ₂	217(1)	188(0,6)	187(2)	186(0,8)	170(2)	153(25)	139(0,7)	138(0,2)	124(8)	123(38)	122(3)	(100)	77(12), 76(40), 75(14), 50(25)	
36, 2-NO ₂	217(0,1)	188(1)	187(13)	186(3)	170(4)	153(2)	139(0,3)	138(0,5)	124(81)	123(31)	122(0,4)	(97)	94(17), 93(26), 92(11), 79(13), 78(45), 77(100), 76(71), 75(19), 74(19), 65(61), 64(20), 63(24), 52(66), 51(81), 50(84), 49(79), 39(34), 36(12), 30(42)	

^a m/e (Z).

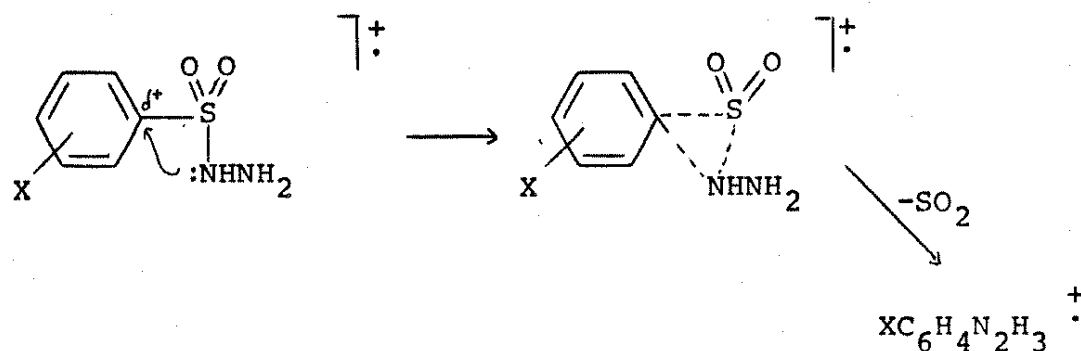
por MIKES em nenhum caso, o que seria necessário para uma clivagem simples N-S. Esta clivagem deve acontecer para formar o íon com m/e 31, mas aparentemente o íon $|M-31|^+$ não é formado desta maneira. A formação dos íons $|M-29|^+$ e $|M-30|^+$ envolve um rearranjo do íon molecular com transferência de dois hidrogenios e um hidrogenio respectivamente:



Alem dos fragmentos normais, o composto 32 mostra fragmentação competitiva do substituinte.

No composto 33, o íon molecular sofre perda de $N_2H\cdot$, N_2H_2 e SO_2 competitivamente enquanto que nos compostos 34 e 35 a fragmentação principal é via perda de SO_2 . No composto 36, a perda de SO_2 não é relevante. Talvez, o grupo nitro na posição orto ofereça impedimento espacial ao rearranjo necessário.

Com estes dados podemos ver que o caminho envolvendo a saída de SO_2 é favorecido nos compostos com substituintes no anel que atraem elétrons. Talvez, o rearranjo possa ser visualizado como um ataque nucleofílico de um dos nitrogenios ao anel com perda subsequente de SO_2 como segue:



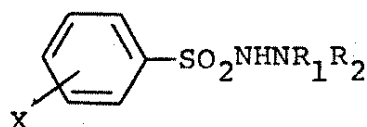
Tambem, constatamos que a clivagem simples formando o íon com m/e 31 assume mais importância nos compostos com grupos que atraem elétrons.

Com estes dados, elaboramos um esquema de fragmentação geral (Esquema 13) no qual as linhas sólidas representam etapas verificadas por íons metaestáveis em pelo menos um caso. O caminho A é importante na maioria dos compostos estudados enquanto que o caminho B assume importância quando o anel aromático contém um grupo retirador de elétrons. O caminho C é importante em todos os compostos estudados.

CAPÍTULO 4

Interpretação dos Espectros de Massa das Benzenosulfonil-
hidrazinas N-Substituídas ($\text{ArSO}_2\text{NHNHR}_1\text{R}_2$)

Tendo em vista nossos resultados com as benzenosulfonilhi - drazinas discutidas no Capítulo 3, achamos interessante ver se substituições no outro lado da molécula, isto é; no nitrogênio, mudam significativamente a fragmentação. Assim decidimos preparar e estudar compostos do tipo:



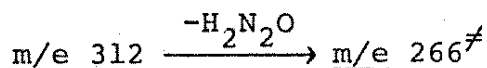
II

$\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$

4.1. 1,2-Bis-(benzenosulfonil)hidrazinas (39, 40, 41)

O espectro de massa da 1,2-bis-(benzenosulfonil) hidrazina (39, Fig. 75) mostra picos principais em m/e 171 (22%), m/e 143 (52%), m/e 142 (25%), m/e 141 (79%), m/e 125 (35%), m/e 79 (12%), m/e 78 (29%), m/e 77 (100%) e m/e 51 (33%). O íon molecular tem baixa intensidade (m/e 312, 2%) assim também como os íons em m/e 97 (5%), m/e 94 (7%), m/e 91 (4%), m/e 65 (5%) e m/e 50 (7%).

O íon em m/e 171 corresponde a $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}^+$, provavelmente formado pela clivagem simples de uma ligação S-N do íon molecular. Entretanto, o espectro de MIKE do íon molecular (m/e 312, Fig. 76) não mostra um pico para esta transição mas somente um pico muito pequeno em $0,854 E_1$ e um pico medio em $0,459 E_1$ correspondendo a:



[#] IR de m/e 266 é 0,1% do pico base.

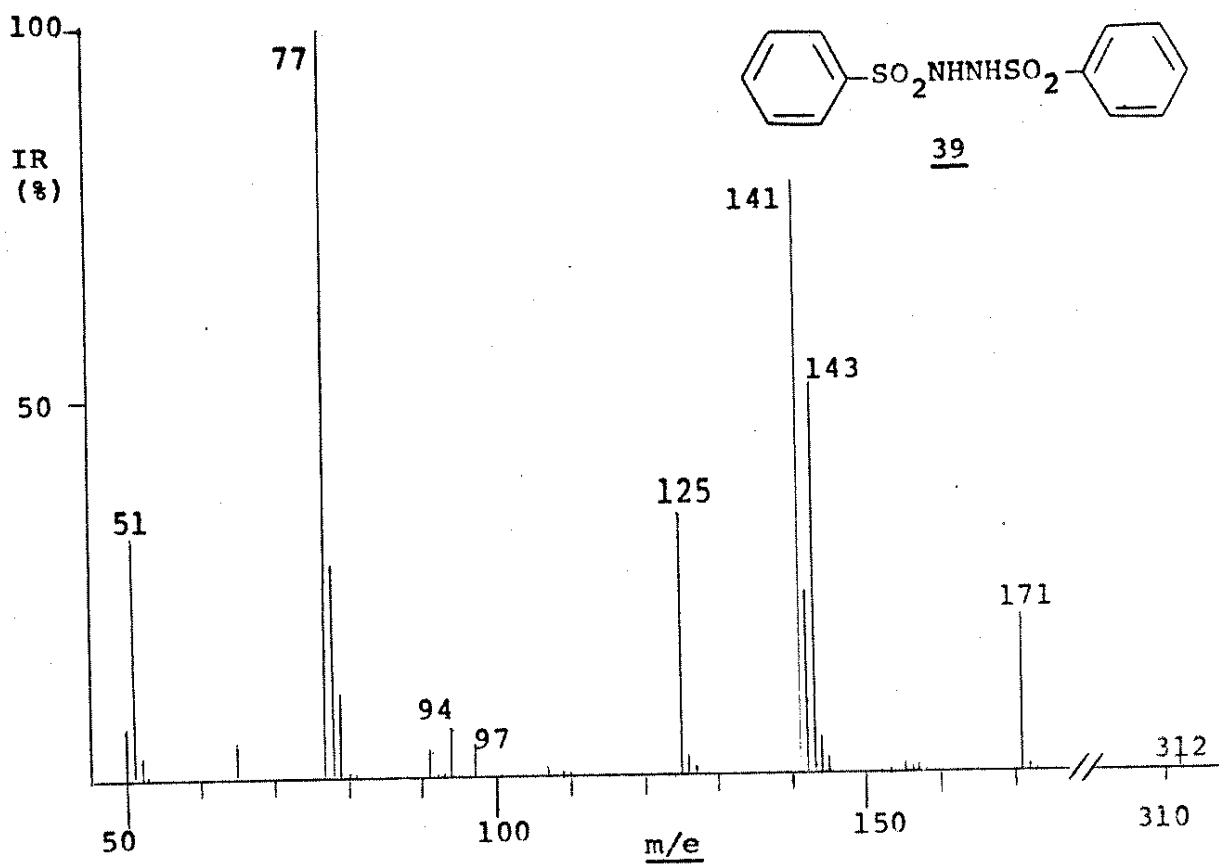


Fig. 75. Espectro de massa da 1,2-bis-(benzenosulfonil) hidrazina (39), 70 eV.

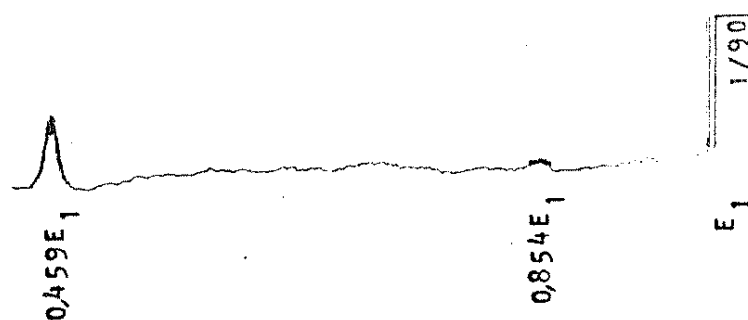
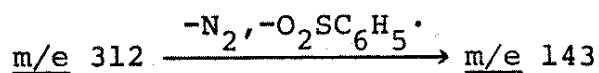
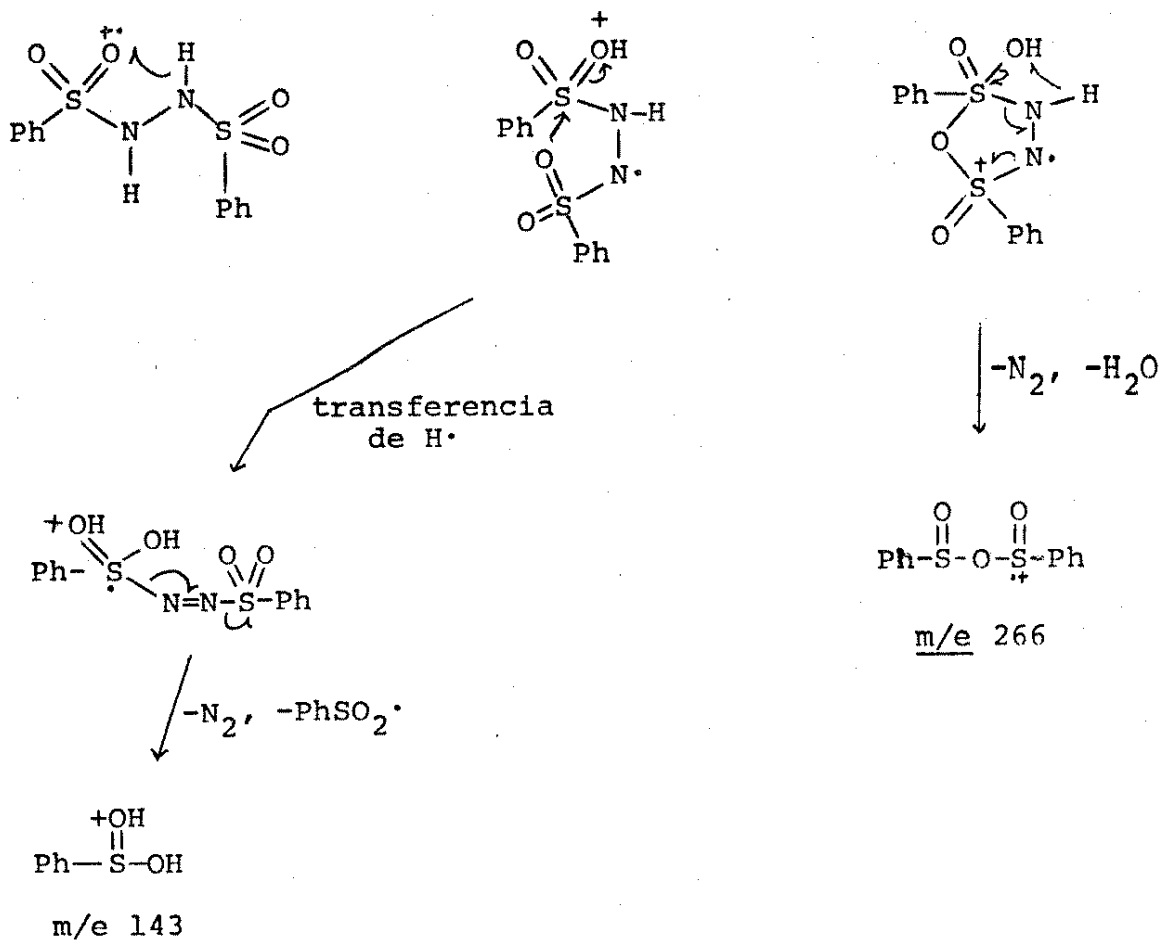


Fig. 76. Espectro de MIKE do íon M^+ da 1,2-bis-(benzenosulfonil) hidrazina (39).

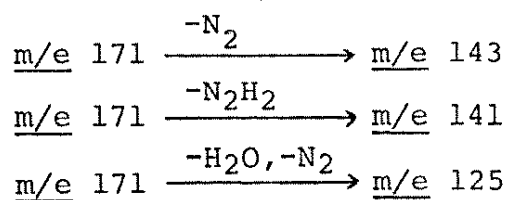


Talvez, a formação dos íons em m/e 266 e em m/e 143 possa ser imaginada da seguinte maneira:



Desta maneira, a formação do íon em m/e 143 envolve um rearranjo com a transferência de dois átomos de hidrogenio seguida pela perda de N_2 e $C_6H_5SO_2\cdot$.

O íon em m/e 171 ($C_6H_5SO_2NHNH^+$, Fig. 77) contem picos no MIKES em 0,838 E_1 , 0,826 E_1 e 0,733 E_1 para as transições:



A perda de H_2O e N_2 numa etapa pode ser a partir de uma estrutura

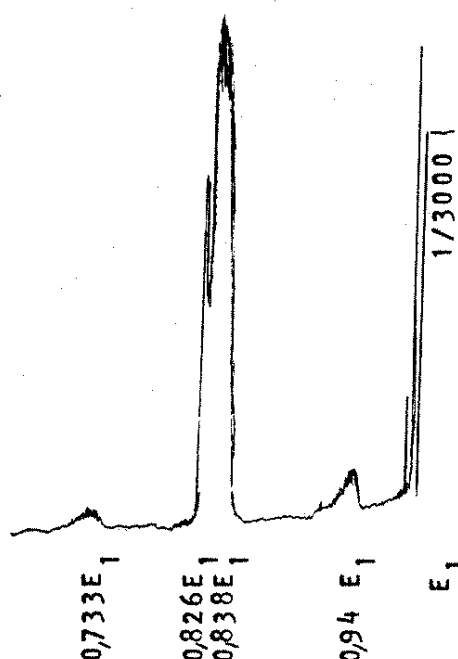
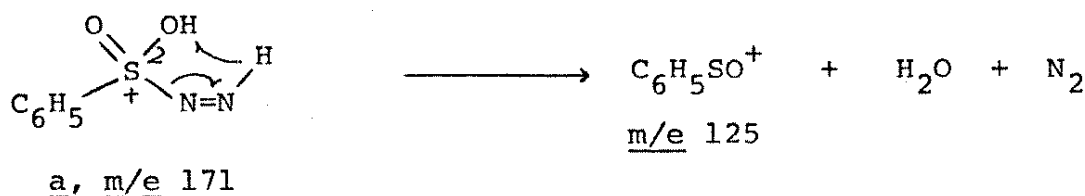


Fig. 77. Espectro de MIKE do íon em m/e 171 da 1,2-bis-(benzenosulfonil)hidrazina (39).

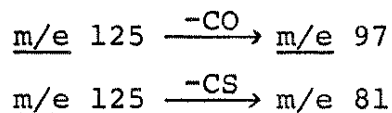
como a:



A formação do íon em m/e 143 pela perda de N_2 envolve a transferência de dois átomos de hidrogênio para o grupo sulfonila, análogo à perda de $\cdot\text{N}_2\text{H}$ da benzenosulfonilhidrazina (20). De fato, como mostra o espectro de MIKE (Fig. 78 a), a fragmentação deste pico é igual a fragmentação do pico em m/e 143 do composto 20. Assim, verificamos picos em $0,875 E_1$ e $0,553 E_1$ para as perdas de H_2O formando o íon em m/e 125 e de SO_2 formando o íon em m/e 79.

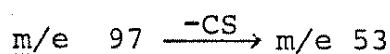
Os íons em m/e 142, 141 e 125 também apresentam espectros de MIKE iguais aos picos correspondentes do composto 20. Assim,

os íons em m/e 142 (Fig. 78 b) e em m/e 141 (Fig. 78 c) mostram um pico para a saída de SO₂ formando os íons em m/e 78 e 77 respectivamente enquanto que o íon em m/e 125 (C₆H₅SO⁺, Fig. 78 d) a apresenta picos em 0,776 E₁ e 0,649 E₁ para:



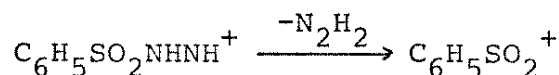
e um pico muito pequeno em 0,619 E₁ para a saída de SO formando o íon em m/e 77.

O fato dos espectros de MIKE serem iguais é uma boa indicação de que as estruturas são iguais. Por isto, acreditamos que os íons em m/e 143, 142, 141 e 125 dos compostos 39 e 20 são iguais assim também como o íon em m/e 97 que mostra um pico em 0,547 para a transição:

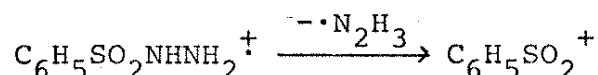


e o íon em m/e 94 que mostra um pico largo que pode ser para as saídas de CO e •CHO formando os íons em m/e 66 e 65 respectivamente.

Uma diferença nos espectros de massa dos compostos 39 e 20 é que o composto 39 apresenta um pico grande para o íon C₆H₅SO₂⁺ mostrando que a transição:



é bem mais favorável do que a transição:



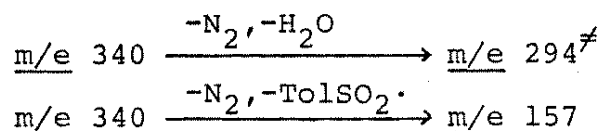
provavelmente porque a primeira envolve a saída da diimida, NH=NH, uma molécula neutra, enquanto que a segunda transição envolve a saída de um radical.



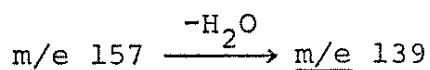
Fig. 78. Espectros de MIKE dos íons em: (a) m/e 143; (b) m/e 142; (c) m/e 141; (d) m/e 125 da 1,2-bis-(benzenosulfonil)hidrazina (39).

O espectro de massa da 1,2-bis-(p-toluenosulfonil)hidrazina (40, Fig. 79) é análogo ao espectro do composto 39 apresentando picos importantes em m/e 185 (5%), m/e 157 (52%), m/e 156 (51%), m/e 155 (67%), m/e 139 (43%), m/e 108 (10%), m/e 107 (15%), m/e 93 (8%), m/e 92 (48%), m/e 91 (100%), m/e 65 (50%), e um íon molecular em m/e 340 (3%).

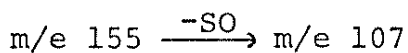
Como mostra o espectro de MIKE (Fig. 80 a), o íon molecular do composto 40 (m/e 340) se fragmenta da mesma maneira do que o íon molecular do composto 39 mostrando picos em 0,865 E_1 e 0,463 E_1 correspondendo a:



O íon em m/e 185 ($CH_3C_6H_4SO_2NHNH^+$, Fig. 80 b) mostra apenas um pico largo em 0,850 E_1 que corresponde à saída de N_2 formando o íon em m/e 157. O MIKES deste íon (m/e 157, Fig. 81 a) apresenta um pico grande em 0,887 E_1 para a transição:



e um pico em 0,594 E_1 para a saída de SO_2 como esperado para o íon $CH_3C_6H_4SO_2H_2^+$. Também notamos um pico pequeno em 0,586 E_1 para a saída de $\cdot SO_2H$ que está encoberto pelo pico em 0,594 E_1 . Os íons em m/e 156 e 155 mostram picos em 0,590 E_1 e 0,588 E_1 respectivamente para a perda de SO_2 formando os íons em m/e 92 e m/e 91 (Fig. 81 b e 81 c). O último (m/e 155) também mostra um pico muito pequeno em 0,692 E_1 para a transição:



[#] IR de m/e 294 é 0,1% do pico base.

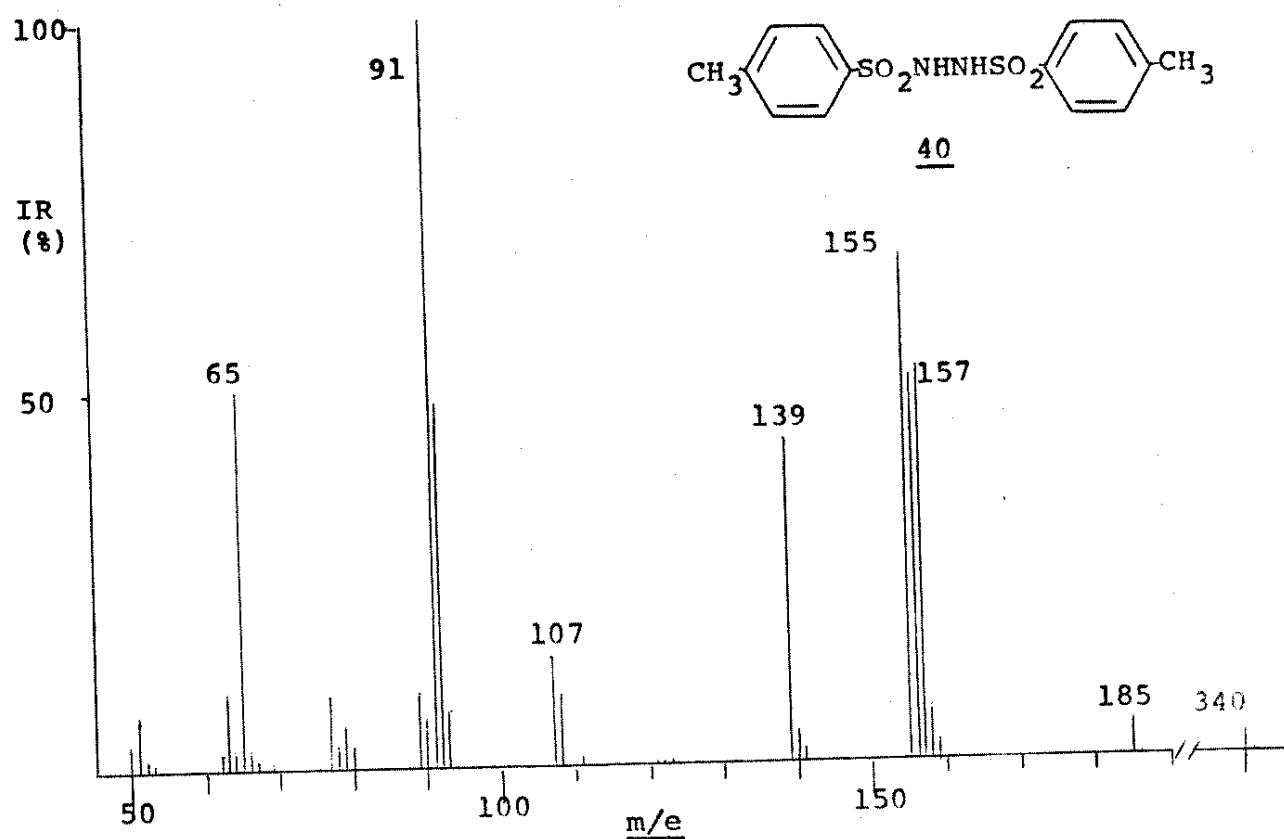


Fig. 79. Espectro de massa da 1,2-bis-(p-toluenosulfonil) hidrazina (40), 70 eV.

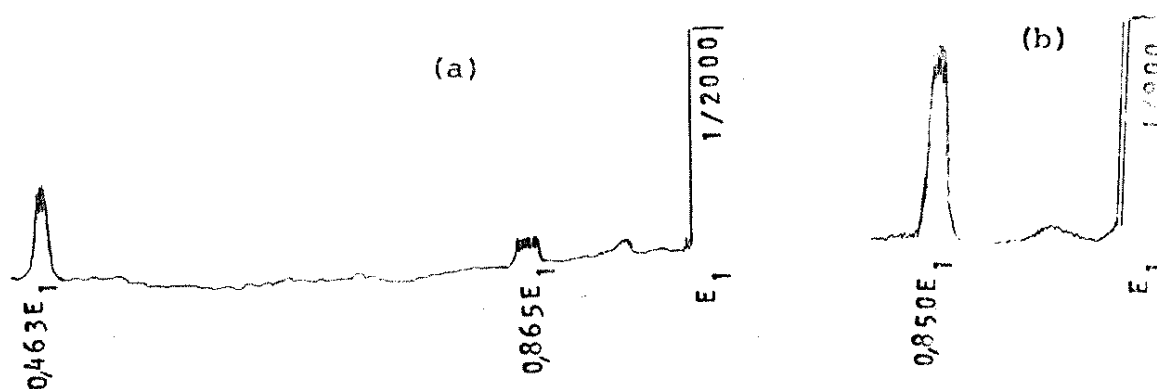


Fig. 80. Espectros de MIKE dos íons: (a) M^+ (m/e 340); (b) em m/e 185 da 1,2-bis-(p-toluenosulfonil) hidrazina (40).

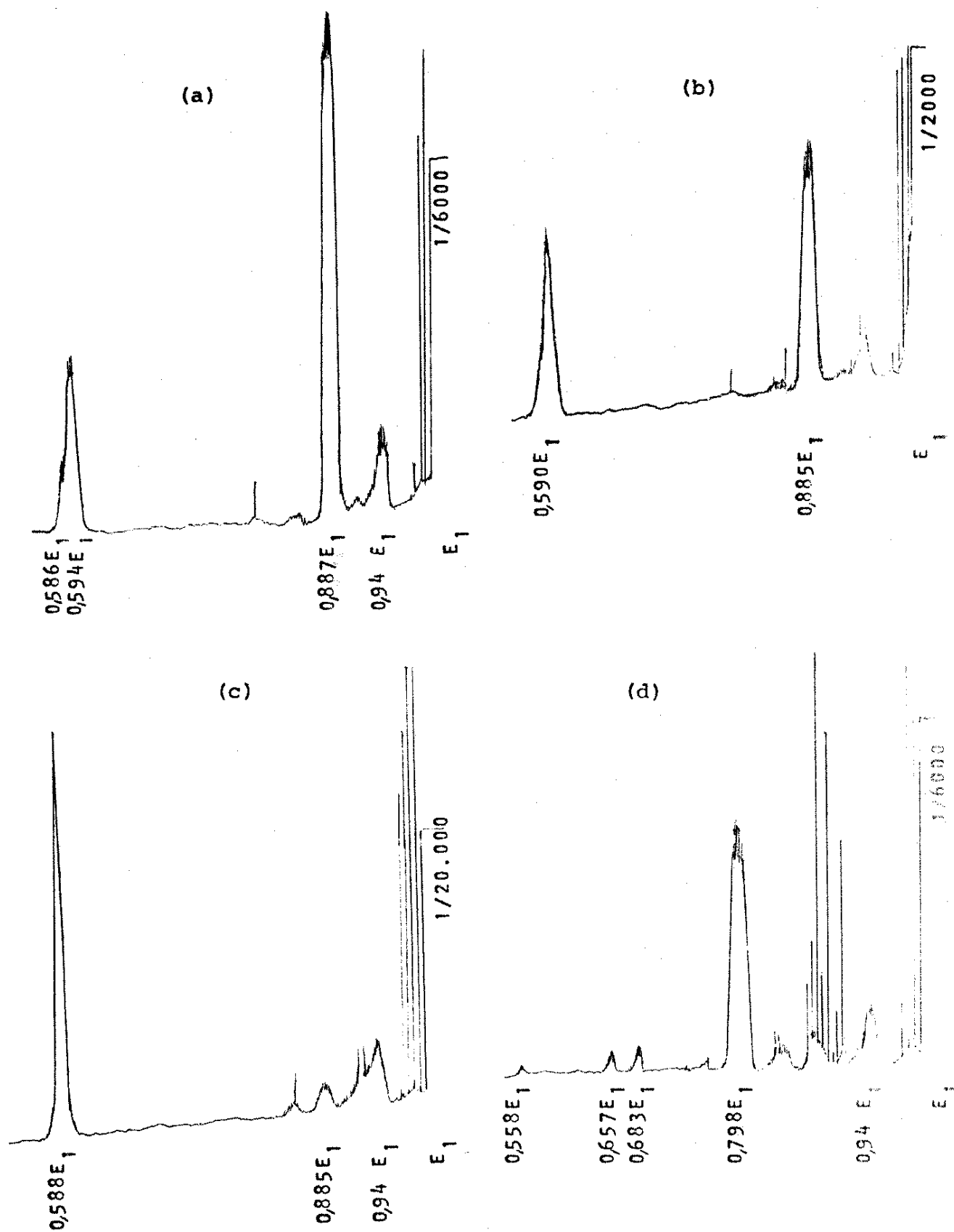
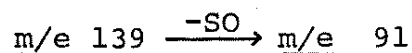
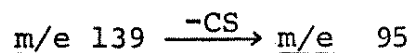
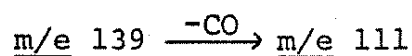


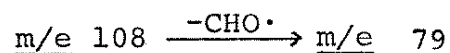
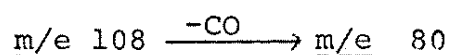
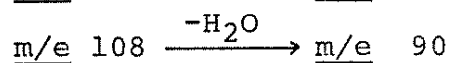
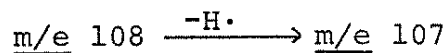
Fig. 81. Espectros de MIKE dos íons em: (a) m/e 157; (b) m/e 156; (c) m/e 155; (d) m/e 139 da 1,2-bis-(p-toluenosulfonil)-hidrazina.

O espectro de MIKE do íon em m/e 139 (Fig. 81 d) apresenta picos em $0,798 E_1$, $0,683 E_1$ e $0,657 E_1$ correspondendo a:

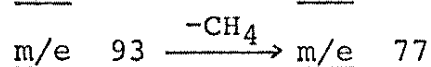
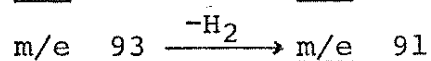
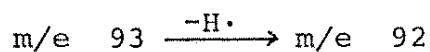


como foi visto para o pico análogo ($|M-47|^+$, m/e 139) do composto 21. Também, há um pico muito pequeno em $0,558 E_1$ que pode ser devido à perda de $\cdot\text{CHSO}$ formando o íon em m/e 78. Não vimos este pico no íon do composto 21, provavelmente devido a um problema de sensibilidade e não de estrutura diferente.

Os íons em m/e 108, 107, 93 e 92 apresentam espectros iguais e portanto estruturas iguais aos íons correspondentes do composto 21. Assim, o íon em m/e 108 contém picos em $0,992 E_1$, $0,836 E_1$, e entre $0,739 E_1$ e $0,732 E_1$ para as transições:



Os picos em $0,992 E_1$ e $0,740 E_1$ no MIKES do íon em m/e 107 correspondem à perda de $H\cdot$ e CO respectivamente formando os íons em m/e 106 e m/e 79. O íon em m/e 93 mostra picos em $0,990 E_1$, $0,982 E_1$ e $0,830 E_1$ para as transições:

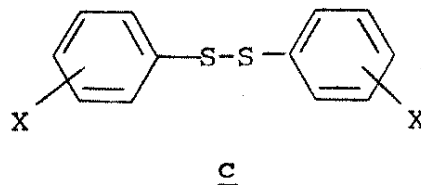
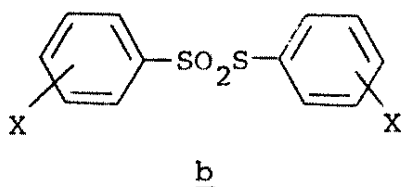


Constatamos picos para a perda de $H\cdot$, H_2 , $HC\equiv CH$ e HCN em $0,990 E_1$,

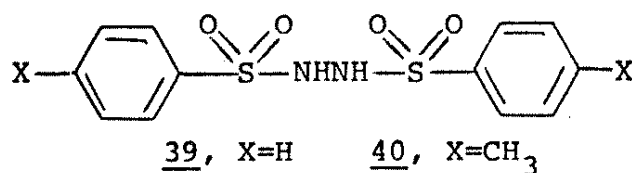
0,980 E_1 , 0,717 E_1 e 0,707 E_1 respectivamente no espectro de MIKE do íon em m/e 92 indicando que este íon é uma mistura de $C_7H_8^+$ e $C_6H_6N^+$. O íon em m/e 91 mostra picos em 0,990 E_1 , 0,978 E_1 e 0,715 E_1 para as perdas de $H\cdot$, H_2 e $CH\equiv CH$ respectivamente. Com isto, podemos concluir que os íons do composto 40 e os íons correspondentes do composto 21 tem estruturas iguais como vimos no caso dos compostos 39 e 20.

Os espectros de MIKE dos íons nos compostos 39 e 40 apresentam os mesmos tipos de picos artefatos como nos compostos vistos no Capítulo 3, isto é, os picos devido à decomposição no setor magnético (Tipo A) e devido à decomposição na região de aceleração (Tipo B).

Ao contrário dos espectros de massa dos compostos 39 e 40 reportados por Kwart e Khan⁴³, não observamos picos para os íons b e c.



Vimos que a presença destes íons nos espectros de massa das sulfonilhidrazinas I ($XC_6H_4SO_2NHNH_2$) seria uma indicação de decomposição térmica.^{32,33,34} Mesmo sem os trabalhos de pirólise destes compostos isto é óbvio, pois a formação destes íons (b, c) requer uma reação intermolecular. Entretanto, nos compostos 39 e 40, os íons b e c poderiam ser formados por rearranjo intramolecular. Por isso não é possível dizer, a priori, que os íons b e c são devido à decomposição térmica. Mas observamos que os picos em m/e 278 (b, $X=CH_3$) e m/e 246 (c, $X=CH_3$) só aparecem a medida



que aquecemos o composto 40 até temperaturas mais altas indicando que mesmo nestes compostos (39, 40), os íons b e c são devido à decomposição térmica.

Os espectros de massa dos compostos 39 e 40 contêm os picos $|\text{M}-\text{NHNH}|^+$, $|\text{M}-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}|^+$ e $|\text{M}-\text{NHNH}-\text{SO}|^+$ mas só com intensidades relativas entre 0,05 e 0,2%. Portanto podemos dizer que o caminho de fragmentação principal envolve a clivagem da ligação N-S formando o íon $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}^+$ e o rearranjo formando o íon $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{H}_2^+$. As fragmentações destes íons são responsáveis pelos picos principais nos espectros de massa como mostra o Esquema 14.

O espectro da 1-(benzenosulfonil)-2-(p-toluenosulfonil) hidrazina (41, Fig. 82) está de acordo com o Esquema 14 mostrando os picos vistos nos espectros de ambos os compostos 39 e 40, isto é:

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}^+$	<u>m/e</u> 185	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}^+$	<u>m/e</u> 171
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{H}_2^+$	<u>m/e</u> 157	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}_2^+$	<u>m/e</u> 143
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{H}^+$	<u>m/e</u> 156	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}^+$	<u>m/e</u> 142
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^+$	<u>m/e</u> 155	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^+$	<u>m/e</u> 141
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}^+$	<u>m/e</u> 139	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}^+$	<u>m/e</u> 125
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}^+$	<u>m/e</u> 108	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^+$	<u>m/e</u> 94
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^+$	<u>m/e</u> 107	C_6H_7^+	<u>m/e</u> 79
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_6^+$	<u>m/e</u> 93	C_6H_6^+	<u>m/e</u> 78
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5^+$	<u>m/e</u> 92	C_6H_5^+	<u>m/e</u> 77

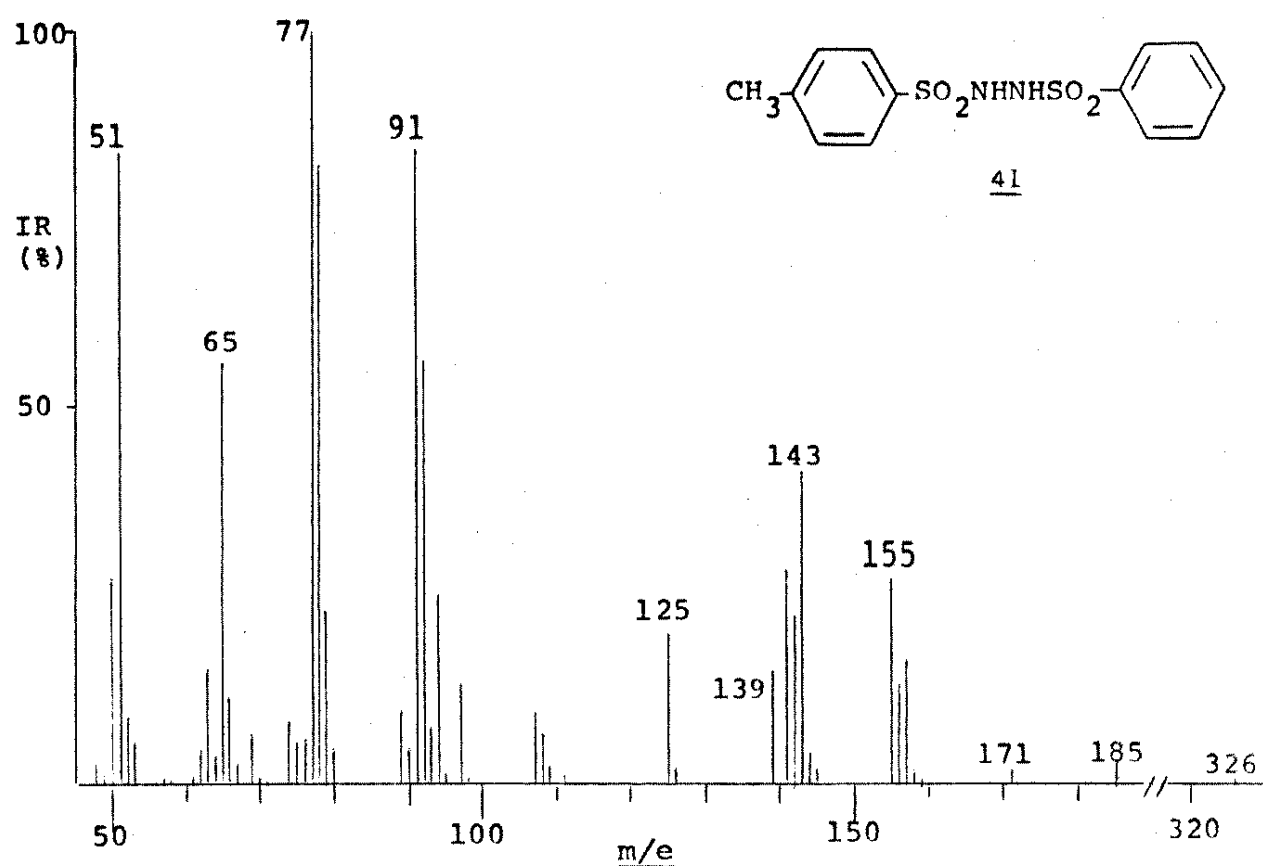
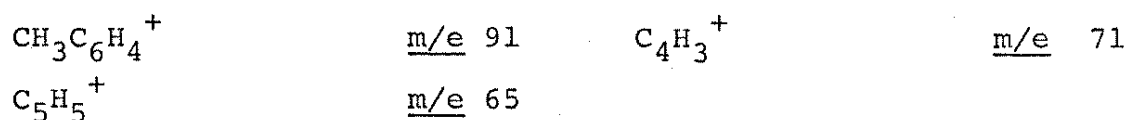
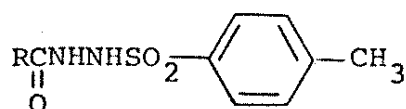


Fig. 82. Espectro de massa da 1-(benzenosulfonil)-2-(p-toluenosulfonil)hidrazina (41), 70 eV.

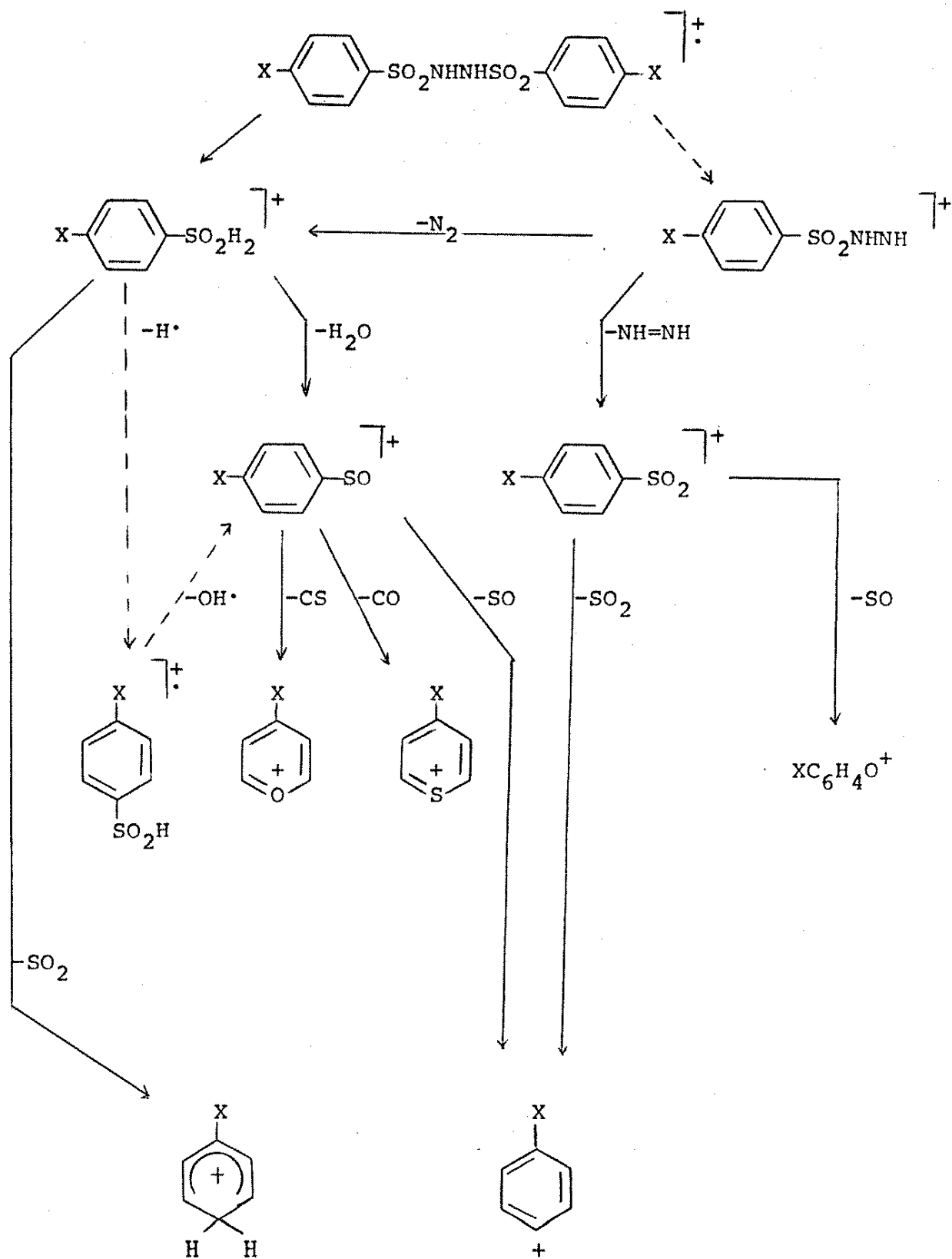


As Aciltosilhidrazinas (IV) são compostos relacionados aos compostos 39, 40 e 41 que já foram estudados.⁴⁴ É interessante



notar que estes compostos (IV) mostram maior tendência de eliminar N_2H_2 do que as bis-sulfonilhidrazinas. Como os compostos 39, 40 e 41, eles fragmentam-se pela clivagem da ligação N-S formam-

Esquema 14



do os íons RCONHNH^+ . Não foi observada a clivagem da ligação C-N formando o íon $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}^+$. Entretanto, quando R é um grupo alifático, notou-se a formação do íon $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2^+$ que envolve um rearranjo com a transferência de $\cdot\text{H}$; mas aparentemente a fragmentação principal envolve a formação do íon R^+ .⁴⁴

4.2. 1-(Benzenosulfonil)-2-fenilhidrazinas (42, 43)

O espectro de massa da 1-(benzenosulfonil)-2-fenilhidrazina (42, Fig. 83) mostra os fragmentos: M^+ (m/e 248, 7%), $|\text{M}-106|^+$ (m/e 142, 3%), $|\text{M}-123|^+$ (m/e 125, 1%), m/e 107 (100%), m/e 106 (7%), m/e 105 (3%), m/e 94 (1%), m/e 92 (2%), m/e 80 (2%), m/e 78 (8%), m/e 77 (37%) e m/e 51 (13%).

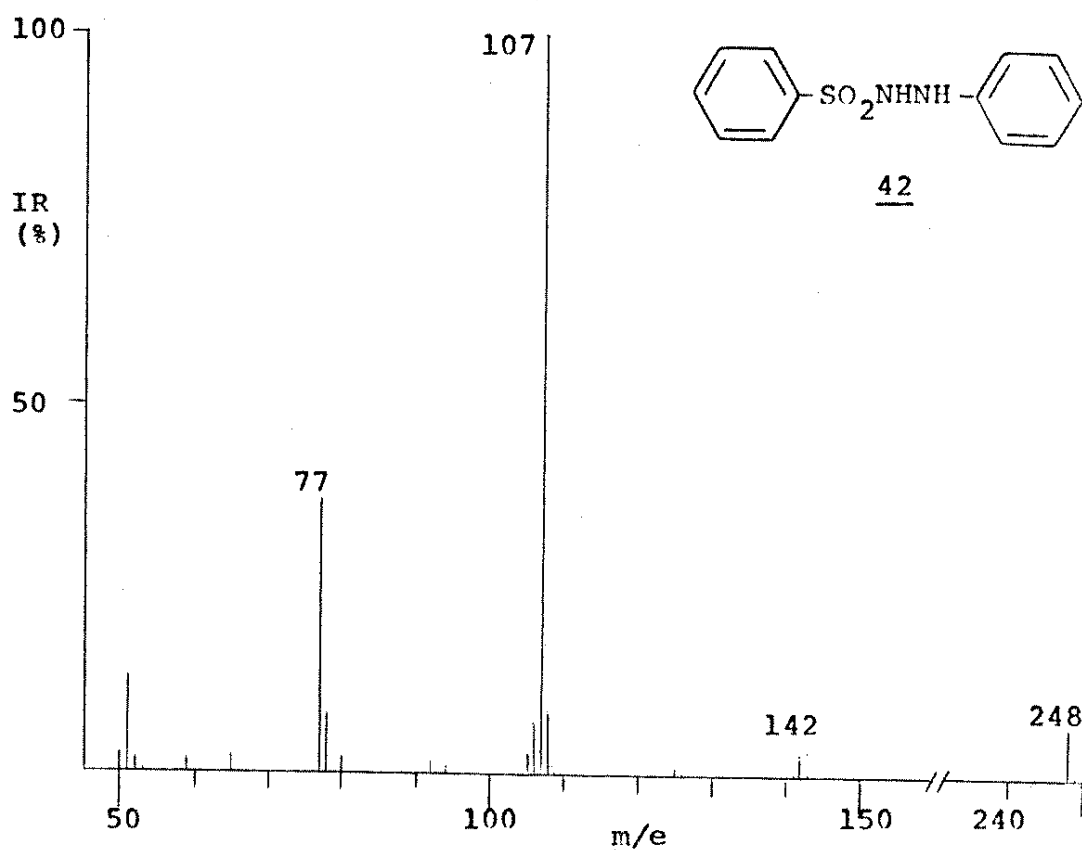
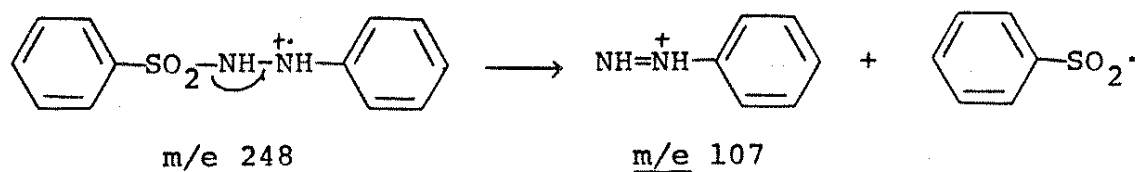


Fig. 83. Espectro de massa da 1-(benzenosulfonil)-2-fenilhidrazina (42), 70 eV.

A formação do pico base, m/e 107, envolve a clivagem da ligação N-S com retenção da carga no grupo contendo os nitrogênios como segue:



Verificamos um pico no espectro de MIKE do íon molecular (m/e 248, Fig. 84) em 0,431 E_1 para esta transição.

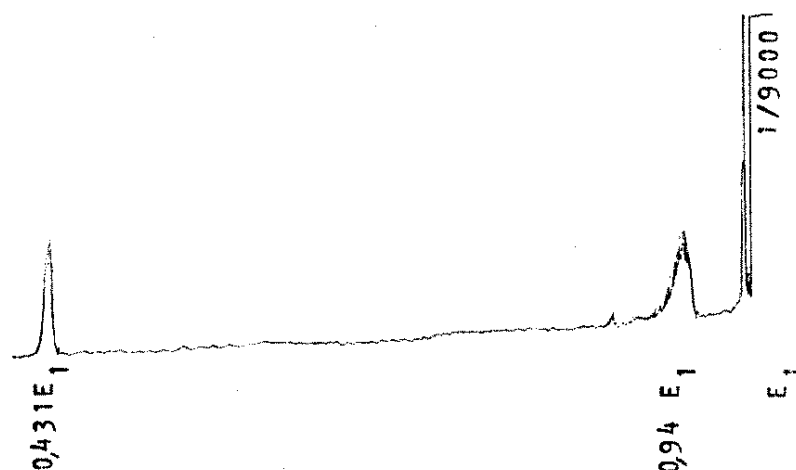
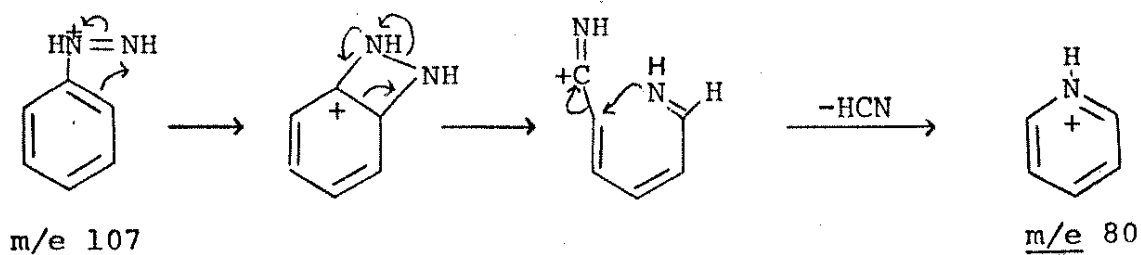


Fig. 84. Espectro de MIKE do íon M^+ (m/e 248) da 1-benzenosulfonyl-2-fenilhidrazina (42).

O íon em m/e 107 fragmenta-se pela perda de HCN e NHHH formando os íons em m/e 80 e 77 respectivamente como mostram os picos em 0,749 E_1 e 0,721 E_1 (Fig. 85). A saída de HCN envolve um rearranjo no qual o anel aromático abriu:



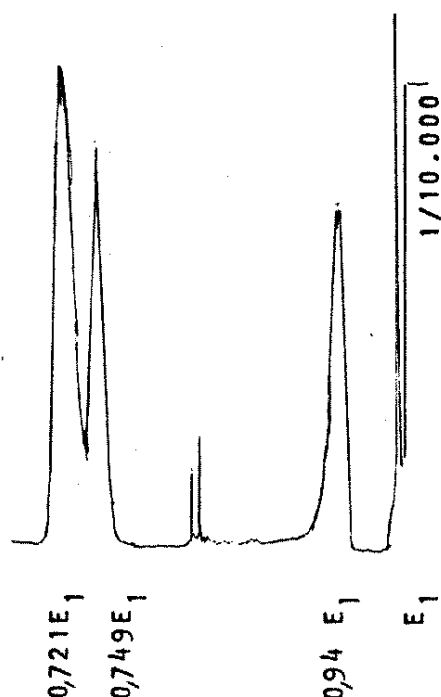
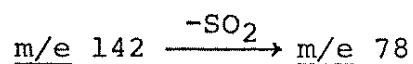


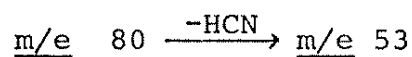
Fig. 85. Espectro de MIKE do íon em m/e 107 da 1-(benzenosulfonil)-2-fenil-hidrazina (42).

O fragmento em m/e 142 corresponde a $C_6H_5SO_2H^+$ e como esperado, o MIKES mostra um pico em $0,549 E_1$ para a transição:



O fragmento em m/e 92 contém um nitrogênio, verificado pelo espectro de MIKE (Fig. 86 a) que mostra um pico em $0,706 E_1$ para a perda de HCN formando o íon em m/e 65. Por isto, achamos que este íon é formado pela clivagem da ligação N-N do íon molecular dando o íon $C_6H_5NH^+$ que corresponde a m/e 92.

Como esperado pela maneira de formar o íon em m/e 80, o espectro deste fragmento (Fig. 86 b) mostra um pico em $0,662 E_1$ para a transição:



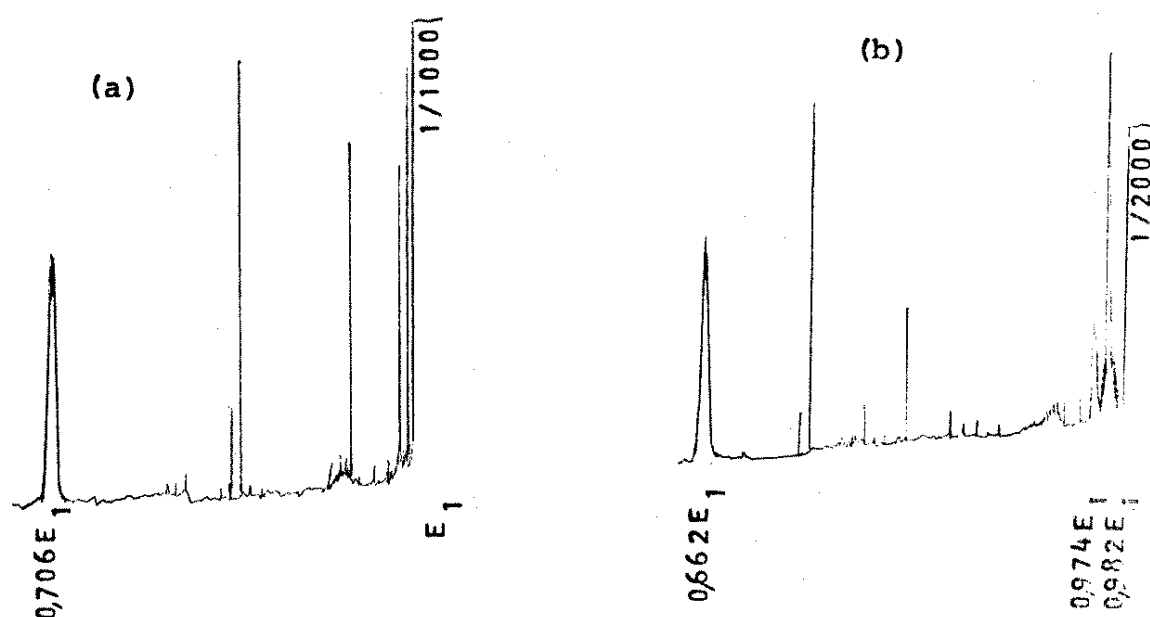


Fig. 86. Espectros de MIKE dos íons em: (a) m/e 92; (b) m/e 80 da 1-(benzeno-sulfonil)-2-fenilhidrazina (42).

Também averiguamos picos em $0,986 E_1$ e $0,974 E_1$ para as saídas de $H\cdot$ e H_2 formando os íons em m/e 79 e 78 respectivamente.

O espectro de massa da 1-(p-toluenosulfonil)-2-fenilhidrazina (43, Fig. 87) mostra fragmentos análogos ao composto 42, isto é: M^+ (m/e 262, 11%), $|M-106|^+$ (m/e 156, 8%), $|M-123|^+$ (m/e 139, 5%), m/e 107 (100%), m/e 106 (22%), m/e 105 (7%), m/e 93 (5%), m/e 92 (9%), m/e 91 (21%), m/e 78 (13%), m/e 77 (64%), m/e 65 (14%) e m/e 51 (20%).

O MIKES do íon molecular (m/e 262, Fig. 88) mostra um pico em $0,409 E_1$ para a formação do íon $C_6H_5N_2H_2^+$ em m/e 107.

A Figura 89 mostra os espectros de MIKE dos íons em m/e 107, 106 e 105. O íon em m/e 107 apresenta um espectro idêntico ao íon correspondente do composto 42. Assim verificamos picos em $0,749 E_1$ e $0,723 E_1$ para as transições:

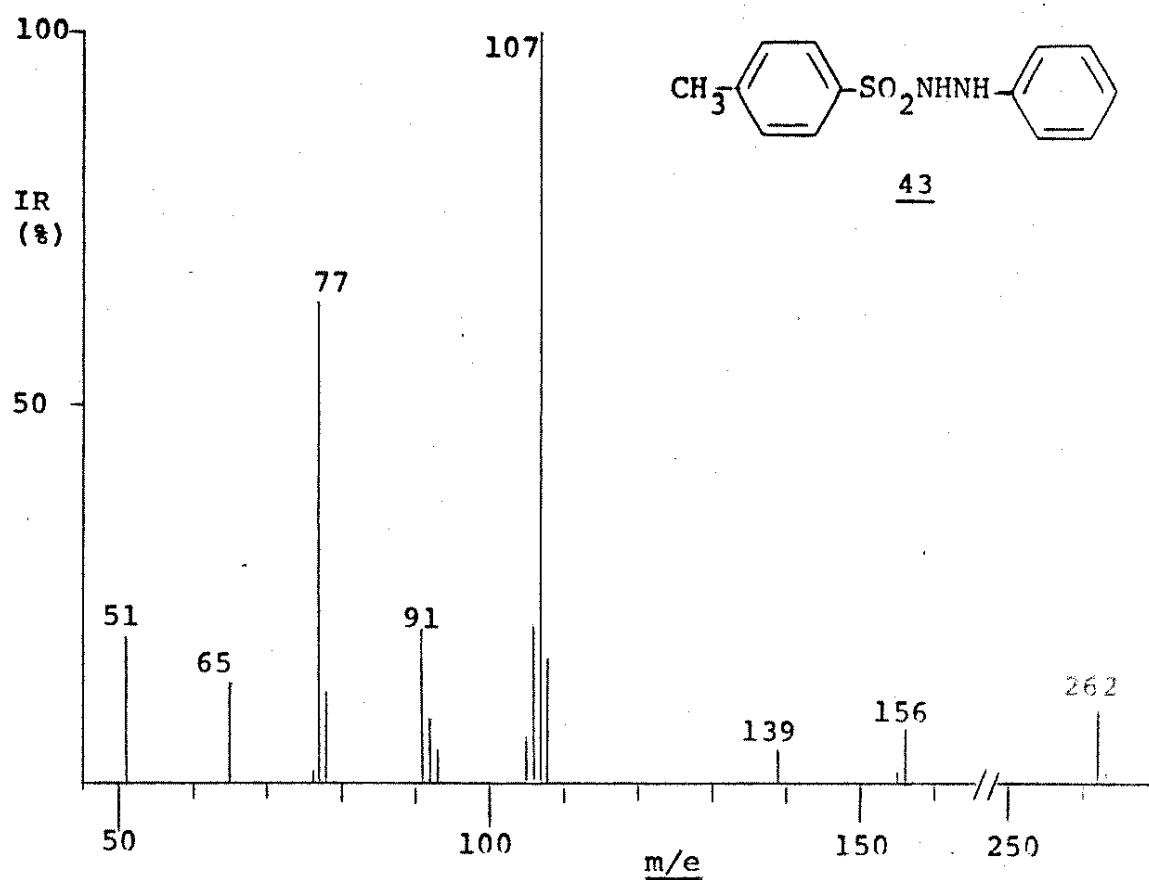


Fig. 87. Espectro de massa da 1-(p-toluenosulfonil)-2-fenilhidrazina (43), 70 eV.

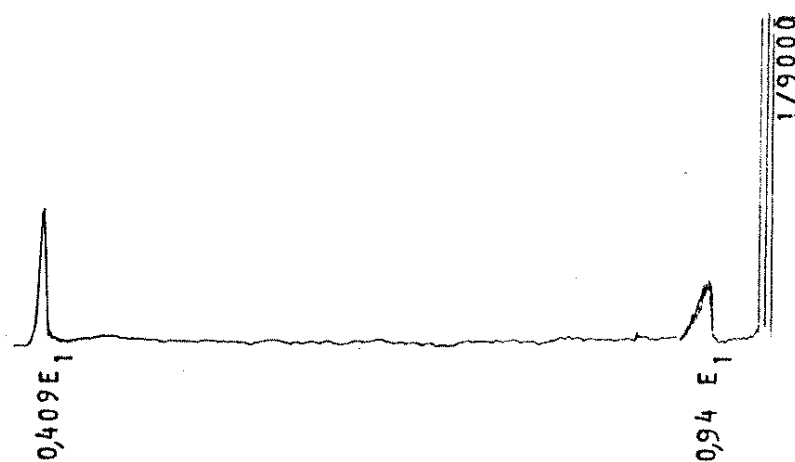


Fig. 88. Espectro de MIKE do íon M^+ (m/e 262) da 1-(p-toluenosulfonil)-2-fenilhidrazina (43).

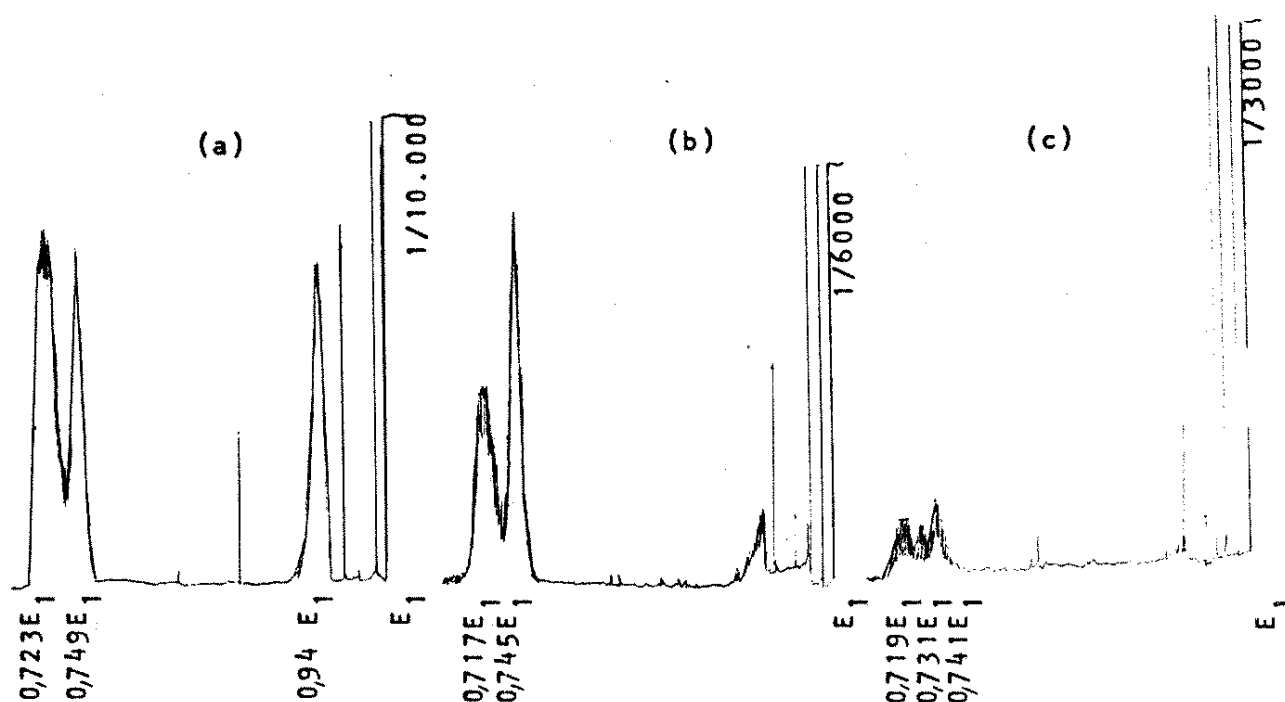
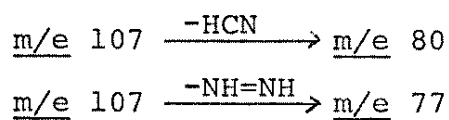


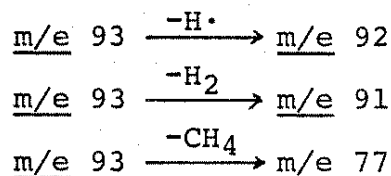
Fig. 89. Espectros de MIKE dos íons em: (a) m/e 107; (b) m/e 106; (c) m/e 105 da 1-(p-toluenosulfonil)-2-fenilhidrazina (43).



O íon em m/e 106 mostra picos em $0,745 E_1$ e $0,717 E_1$ para as perdas de HCN e NHNH formando os íons em m/e 79 e 76 respectivamente. Entretanto o íon em m/e 76 é de intensidade muito pequena e pode ser que o pico em $0,717 E_1$ envolva a fragmentação do íon em m/e 107 de menor energia do que a energia obtida por aceleração total (ver seção 3.11 para a discussão deste tipo de íon). O íon em m/e 105 mostra três picos superpostos em $0,741 E_1$, $0,731 E_1$ e $0,719 E_1$ para as perdas de HCN, N_2 e N_2H_2 . Entretanto, achamos que só os picos para a saída de HCN e N_2 formando os íons em m/e 78 e 77 resultam da fragmentação do íon em m/e 105.

É interessante olhar aos espectros de MIKE dos fragmentos

em m/e 93, 92 e 91 (Fig. 90) para ver as misturas de íons. O fragmento em m/e 93 mostra picos em 0,988 E_1 , 0,978 E_1 e 0,826 E_1 correspondendo a:



como vimos nos espectros dos picos em m/e 93 formados nos espectros de massa dos compostos 21 e 40. Portanto isto é consistente com o íon $C_7H_9^+$. Entretanto, há também um pico em 0,710 E_1 para a transição:



consistente com um íon contendo nitrogenio, provavelmente $C_6H_7N^+$ e/ou $C_5^{13}C_1H_6N^+$.

O íon em m/e 92 apresenta picos em 0,988 E_1 , 0,978 E_1 e 0,715 E_1 para as perdas de $H\cdot$, H_2 e $HC\equiv CH$ consistente com a fórmula $C_7H_8^+$ e/ou $C_6^{13}C_1H_7^+$, mas o pico em 0,706 E_1 para a saída de HCN indica a presença do íon $C_6H_6N^+$ também. Os picos correspondendo às perdas de $H\cdot$, H_2 e $CH\equiv CH$ no espectro do íon em m/e 91 são consistentes com a fórmula $C_7H_7^+$.

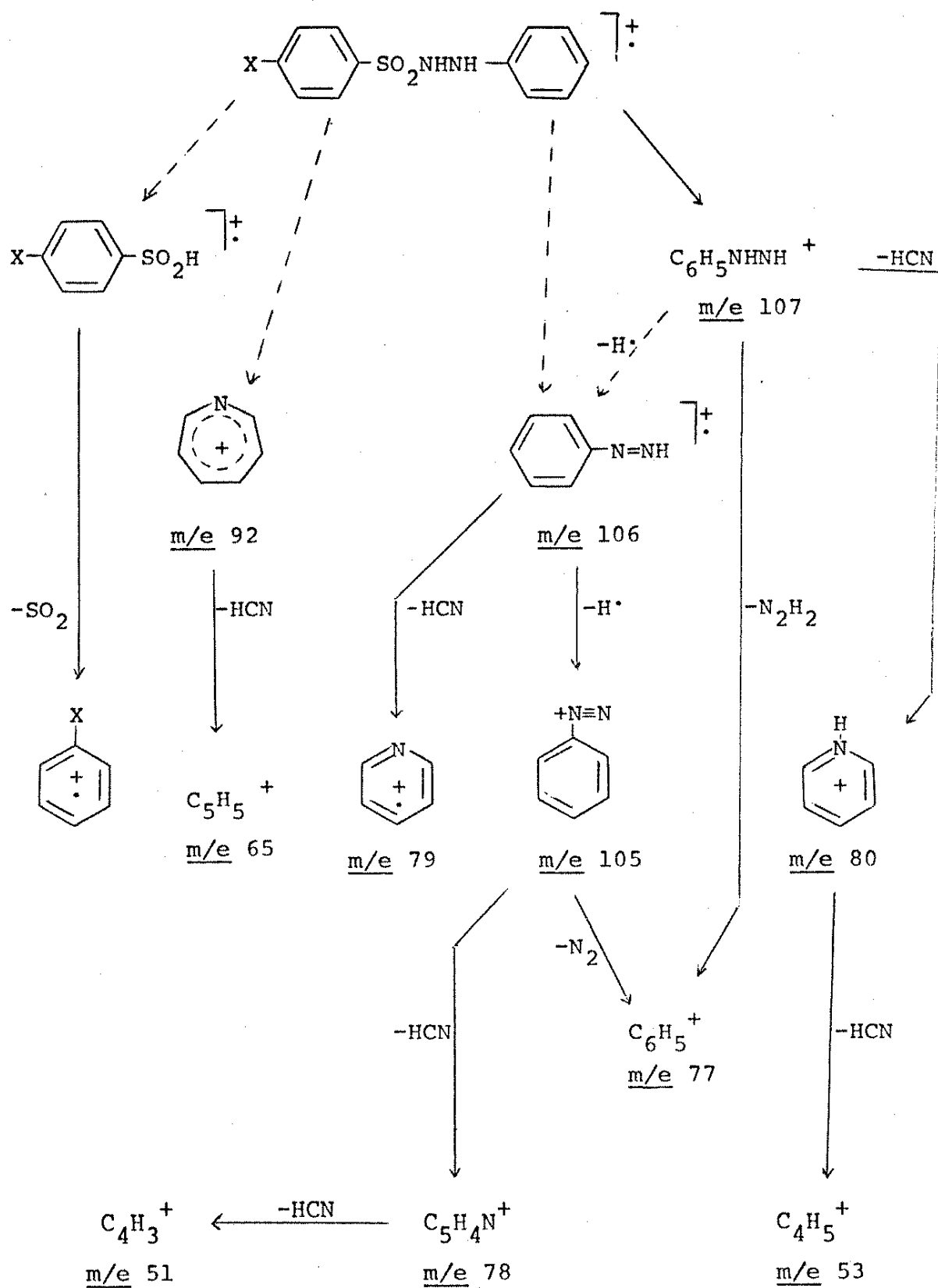
O espectro do íon em m/e 80 é igual ao espectro da Figura 86 b mostrando picos em 0,986 E_1 , 0,974 E_1 , e 0,660 E_1 para as perdas de $H\cdot$, H_2 e HCN respectivamente.

Com toda a informação mostrada podemos elaborar o Esquema 15 de fragmentação para este tipo de composto.

4.3. 1-(Benzenosulfonil)-2,2-difenilhidrazinas (44, 45)

Os espectros de massa da 1-(benzenosulfonil)-2,2-difenilhi -

Esquema 15



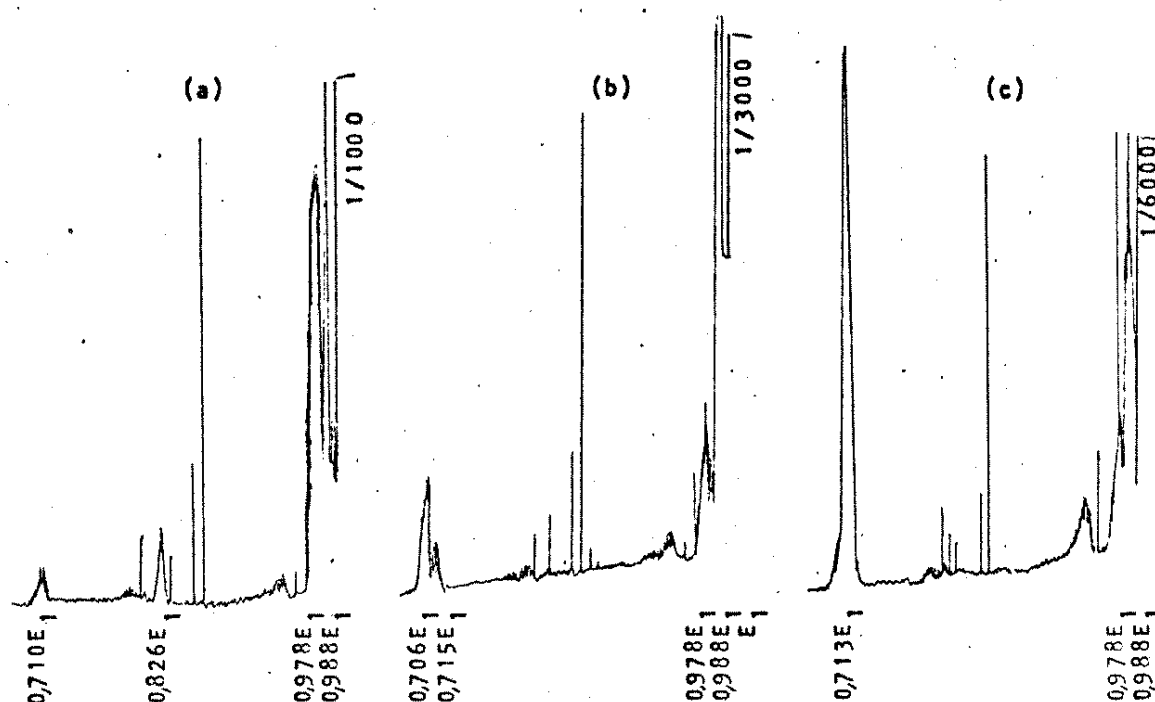


Fig. 90. Espectros de MIKE dos íons em: (a) m/e 93; (b) m/e 92; (c) m/e 91 da 1-(p-toluenosulfonil)-2-fenilhidrazina (43).

drazina (44, Fig. 91 a) e 1-(p-toluenosulfonil)-2,2-difenilhidrazina (45, Fig. 91 b) são praticamente idênticos. Ambos os espectros mostram íon moleculares (44, m/e 324, 4%; 45, m/e 338, 4%) e fragmentos em m/e 183 (100%; 100%), m/e 169 (8%; 10%), m/e 168 (11%; 8%), m/e 167 (12%; 8%), m/e 166 (3%; 2%), m/e 83,5 = 167/2 (3%; 2%); m/e 77 (29%; 25%), e m/e 51 (9%; 6%). O composto 45 também apresenta um fragmento em m/e 91 (5%) devido ao íon $C_7H_7^+$.

Constatamos um pico para a formação do íon em m/e 183 nos espectros de MIKE dos íons moleculares de ambos os compostos 44 e 45 (Fig. 92). Este íon corresponde a $N_2H-(C_6H_5)_2^+$ formado pela clivagem da ligação N-S:

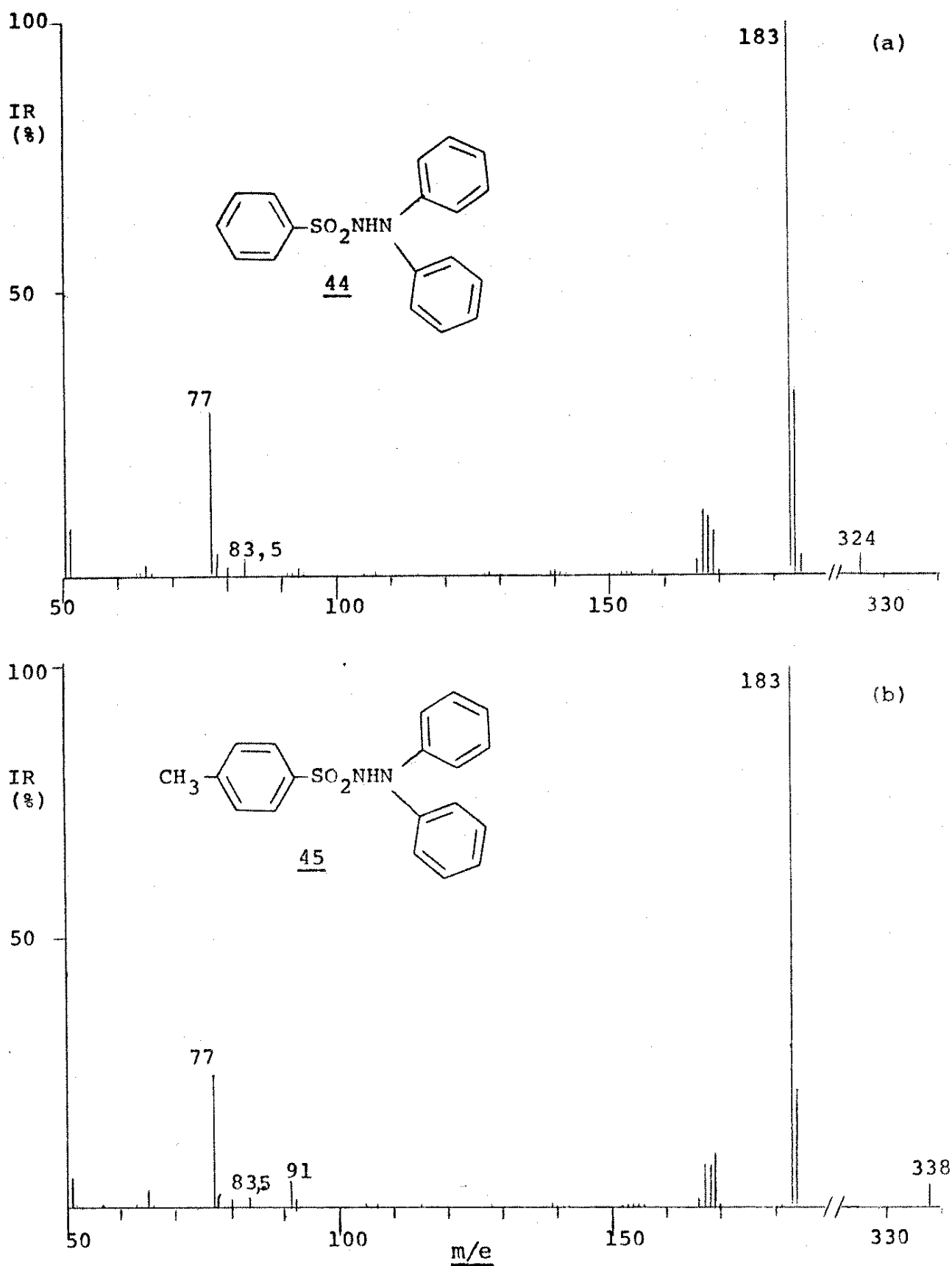
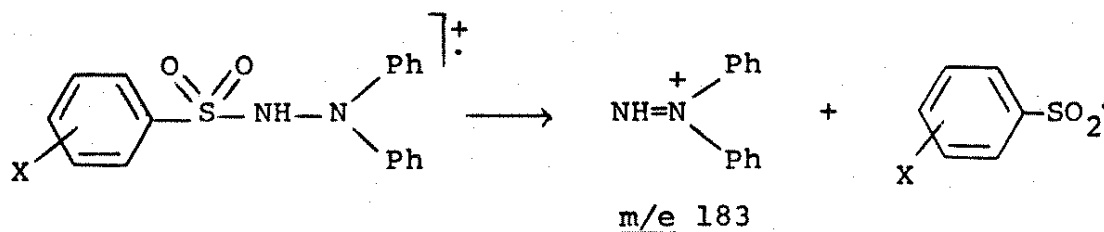
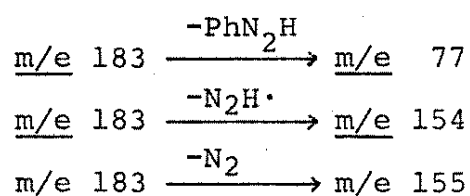


Fig. 91. Espectros de massa de: (a) 1-(benzenosulfonil)-2,2-difenilhidrazina (44); (b) 1-(p-toluenosulfonil)-2,2-difenilhidrazina (45); 70 eV.



Como esperado, os espectros de MIKE destes íons em $\text{m/e } 183$ dos compostos 44 e 45 são iguais (Fig. 93 mostra um exemplo) apresentando picos em $0,421 E_1$ e dois picos superpostos em aproximadamente $0,844$ para as transições:



e também um pico grande em $0,907 E_1$ para a saída de NH_3 formando o íon em $\text{m/e } 166$. A forma deste último pico não é simétrica e por isto acreditamos que também inclui um pico para a perda de $\cdot\text{NH}_2$ formando o íon em $\text{m/e } 167$. Entretanto, a presença do pico em $0,94 E_1$ tipo D dificulta a análise.

Os íons em $\text{m/e } 169$, 168 , 167 e 166 mostram um pico cada para a perda de HCN formando os íons em $\text{m/e } 142$, 141 , 140 e 139 respectivamente.

Podemos ver que os fragmentos principais nos espectros de massa envolvem o pico em $\text{m/e } 183$ ou fragmentos destes íons. Não discutimos o íon em $\text{m/e } 184$ pois constitui um produto de decomposição. De fato, estes compostos são termicamente muito instáveis dificultando a análise. Entretanto, podemos propor uma fragmentação mostrando as características principais (Esquema 16).

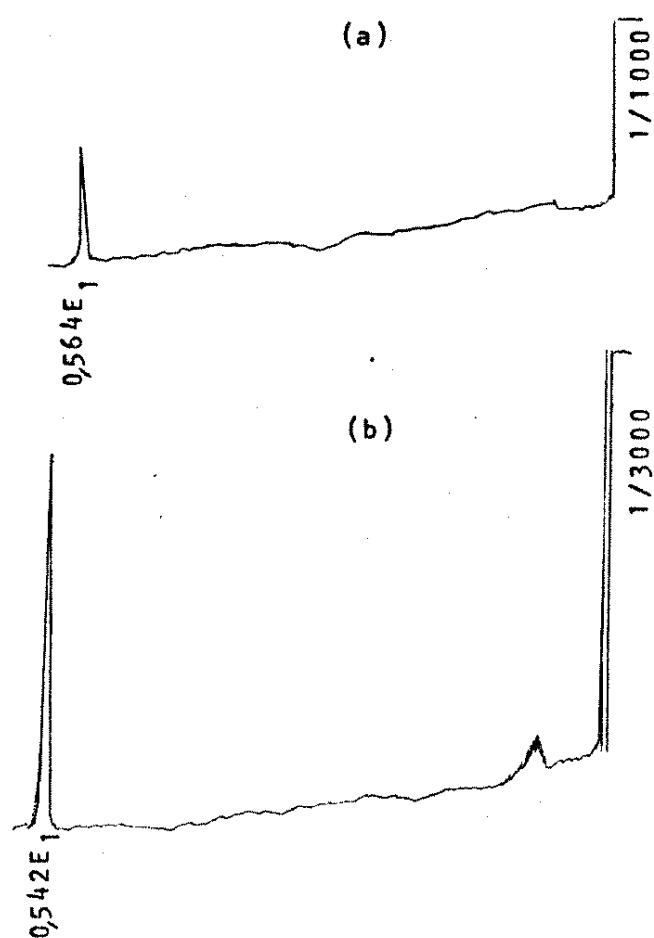


Fig. 92. Espectros de MIKE dos íons M^+ : (a) m/e 324 da 1-(benzenosulfonil)-2,2-difenilhidrazina (44); (b) m/e 338 da 1-(p-toluenosulfonil)-2,2-difenilhidrazina (45).

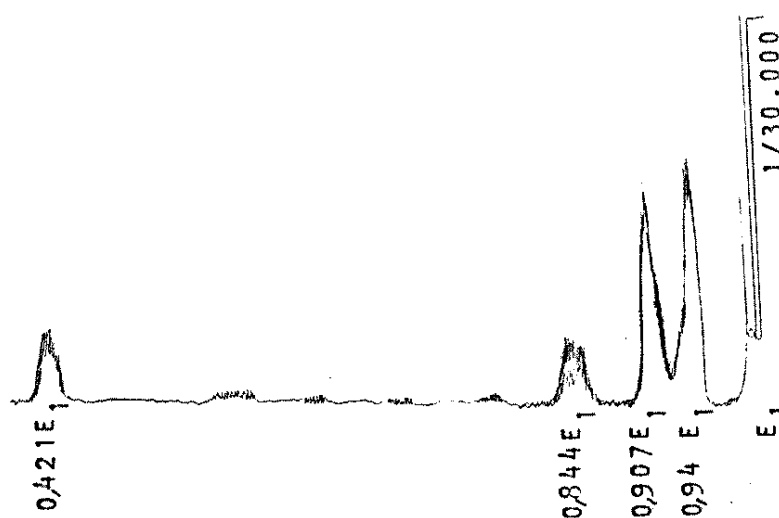
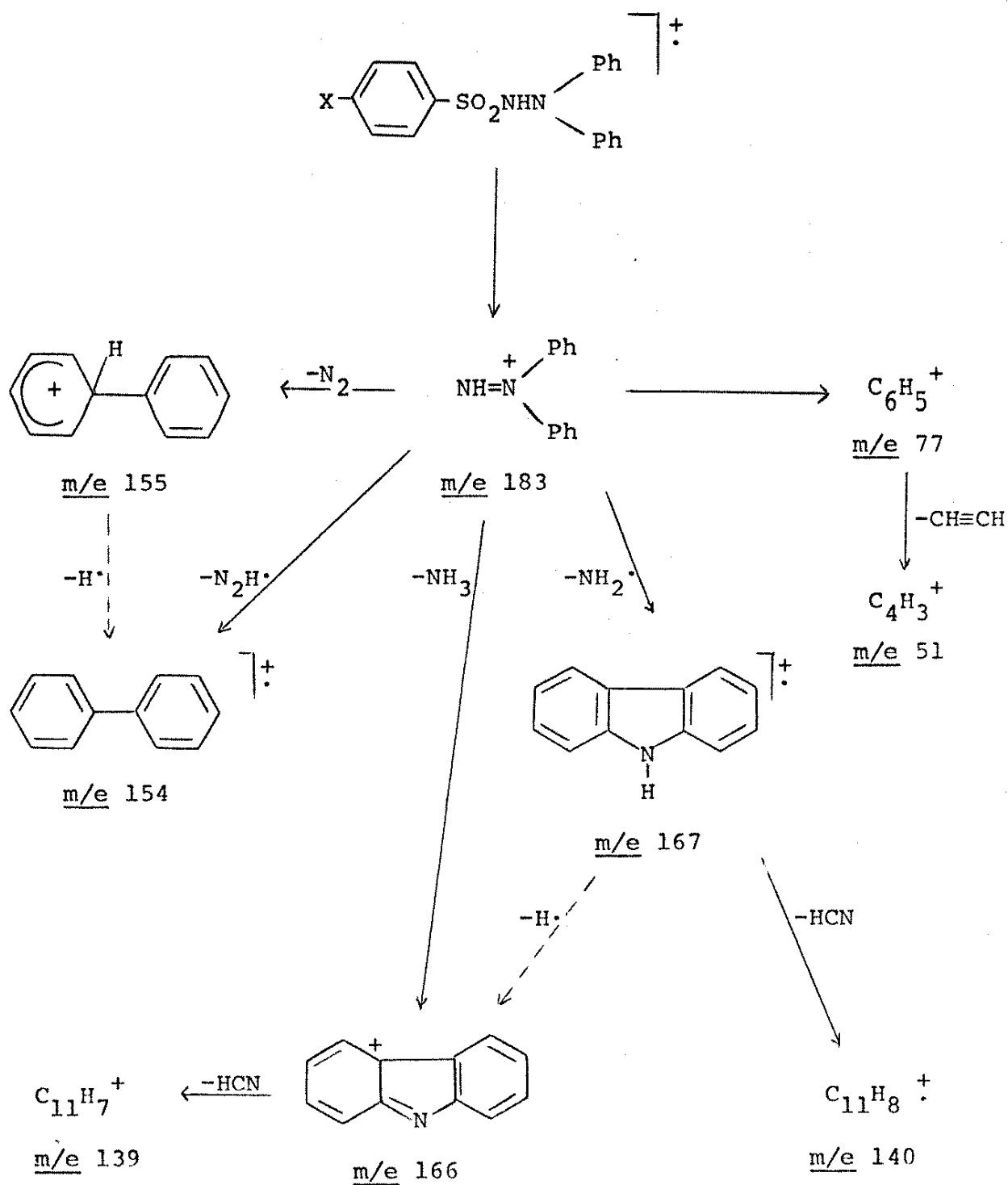


Fig. 93. Espectro de MIKE do íon em m/e 183 da 1-(benzenosulfonil)-2,2-difenilhidrazina.

Esquema 16

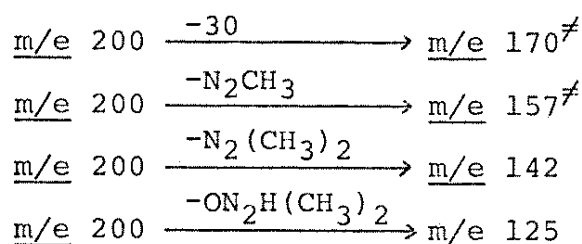


4.4. 1-(Benzenosulfonil)-2,2-dimetilhidrazinas (46, 47)

O espectro de massa da 1-(benzenosulfonil)-2,2-dimetilhidrazina (46, Fig. 94) mostra os picos: M^+ (m/e 200, 3%), $|M-75|^+$ (m/e 125, 10%), $|M-79|^+$ (m/e 121, 16%), $|M-108|^+$ (m/e 92, 15%), m/e 77 (34%), m/e 59 (100%), m/e 58 (18%), m/e 57 (12%), m/e 51 (34%), m/e 44 (32%), m/e 43 (40%), m/e 42 (29%), m/e 30 (31%) e m/e 29 (14%).

A 1-(p-toluenosulfonil)-2,2-dimetilhidrazina (47) mostra um espectro semelhante (Fig. 95) contendo os picos: M^+ (m/e 214, 3%), $|M-75|^+$ (m/e 139, 8%), $|M-79|^+$ (m/e 135, 11%), $|M-108|^+$ (m/e 106, 11%), m/e 91 (23%), m/e 65 (19%), m/e 59 (100%), m/e 58 (10%), m/e 57 (6%), m/e 44 (16%), m/e 43 (31%), m/e 42 (10%), m/e 30 (12%) e m/e 29 (5%).

O íon em m/e 59 que corresponde a $NHN(CH_3)_2^+$ é o pico base em ambos os espectros, formado pela clivagem da ligação N-S com retenção da carga positiva na parte da molécula contendo nitrogênio. O íon molecular do composto 46 (m/e 200) mostra um pico no espectro de MIKE em $0,296 E_1$ para esta transição (Fig. 96) assim também como picos em $0,852 E_1$, $0,783 E_1$, $0,711 E_1$ e $0,627 E_1$ para as transições:



O íon em m/e 125 corresponde a $C_6H_5SO^+$, o que é comprovado pelos picos em $0,778 E_1$ e $0,650 E_1$ para as perdas de CO e CS for-

[#] IR de m/e 170 é 0,05% e de m/e 157, 0,1% do pico base.

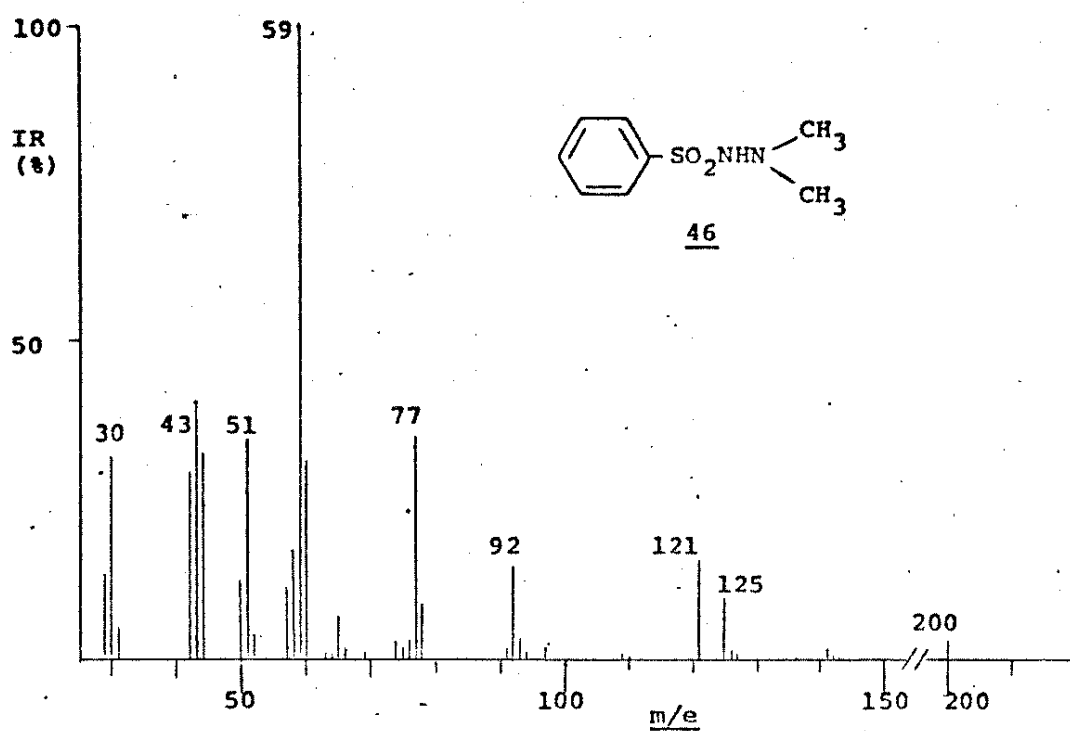


Fig. 94. Espectro de massa da 1-(benzenosulfonil)-2,2-dimetilhidrazina (46), 70 eV.

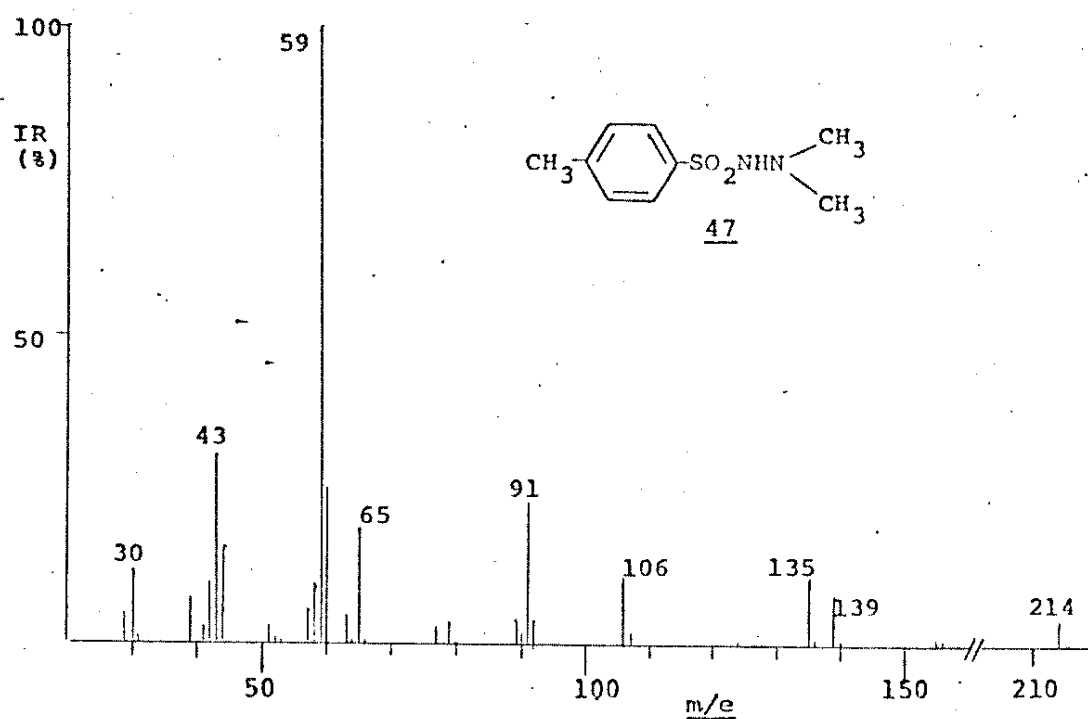
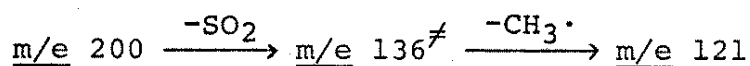


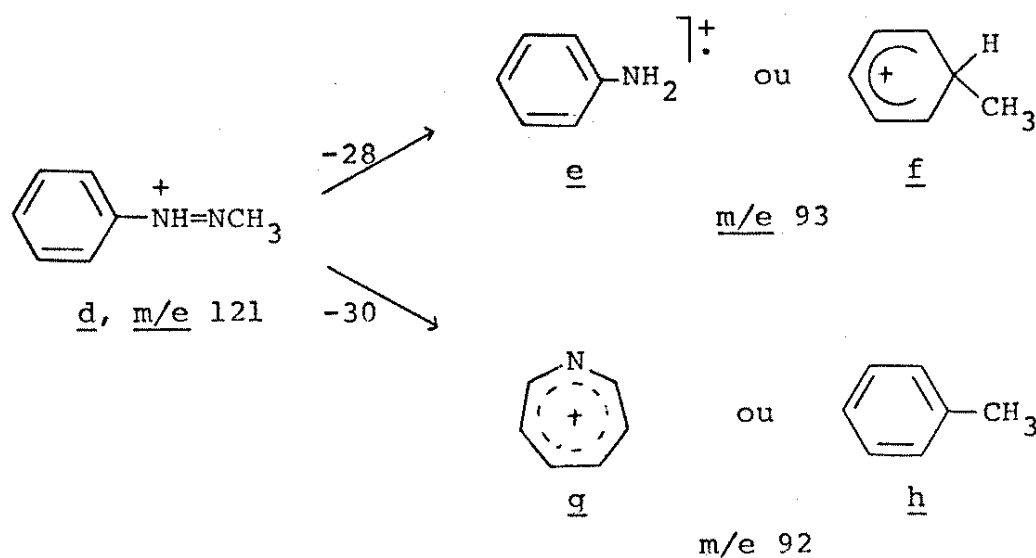
Fig. 95. Espectro de massa da 1-(p-toluenosulfonil)-2,2-dimetilhidrazina (47), 70 eV.

mando os íons em m/e 97 e 81 respectivamente. Observamos este mesmo comportamento nos íons correspondentes vindo dos compostos 20 e 39.

O fragmento $|M-79|^+$ em m/e 121 pode ser formado pelo seguinte caminho:



O espectro de MIKE deste íon (Fig. 97) mostra picos em 0,768 E_1 e 0,760 E_1 para as perdas de 28 e 29 unidades de massa. Considerando a estrutura d para o íon em m/e 121, podemos considerar duas possibilidades para estas transições:



uma das quais envolveria uma migração do grupo metila (formando f, h). Entretanto, os espectros de MIKE dos íons em m/e 93 e 92 mostram um pico cada em 0,711 E_1 e 0,706 E_1 respectivamente correspondendo às perdas de HCN indicando a presença de nitrogênio nestes íons. Por isto as estruturas e e g são mais razoáveis para os íons em m/e 93 e m/e 92 indicando que a perda de 28 e 29 unidades de massa do íon d corresponde à saída de $\cdot\text{NCH}_2$ e $\text{CH}_2=\text{NH}$

[≠] IR do íon em m/e 136 é 0,7% do pico base.

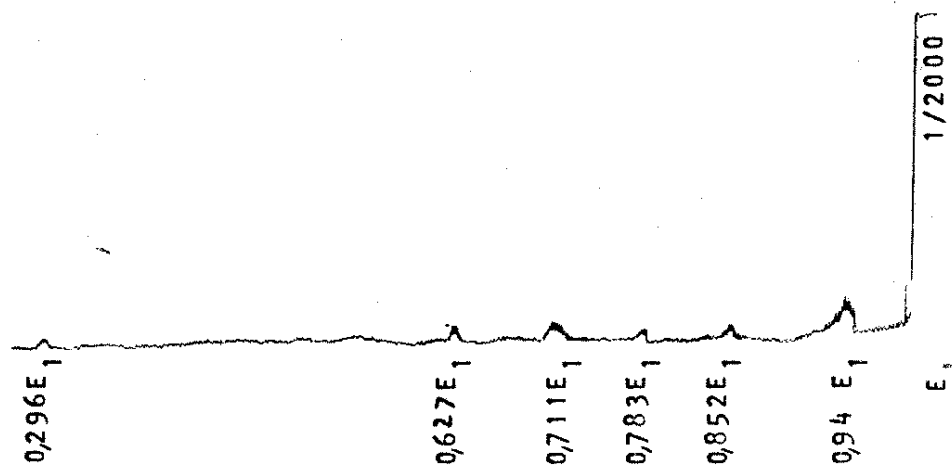


Fig. 96. Espectro de MIKE do íon M^+ (m/e 200) da 1-(benzenosulfonyl)-2,2-dimetilhidrazina (46).

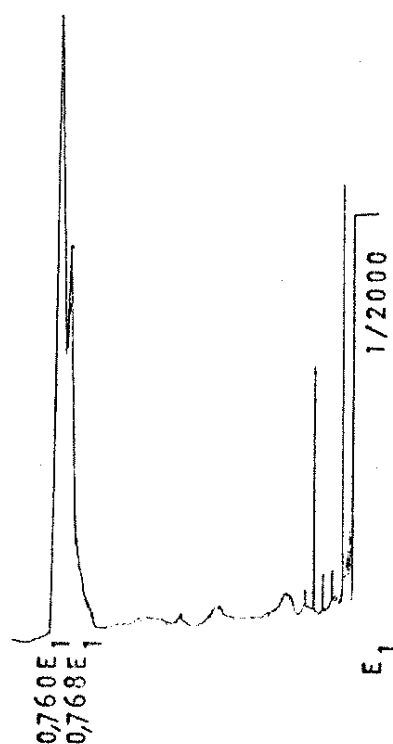
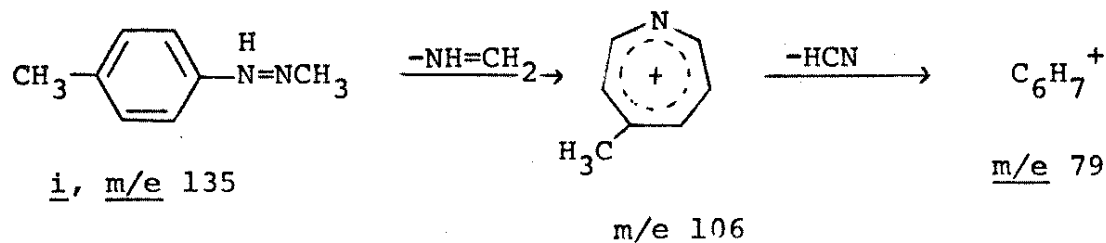


Fig. 97. Espectro de MIKE do íon em m/e 121 da 1-(benzenosulfonyl)-2,2-dimetilhidrazina (46).

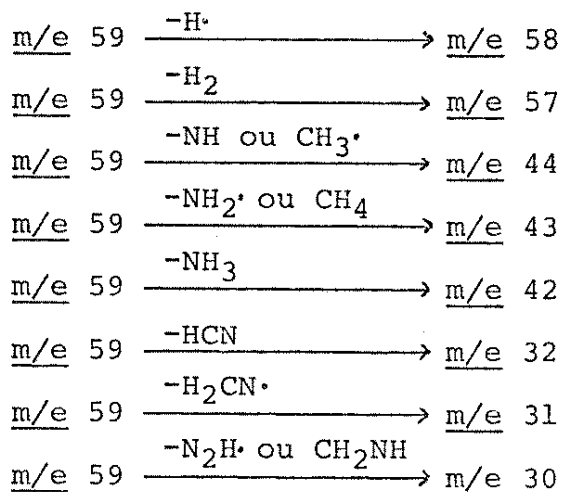
respectivamente.

O íon $|M-79|^+$ em m/e 135 do composto 47, íon i, mostra ape-

nas um pico em $0,786 E_1$ para a perda de $CH_2=NH$ formando o íon em m/e 106 (Fig. 98) que por sua vez perde HCN:



É interessante olhar o espectro de MIKE do íon em m/e 59 vindo dos compostos 46 e 47 (Fig. 99 a, b). Esperamos estruturas iguais. O íon do composto 46 apresenta picos em $0,984 E_1$, $0,964 E_1$, $0,748 E_1$, $0,726 E_1$, $0,712 E_1$, $0,544 E_1$, $0,527 E_1$ e $0,510 E_1$ para as transições:



O espectro do íon em m/e 59 do composto 47 é idêntico com exceção de um pico grande e agudo na posição $0,749 E_1$ que encobre o pico pequeno nesta posição. Este pico é devido a uma transição meta-estável na 1-LC e pela relação:

$$m'_2 = \frac{m_A \cdot E_1}{E_2}$$

temos $m'_2 = 79$. Sabemos que o íon em m/e 106 perde HCN formando o íon em m/e 79. Usando a relação:

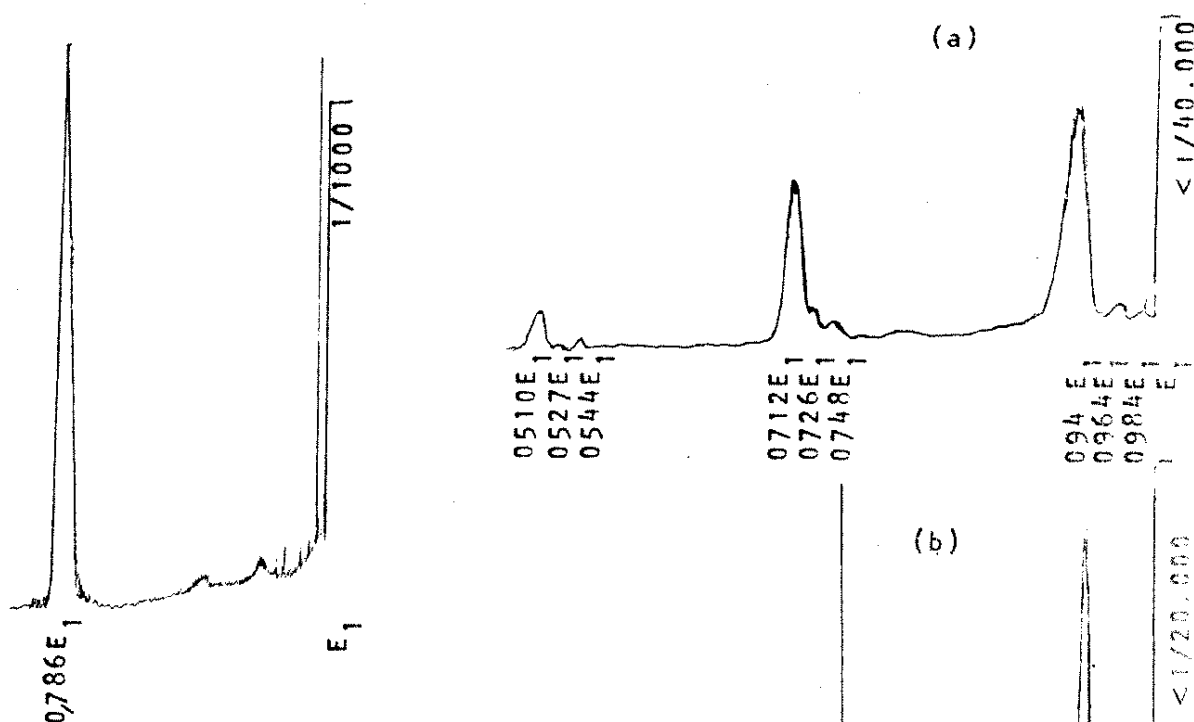


Fig. 98. Espectro de MIKE do íon em m/e 135 da 1-(p-toluenosulfonil)-2,2-dimetilhidrazina (47).

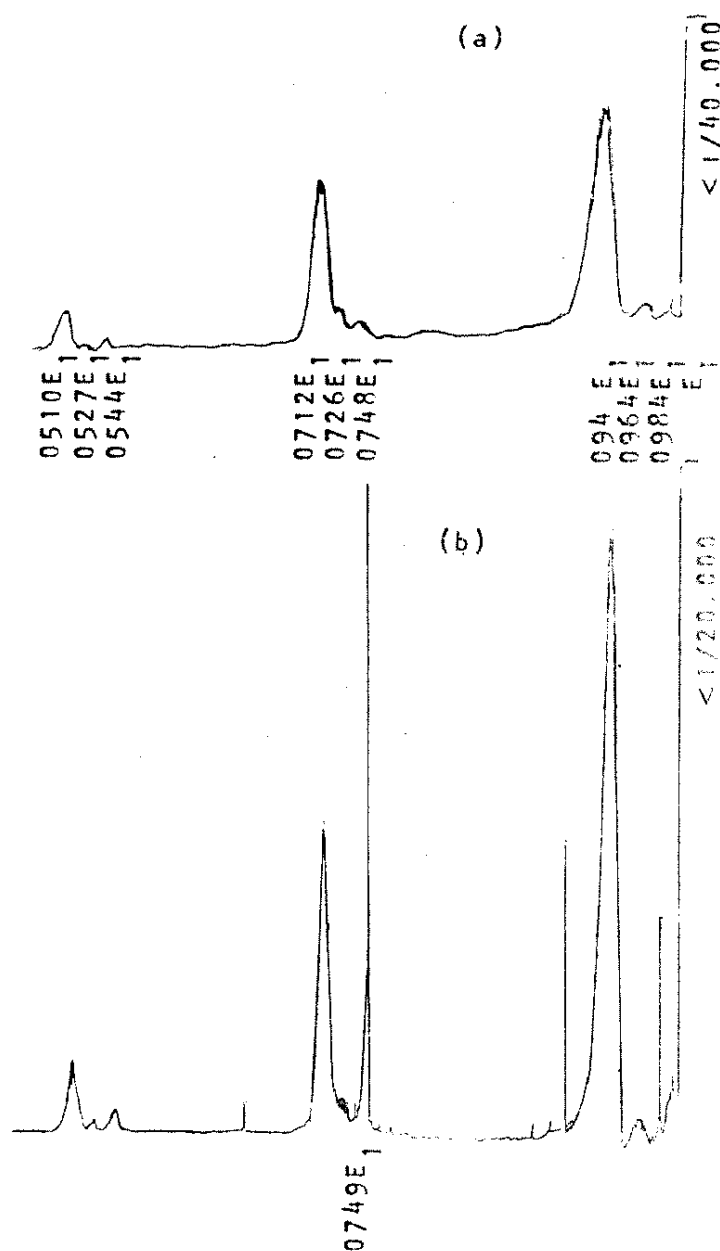
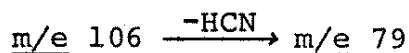


Fig. 99. Espectros de MIKE do íon em m/e 59 de: (a) 1-(benzenosulfonil)-2,2-dimetilhidrazina (46); (b) 1-(p-toluenosulfonil)-2,2-dimetilhidrazina (47).

$$m^* = m_2^2 / m_1$$

achamos $m^* = 58,9$ para esta transição. Portanto, concluímos que temos interferência da fragmentação:



Se não tivéssemos considerado esta interferência poderíamos chegar à conclusão errada de que os dois íons mostrassem estruturas diferentes.

O Esquema 17 mostra o mecanismo de fragmentação deste tipo de composto.

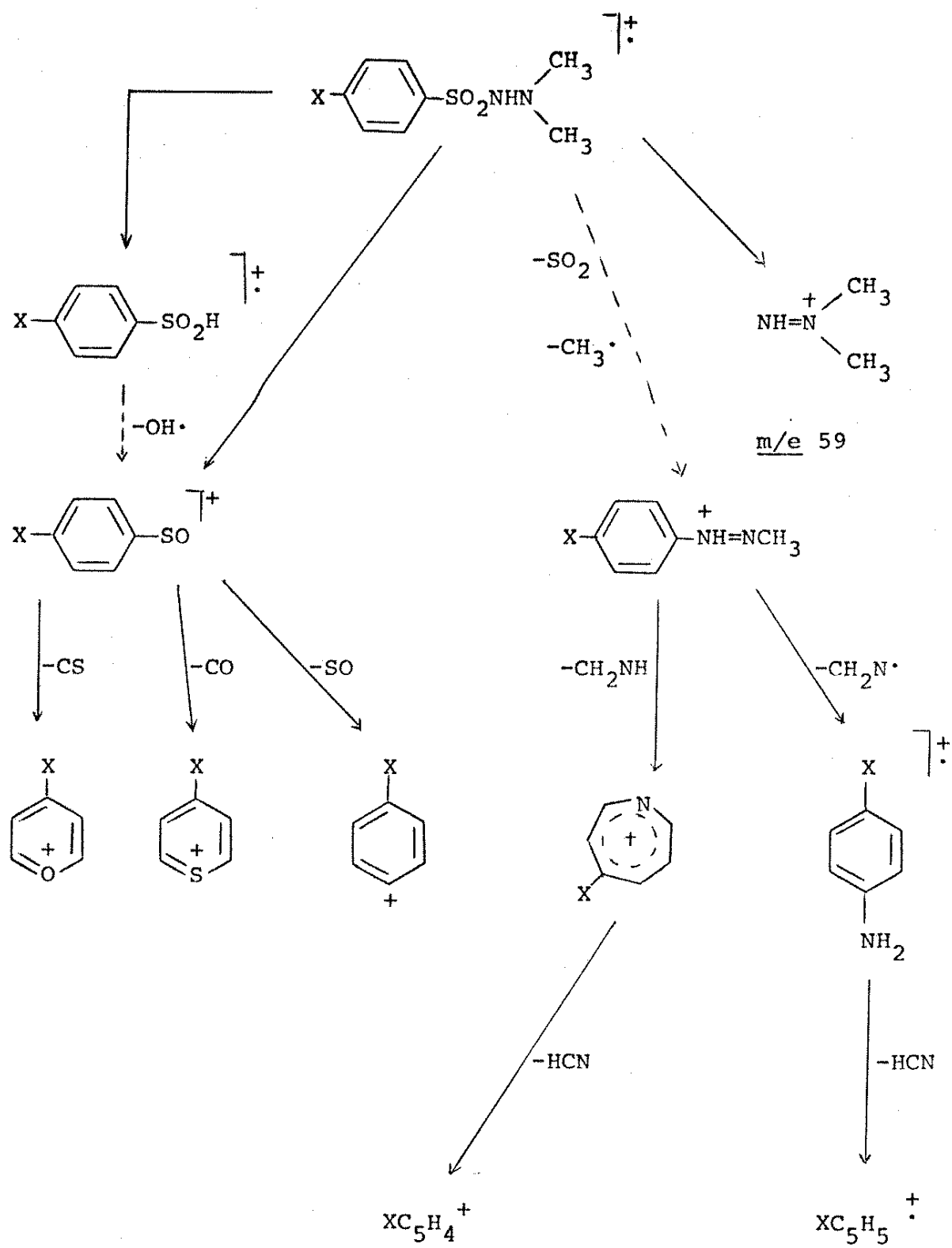
4.5. Conclusões

As bis-sulfonilhidrazinas (39, 40, 41) se fragmentam de uma maneira análoga às benzenosulfonilhidrazinas correspondentes (20, 21), isto é, via principalmente o íon $\text{ArSO}_2\text{H}_2^+$. Uma diferença é que o íon $\text{ArSO}_2\text{NHNH}^+$ formado pela clivagem da ligação N-S nos compostos 39, 40 e 41 tem uma tendência grande de perder a molécula $\text{NH}=\text{NH}$ formando assim o íon ArSO_2^+ que é um íon de baixa intensidade nos compostos 20 e 21.

Nos compostos 42 a 47, o caminho principal de fragmentação constatado por picos metaestáveis envolve a clivagem da ligação N-S do íon molecular com retenção da carga positiva no grupo com os nitrogênios. Estes íons são análogos ao íon $\text{NH}=\text{NH}_2^+$ (m/e 31) formado no espectro de massa das benzenosulfonilhidrazinas (I) estudadas no Capítulo 3 cuja formação não foi verificada por MIKES. Assim, os compostos 42 a 47 são os primeiros nos quais conseguimos confirmar a clivagem da ligação N-S talvez porque este caminho assume muita importância. De fato, nos compostos 42 a 45 vimos apenas o pico para esta transição nos espectros dos íons moleculares. Isto é razoável considerando a baixa intensidade dos íons envolvendo a parte da molécula contendo o grupo sulfonila.

Nos compostos 46 e 47, o íon $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NHNCH}_3^+$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$) assu

Esquema 17



me importância. Não verificamos íons metaestáveis para sua formação mas possivelmente envolve rearranjo com a perda de SO_2 e em seguida a saída de $\cdot\text{CH}_3$.

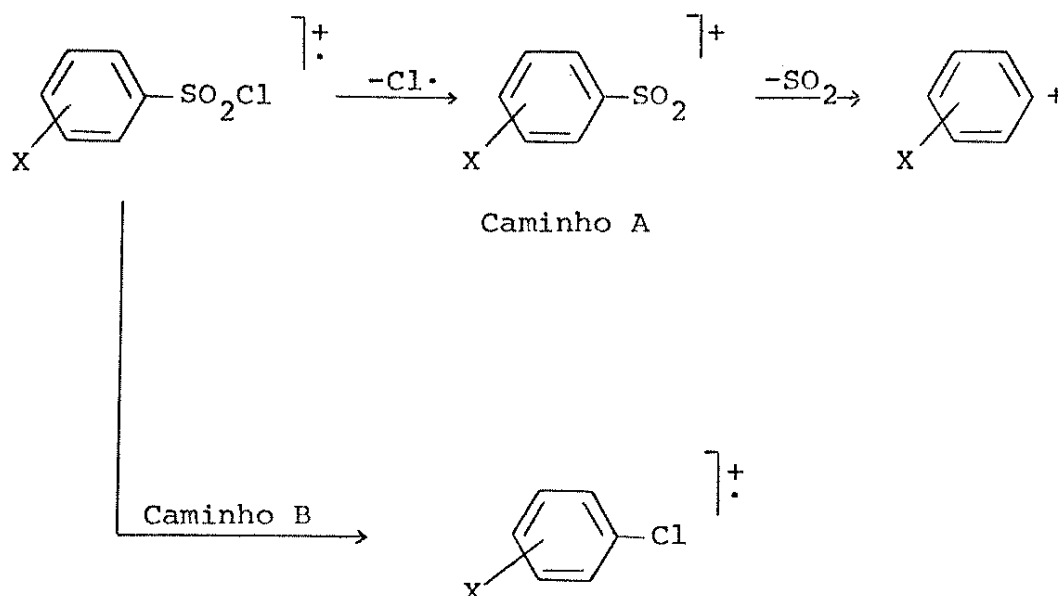
Concluindo, podemos ver que todos os compostos 39 a 47 fragmentam-se por clivagem da ligação N-S do íon molecular sendo que este caminho constitui quase o único caminho nos compostos 42 a 45 enquanto que os compostos 39 a 41 e 45 a 46 fragmentam-se também por rearranjo.

CAPÍTULO 5

Espectrometria de Massa dos Cloretos

de Benzenosulfonilas $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$

Os espectros de massa de alguns cloretos de benzenosulfonilas já foram estudados.^{26,28,29,30} Em geral a fragmentação de maior importância é a perda de cloro do íon molecular e em seguida a perda de SO_2 (Caminho A). O caminho envolvendo um rearranjo com a saída de SO_2 do íon molecular (Caminho B) é de mínima importância. Vimos que nas benzenosulfonilhidrazinas I ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$), o caminho envolvendo a perda de SO_2 do íon molecular é favorecido por grupos no anel que retiram elétrons. Portanto achamos interessante determinar também, se substituições no anel afetam o caminho de fragmentação nos cloretos de benzenosulfonilas, especialmente em termos do rearranjo do íon molecular com a saída de SO_2 .



As Figuras 100 a e 101 a mostram os espectros de massa dos cloretos de benzenosulfonila (48) e de p-toluenosulfonila (49).

Podemos ver que os fragmentos de maior intensidade resultam da perda de $\cdot\text{Cl}$ do íon molecular e da perda de SO_2 do íon $|\text{M}-\text{Cl}\cdot|^+$, como verificamos pelos espectros de MIKE (Fig. 100 b, c; 101 b, c). Os íons $|\text{M}-\text{Cl}\cdot|^+$ correspondem a $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2^+$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$), íons que também observamos nos espectros das bis-(benzenosulfonil)hidrazinas (39, 40, 41). A comparação dos íons correspondentes, isto é: $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^+$ do composto 48 com o íon $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^+$ do composto 39 e $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^+$ do composto 49 com o íon $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^+$ do composto 40 sugere que os íons das duas fontes apresentam estruturas iguais.

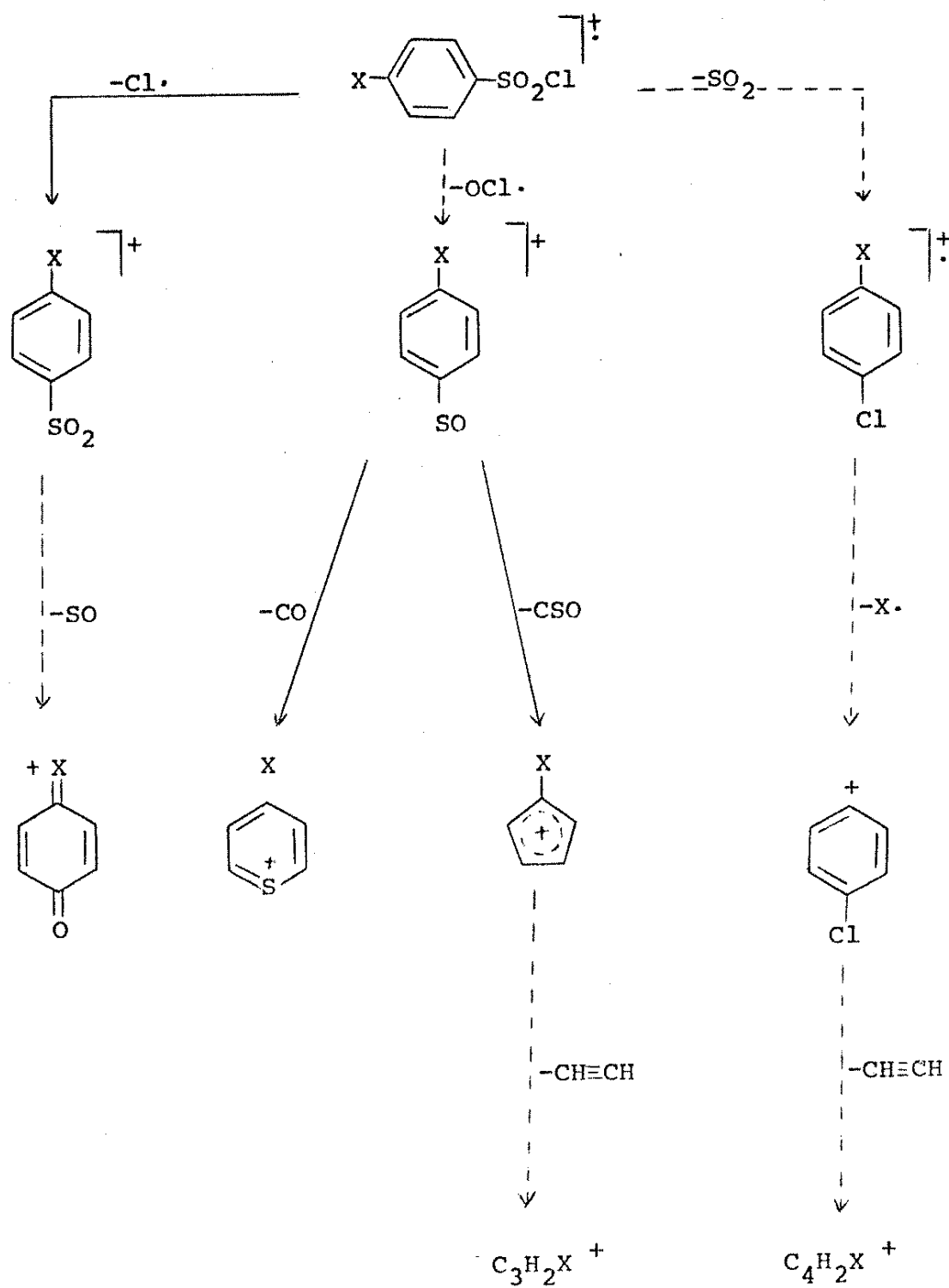
Apesar do aspecto mais complicado devido à presença dos isótopos dos dois halogênios (BrCl ou Cl_2), os espectros de massa e de MIKE dos cloretos de p-bromobenzenosulfonila (50, Fig. 102) e de p-clorobenzenosulfonila (51, Fig. 103) mostram que estes compostos fragmentam-se principalmente pelo caminho A. Entretanto, a presença dos picos $\text{M}+2$ dos isótopos ^{37}Cl e ^{81}Br ajudam na caracterização de alguns íons de baixas intensidades formados através de caminhos de menor importância. O caminho de formação destes íons apresentados na Tabela III é sugerido no Esquema 18.

As Figuras 104a, 105a, e 106a mostram os espectros de massa dos cloretos de p-, m-, e o-metoxibenzenosulfonilas (52, 53, 54) respectivamente. Comparando os compostos 52 e 54 vimos que ambos os espectros apresentam os picos: M^+ em m/e 206 e 208, $|\text{M}-\text{Cl}|^+$ em m/e 171 de 100% intensidade relativa, $|\text{M}-\text{Cl}-\text{SO}|^+$ em m/e 123 assim também como os picos em m/e 92, m/e 77, m/e 64 e m/e 63. O composto 52 também apresenta um pico em m/e 155 (8%) correspondendo a $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}^+$ e em m/e 107 (51%) correspondendo a $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4^+$. Por outro lado, o composto 54 mostra um pico em m/e 141 devido à saída de CH_2O do íon $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2^+$. Os espectros de MIKE dos íons M^+ de ambos os compostos (52, Fig. 104b; 54, Fig. 106b) mostram um

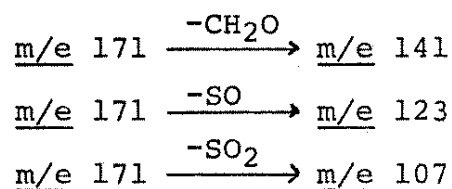
Tabela III. Íons Secundários contendo Cl e/ou Br nos Espectros de Massa dos Cloretos de p-Bromobenzenosulfonila (50) e p-Clorobenzenosulfonila (51).

Íon	Composto <u>50</u> (X=Br)		Composto <u>51</u> (X=Cl)	
	<u>m/e</u>	proporção aproximada	<u>m/e</u>	proporção aproximada
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}^+$	203,205	1:1	159,161	3:1
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{Cl}^+$	190,192,194	3:4:1	146,148,150	5:3:1
$\text{XC}_5\text{H}_4\text{S}^+$	175,177	1:1	131,133	3:1
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{O}^+$	171,173	1:1	127,129	3:1
XC_5H_4^+	143,145	1:1	99,101	3:1
XC_4H_2^+	129,131	1:1	85,87	3:1
XC_3H_2^+	117,119	1:1		
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}^+$	111,113	3:1		

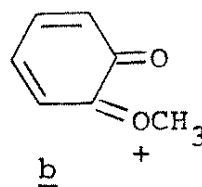
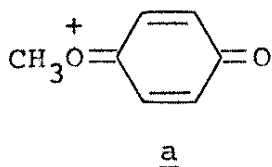
Esquema 18



pico para a perda de $\cdot\text{Cl}$ consistente com a fragmentação por caminho A. Entretanto, os íons $|\text{M-Cl}|^+$ (52, Fig. 104c; 54, Fig. 106c) apresentam picos em $0,825 E_1$, $0,721 E_1$, e $0,627 E_1$ para as transições:



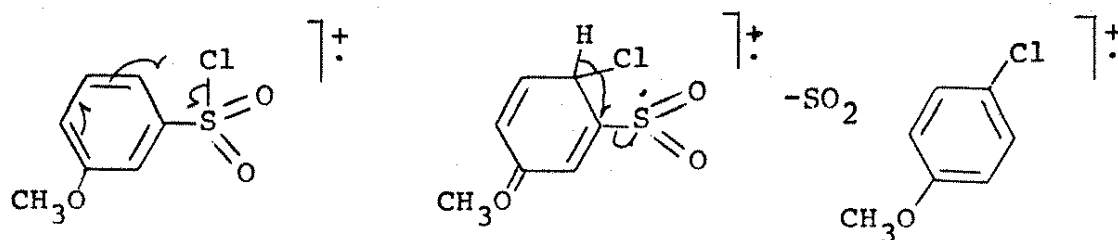
nas relações 1:20:10 e 3:17:1 respectivamente. Com isto, podemos ver que o pico principal envolve a saída de SO formando os íons a e b. Assim, vimos um efeito do substituinte deste íon, que mos-



tra uma fragmentação mais complicada do que esperada pelo caminho A.

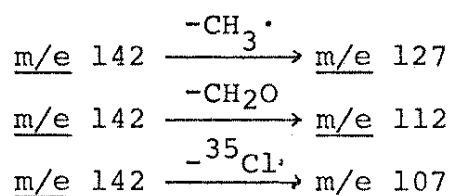
No espectro de massa do cloreto de m-metoxibenzenosulfonila (53, Fig. 105a), o íon $|\text{M-Cl}|^+$ só apresenta intensidade relativa de 34%. Outras diferenças em relação aos outros isômeros envolvem a ausência do pico em m/e 123 e a presença do pico em m/e 142 (20%) correspondendo a $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}^+$. O espectro de MIKE do íon molecular mostra picos grandes para as saídas de $\text{Cl}\cdot$ e SO_2 confirmando a formação deste íon por impacto de elétrons. O espectro de MIKE do íon $|\text{M-Cl}|^+$ (Fig. 105c) apresenta um pico correspondendo à perda de SO_2 . Assim, podemos ver que ambos os caminhos A e B são importantes. O caminho B não é importante nos espectros dos isômeros 52 e 54. Achamos que isto podia ser uma indicação que o rearranjo requer a participação do carbono em orto ao grupo

sulfonila, possivelmente da seguinte maneira:



Se isto fôr o caso, o íon $|M-SO_2|^+$ deveria ter a estrutura do íon molecular da p- ou o-cloroanisol. Por outro lado, se o cloro migra para o mesmo carbono do grupo sulfonila, a estrutura deveria ser do m-cloroanisol. Por isto, decidimos comparar as fragmentações dos íons moleculares dos p-, m- e o-cloroanisóis com o íon $|M-SO_2|^+$ do composto 53 no fim de decidir o caminho envolvido.

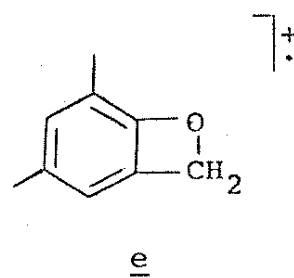
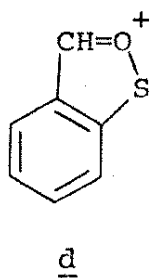
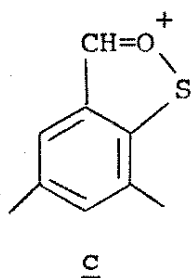
A Figura 107 mostra o espectro de MIKE do íon $|M-SO_2|^+$ do composto 53. Podemos ver picos em 0,894 E_1 , 0,788 E_1 e 0,757 E_1 nas proporções 5:20:4 respectivamente correspondendo a:



Os espectros de MIKE dos íons moleculares dos p- e o-cloroanisóis (Fig. 108 a, c respectivamente) mostram um pico grande em 0,894 E_1 para a perda de $CH_3\cdot$ e picos pequenos em 0,788 E_1 e 0,757 E_1 para as perdas de CH_2O e de $Cl\cdot$. Entretanto, o espectro de MIKE do m-cloroanisol (Fig. 108 b) só mostra picos em 0,788 E_1 e 0,757 E_1 na relação de alturas 5:1 respectivamente para as perdas de CH_2O e $\cdot Cl$. O espectro não contém um pico para a perda de $\cdot CH_3$. Com estes dados podemos concluir que o fragmento $|M-SO_2|^+$ do composto 53 é uma mistura de íons provavelmente com as estruturas de p-, m- e o-cloroanisóis. Portanto, a saída de SO_2 envolve dois

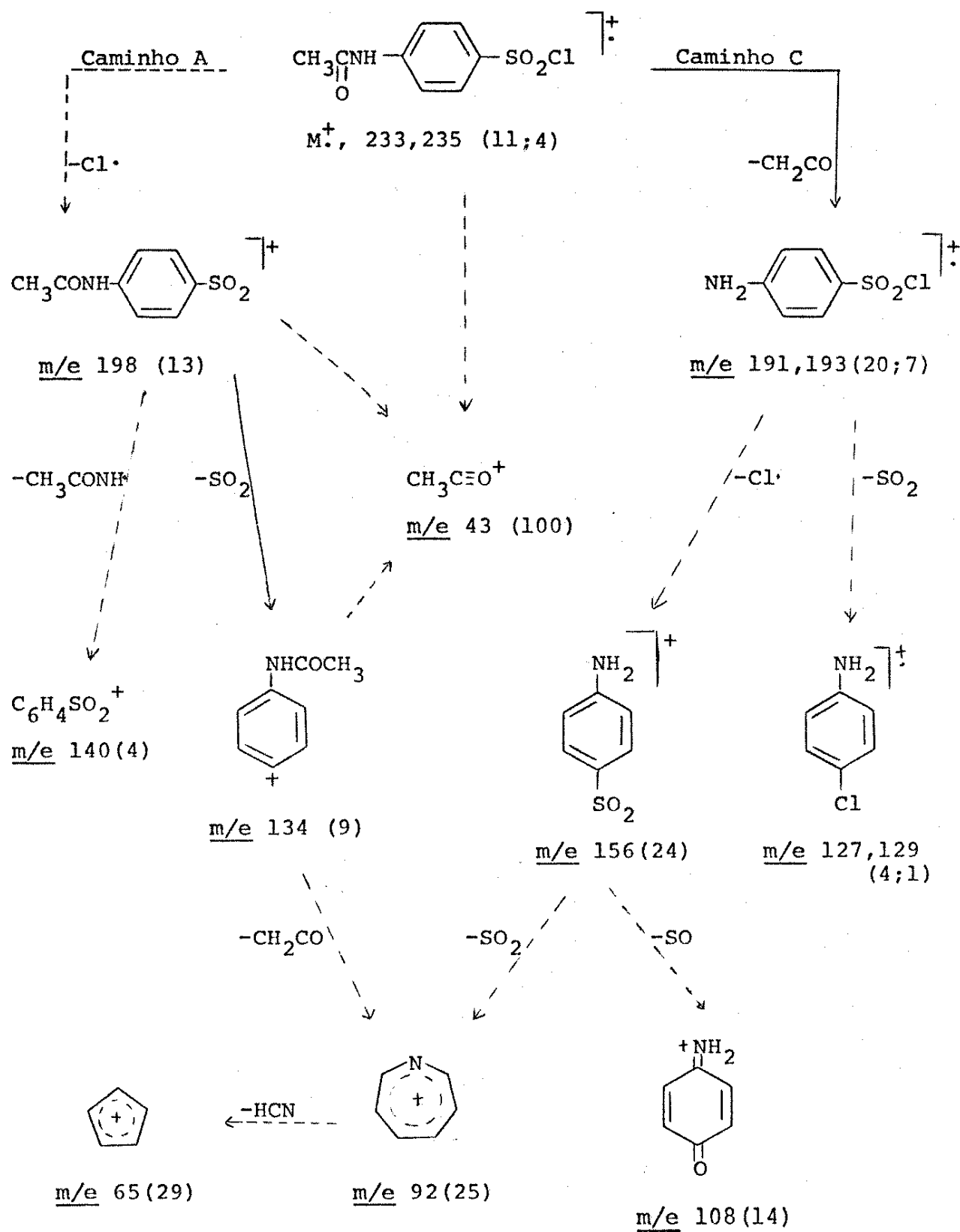
mecanismos: 1) a migração do cloro para o carbono contendo o grupo sulfonila; 2) a migração do cloro para o carbono em orto ao grupo sulfonila.

O caminho principal de fragmentação do íon molecular do cloreto de 2,4,6-trimetilbenzenosulfonila (55, Fig. 109) envolve a perda de $\cdot\text{Cl}$. Além da perda de SO_2 , o MIKES do íon $|\text{M}-\text{Cl}|^+$ (m/e 183) mostra um pico para a saída da água formando o íon c em m/e 165 que requer a participação de um dos grupos metilas em orto ao grupo sulfonila, análogo ao íon em m/e 137 (d) observado no espectro de massa do cloreto de 2-toluenosulfonila²⁹. O íon em m/e 134 provavelmente corresponde ao íon e, o que pode ser formado pela perda de HCl e SO do íon molecular.



O espectro de MIKE do íon molecular junto com o espectro de massa do cloreto de p-acetamidabenzenosulfonila (56, Fig. 110 a, b) mostra que a fragmentação principal deste composto é via a perda de ceteno ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$). Isto pode ser visto mais claramente no Esquema 19 que racionaliza os fragmentos principais do espectro de massa. Assim fica óbvio que os picos derivados de fragmentação inicial do substituinte no íon molecular (Caminho C) estão em maior abundância do que os picos resultantes do caminho A.

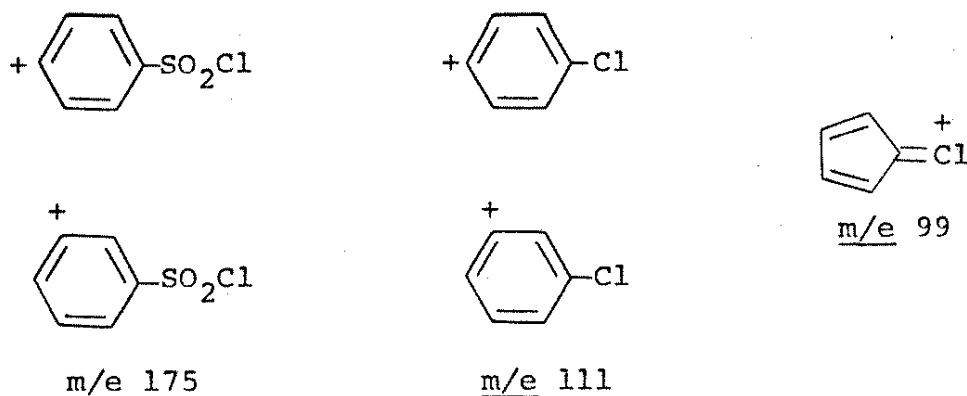
Os espectros de massa dos cloretos de p- e m-carboxibenzeno sulfonila (57, Fig. 111a; 58, Fig. 112a) são praticamente idênticos apresentando os picos principais: M^+ (m/e 220), $|\text{M}-\text{Cl}|^+$ (m/e

Esquema 19^a

a m/e (%)

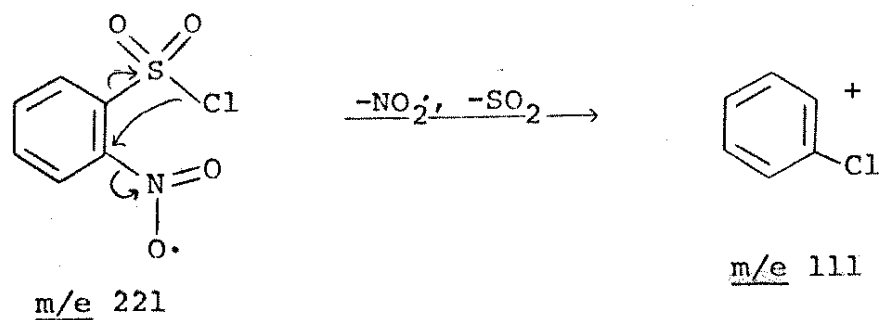
185), e $|M-Cl-SO_2|^+$ (m/e 121) mostrando assim a fragmentação principal pelo caminho A. O pico pequeno em m/e 139 corresponde a $COC_6H_4Cl^+$.

Os picos principais nos espectros de massa dos cloretos de p- e m-nitrobenzenosulfonila (59, Fig. 113a; 60, Fig. 114a respectivamente) também são devido à fragmentação pelo caminho A. Entretanto, observamos picos de baixa intensidade contendo cloro em m/e 175 (59, 6%; 60, 4%), m/e 111 (9%, 5%) e m/e 99 (13%, 8%) correspondendo a:

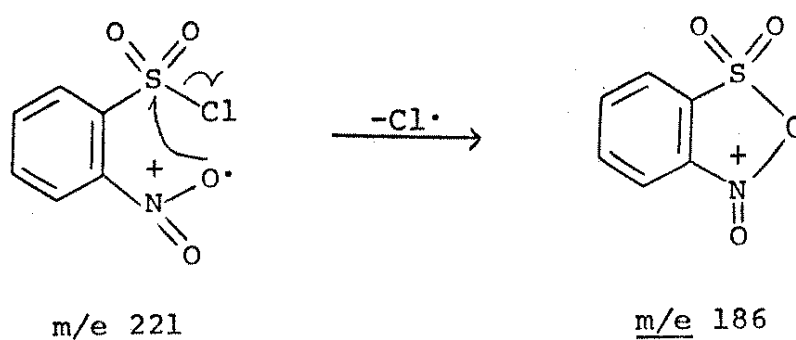


A formação destes picos envolve a fragmentação do substituinte.

Contrário aos compostos 59 e 60, o espectro de massa do cloreto de o-nitrobenzenosulfonila (61, Fig. 115a) não mostra um pico em m/e 122 correspondendo o íon $NO_2C_6H_4^+$. Também, há presença dos picos de baixa intensidade contendo cloro, mas esta vez, são em m/e 111 (21%) e m/e 99 (4%). A ausência do pico em m/e 175 pode ser uma indicação de que NO_2 e SO_2 são perdidos em uma etapa:



indicando assim um efeito orto. O espectro de MIKE do íon molecular deste composto (Fig. 115b) mostra um pico correspondendo à perda de cloro aparentemente igual aos outros compostos. Entretanto, comparando a forma deste pico com os outros, notamos que este pico é muito mais largo. Provavelmente, isto seja uma indicação de que o mecanismo desta saída e a estrutura do íon formado é diferente do que apresentado no caminho A:



uma outra indicação do efeito em orto.

Resumindo (Tabela IV), podemos ver que nestes compostos, a fragmentação principal envolve a saída de $\text{Cl}\cdot$ do íon molecular e na maioria dos casos a perda de SO_2 do íon $|\text{M}-\text{Cl}|^+$ (caminho A). Duas exceções são o composto 56 no qual a fragmentação do substituinte compete favoravelmente com o caminho A e o composto 53 no qual o caminho envolvendo a perda de SO_2 do íon molecular (caminho B) é favorável. A importância do caminho B só no composto 53 mostra que o efeito do substituinte na fragmentação não é tão fácil analisar como nas benzenosulfonilhidrazinas. Talvez isto seja uma consequência do envolvimento de mais do que um mecanismo de rearranjo.

Tabela IV. Espectros de Massa dos Cloretos de Benzenosulfonila.^a

X	M ⁺	[M-Cl] ⁺	[M-Cl-SO ₂] ⁺	M-SO ₂	Outros íons acima de 10%
48, H	176 (26) 178 (10)	141 (70)	77 (100)	112 (2) 114 (0,7)	51 (29), 50 (12)
49, 4-CH ₃	190 (51) 192 (18)	155 (97)	91 (100)		92 (14), 89 (10), 65 (29) 63 (11)
50, 4-Br	254 (43) 256 (59) 258 (16)	219 (92) 221 (92)	155 (100) 157 (100)	190 (6) 192 (8) 194 (2)	145 (11), 143 (12), 111 (18), 108 (10), 96 (13), 77 (15), 76 (97), 75 (100), 74 (91), 63 (25), 51 (32), 50 (99)
51, 4-Cl	210 (10) 212 (6) 214 (1)	175 (48) 177 (15)	111 (100) 113 (32)	146 (3) 148 (2)	76 (16), 75 (74), 74 (24) 51 (14), 50 (44)
52, 4-OCH ₃	206 (28) 208 (10)	171 (100)	107 (51)	142 (1,5) 144 (0,5)	123 (21), 92 (45), 77 (63), 64 (30), 63 (25), 50 (15)
53, 3-OCH ₃	206 (48) 208 (17)	171 (34)	107 (100)	142 (20) 144 (7)	112 (16), 92 (65), 77 (75), 64 (38), 63 (28)
54, 2-OCH ₃	206 (48) 208 (18)	171 (100)	107 (2)	142 (2,5) 144 (0,5)	141 (12), 123 (15), 92 (38) 79 (28), 78 (11), 77 (95), 64 (20), 63 (20), 51 (21), 50 (10)
55, 2,4,6-tri CH ₃	218 (21) 220 (8)	183 (27)	119 (100)	154 (0,2) 156 (0,7)	134 (13), 118 (30), 117 (27), 115 (113), 103 (20), 91 (39), 78 (10), 77 (20), 65 (11), 51 (13)
56, 4-NHCOCH ₃	233 (11) 235 (4)	198 (13)	134 (9)	169 (0,3) 171 (0,1)	191 (20), 156 (24), 108 (14), 92 (28), 65 (29), 64 (11), 63 (11), 43 (100)
57, 4-COOH	220 (22) 222 (9)	185 (100)	121 (90)	156 (2) 158 (0,6)	76 (27), 75 (21), 74 (14) 65 (84), 51 (17), 50 (32)
58, 3-COOH	220 (15) 222 (6)	185 (80)	121 (93)	156 (1) 158 (0,6)	76 (36), 75 (25), 74 (15), 65 (100), 51 (20), 50 (39)
59, 4-NO ₂	221 (40) 223 (17)	186 (100)	122 (87)	157 (0,4) 159 (0,2)	99 (13), 92 (47), 77 (11), 76 (86), 75 (86), 74 (39), 64 (27), 63 (22), 51 (13), 50 (86)
60, 3-NO ₂	221 (21) 223 (8)	186 (100)	122 (75)	157 (0,7) 159 (1)	92 (20), 76 (62), 75 (63), 74 (16), 64 (10), 50 (49)
61, 2-NO ₂	221 (12) 223 (4)	186 (100)	122 (2)	157 (0,4) 159 (0,1)	111 (21), 92 (17), 78 (12), 76 (51) 75 (35), 74 (18), 64 (31) 63 (23), 51 (24), 50 (74) 30 (27).

^a m/e (%).

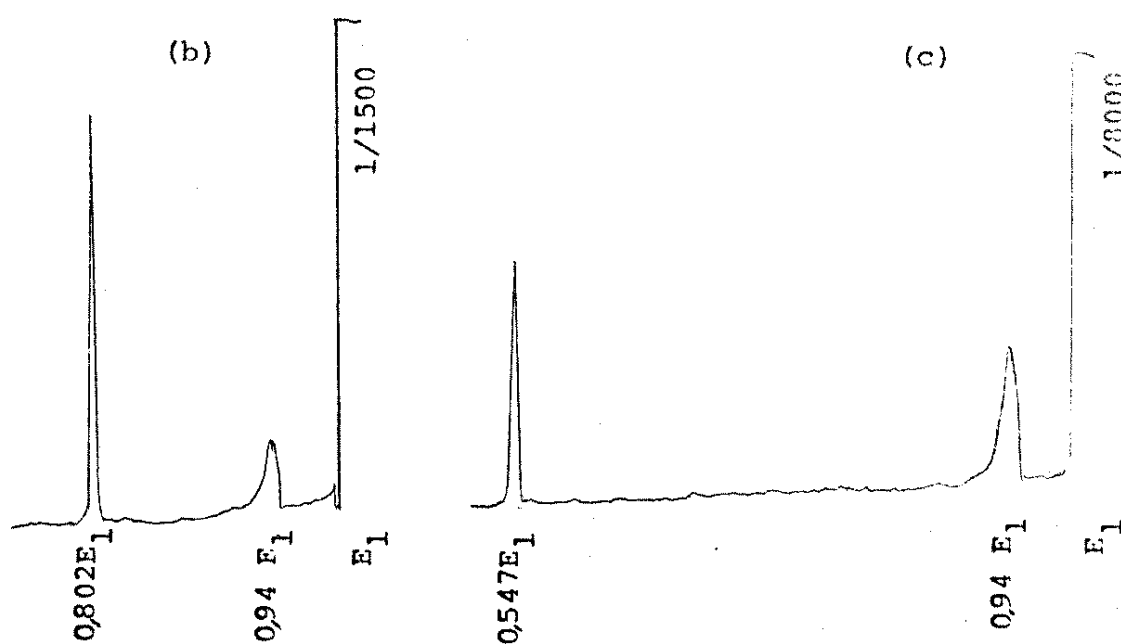
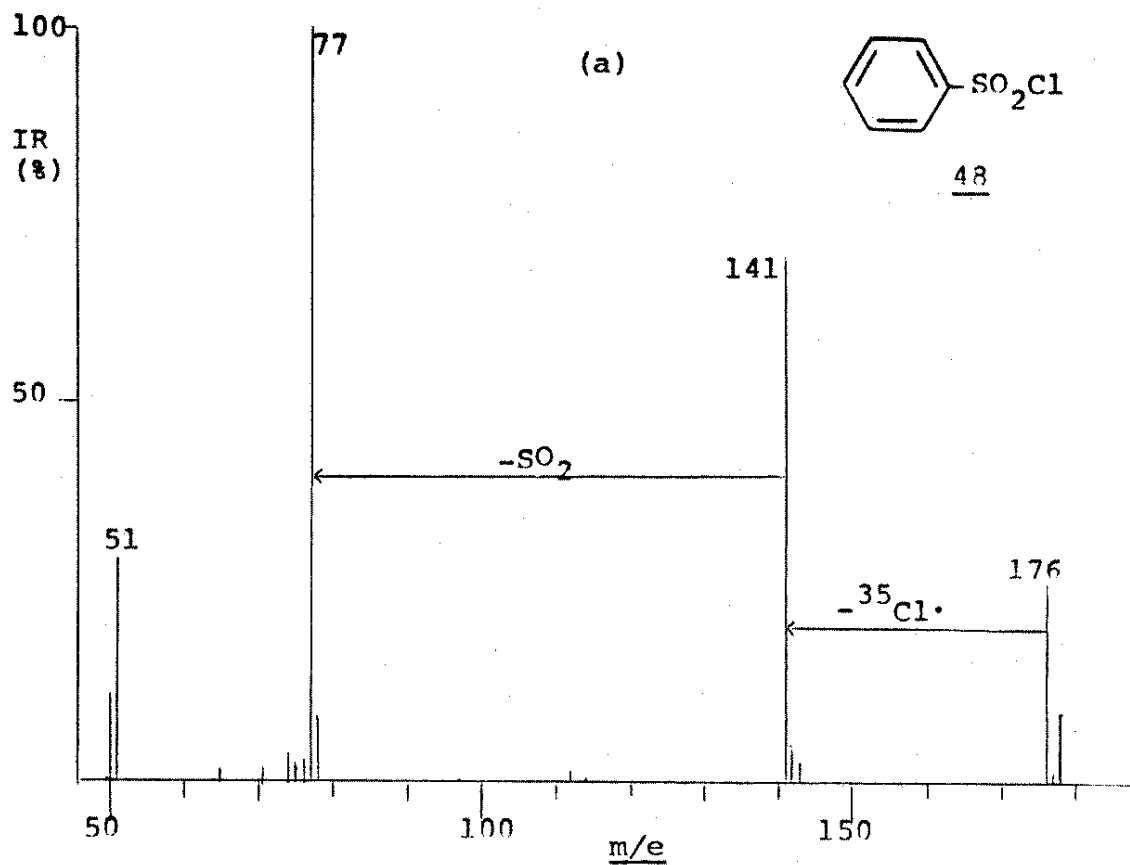


Fig. 100. Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 176); (c) MIKE do íon $[M-Cl]^+$ (m/e 141) do cloreto de benzenosulfonila (48).

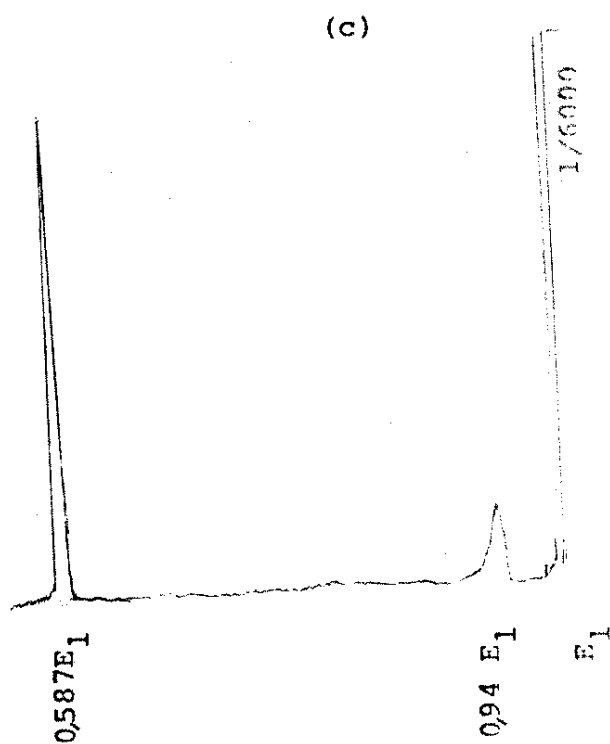
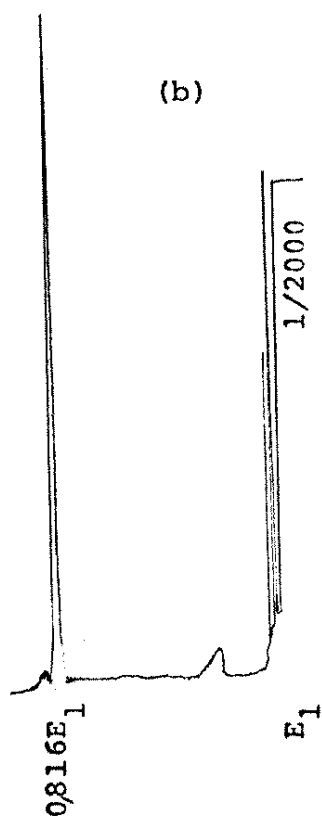
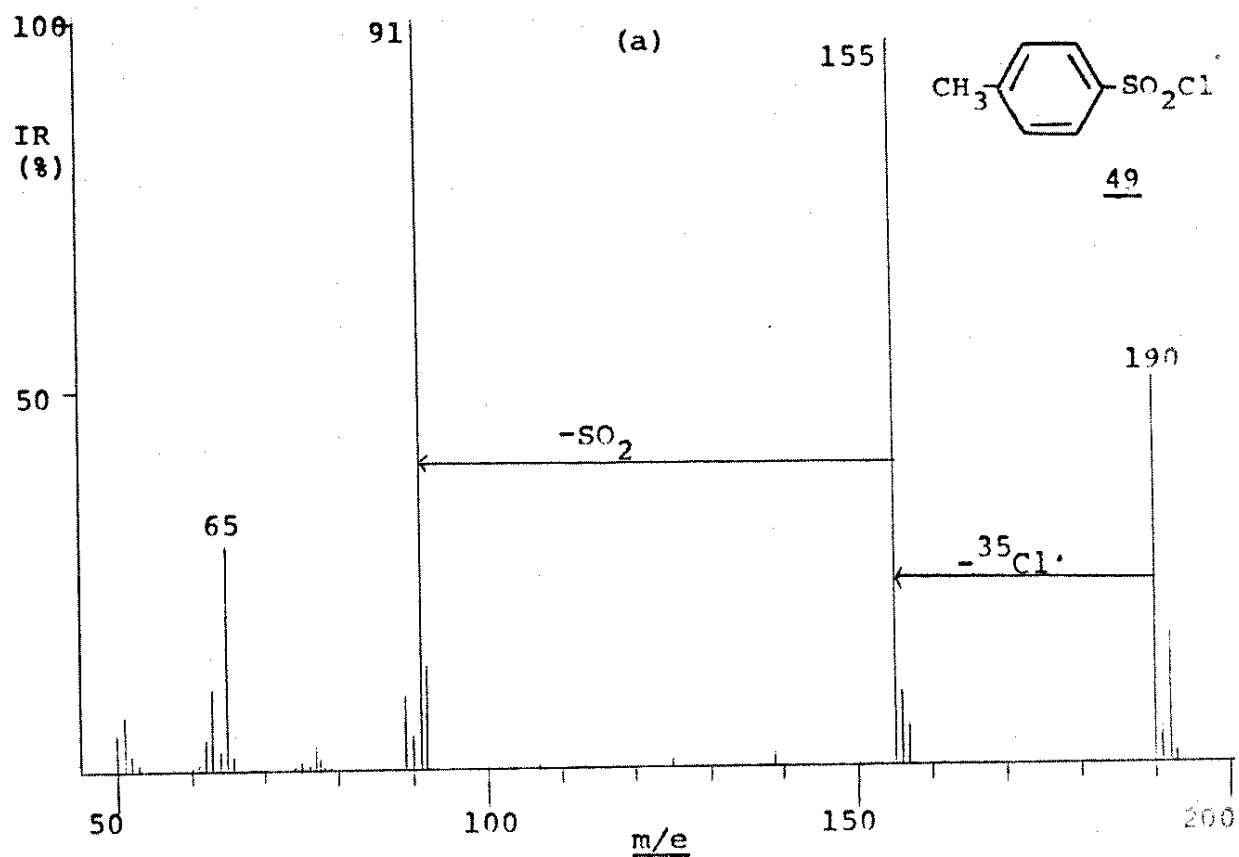


Fig. 101. Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 190); (c) MIKE do íon $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (m/e 155) do cloreto de p-toluenosulfonila (49).

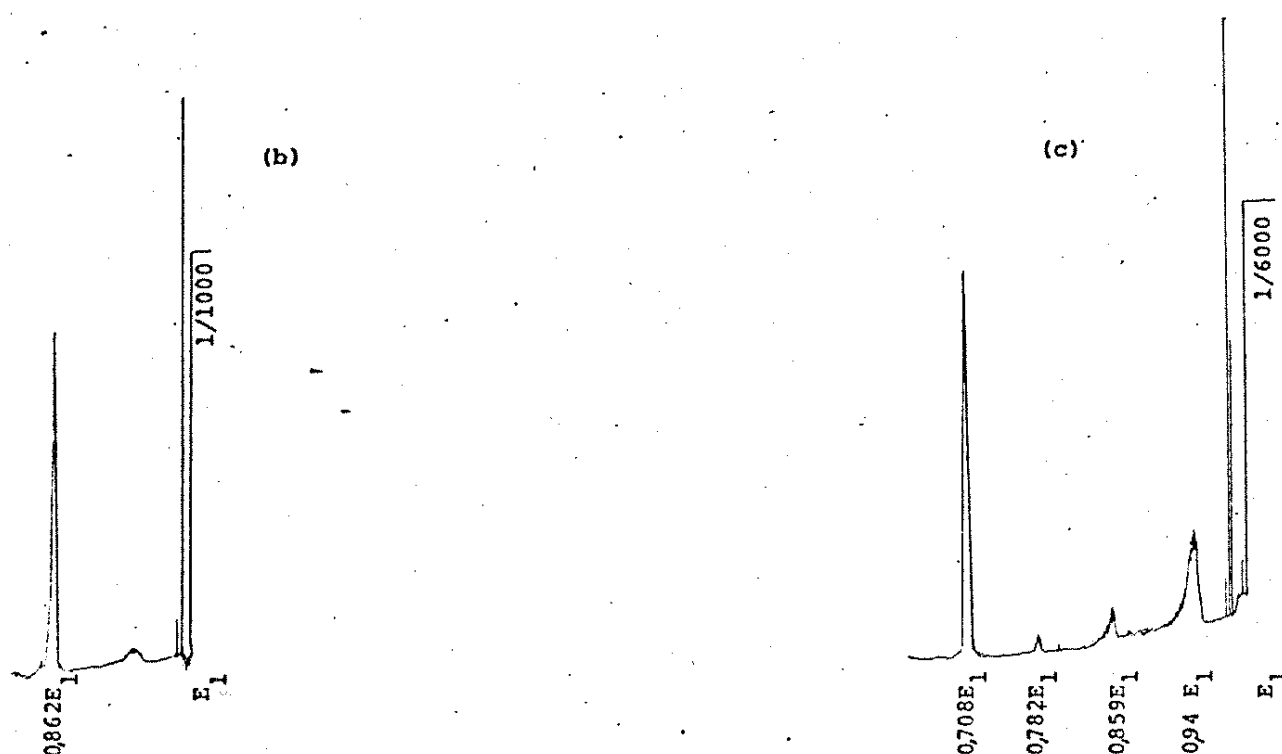
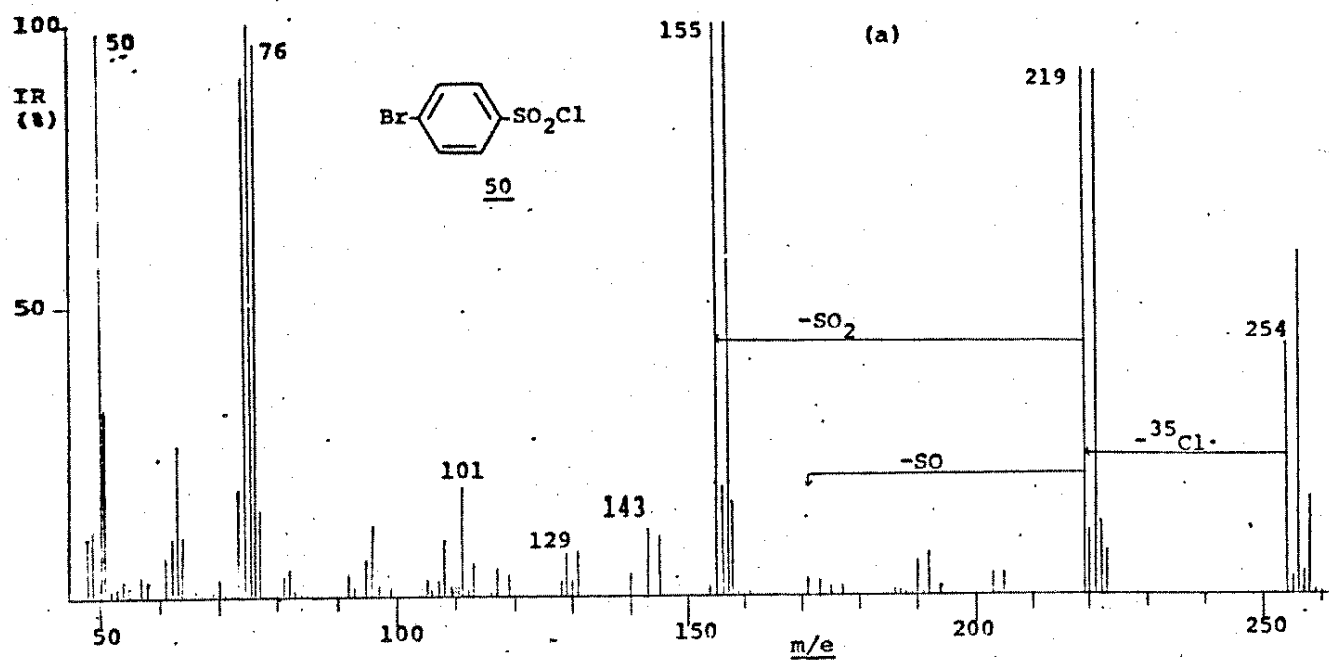


Fig. 102. Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 254); (c) MIKE do íon $[M-Cl]^+$ (m/e 219) do cloreto de p-bromobenzenosulfonila (50).

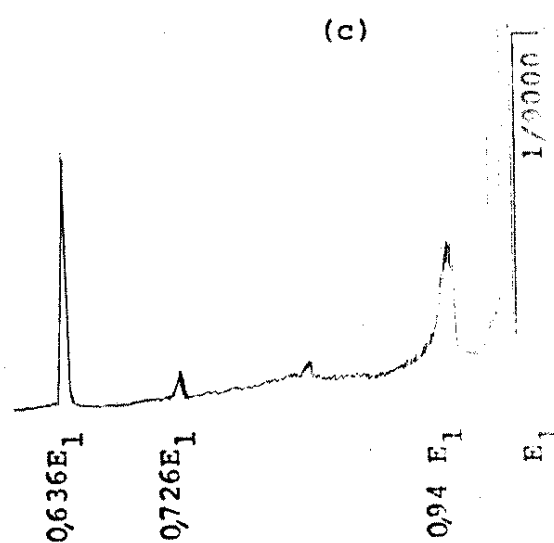
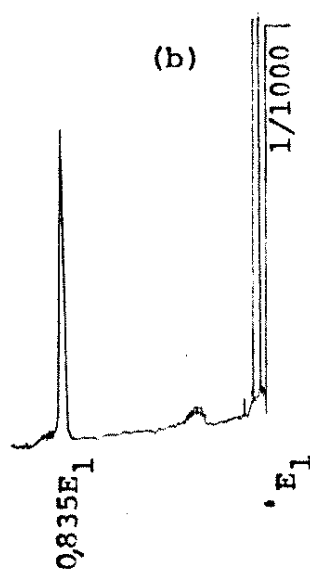
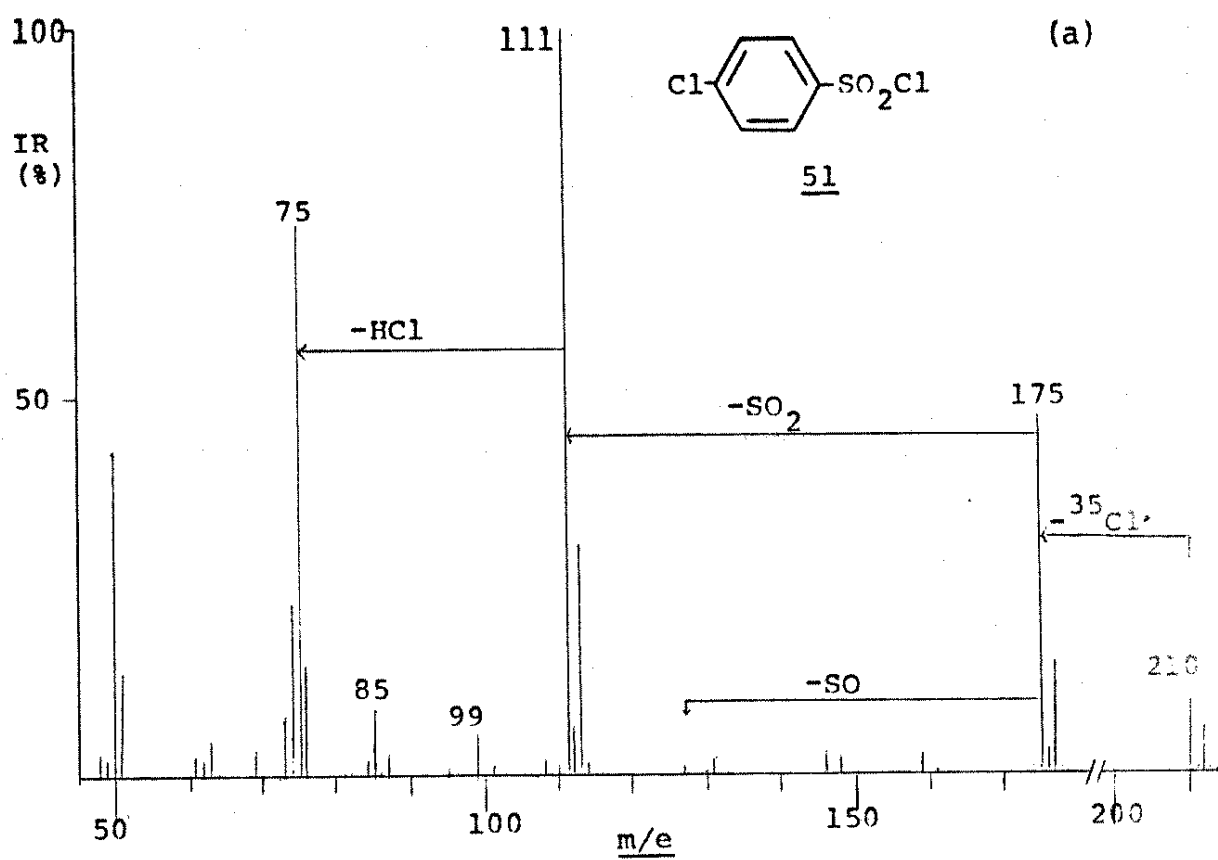


Fig. 103. Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 210); (c) MIKE do íon $[M-Cl]^+$ (m/e 175) do cloreto de p-clorobenzenosulfonila (51).

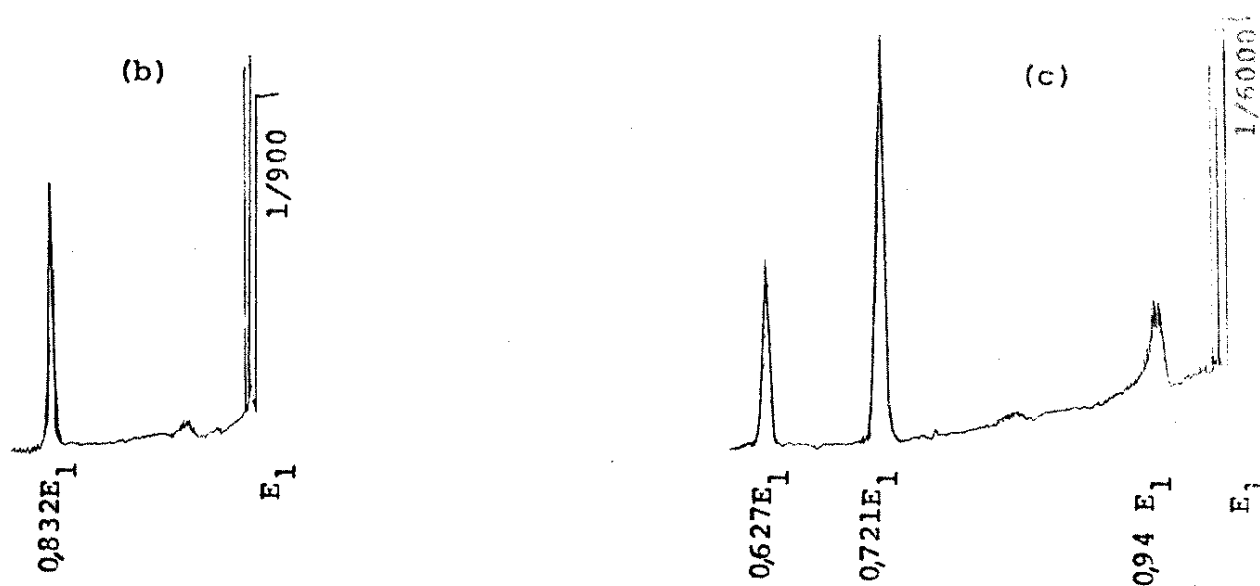
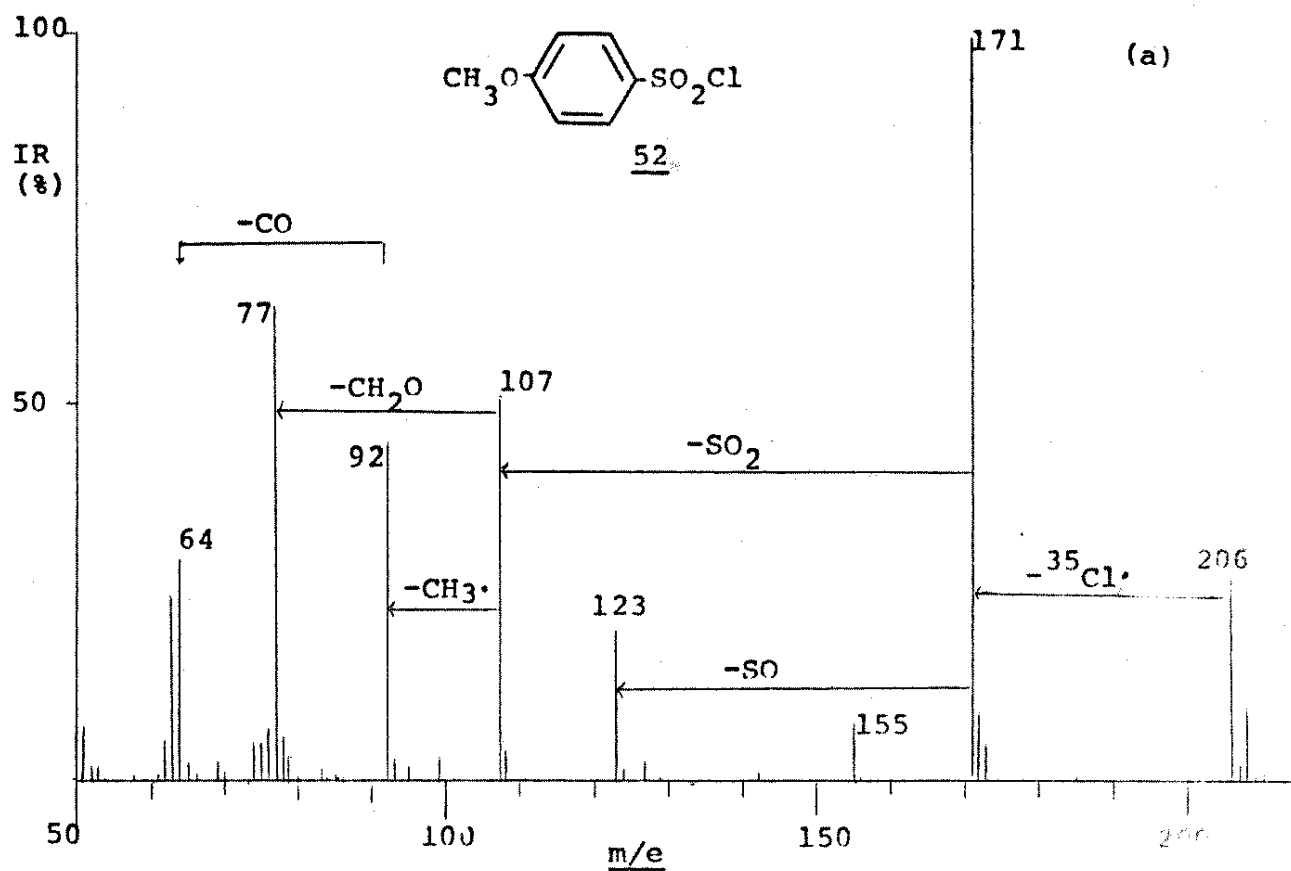


Fig. 104. Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 206); (c) MIKE do íon $[M-Cl]^+$ (m/e 171) do cloreto de p-metoxibenzenosulfonila (52).

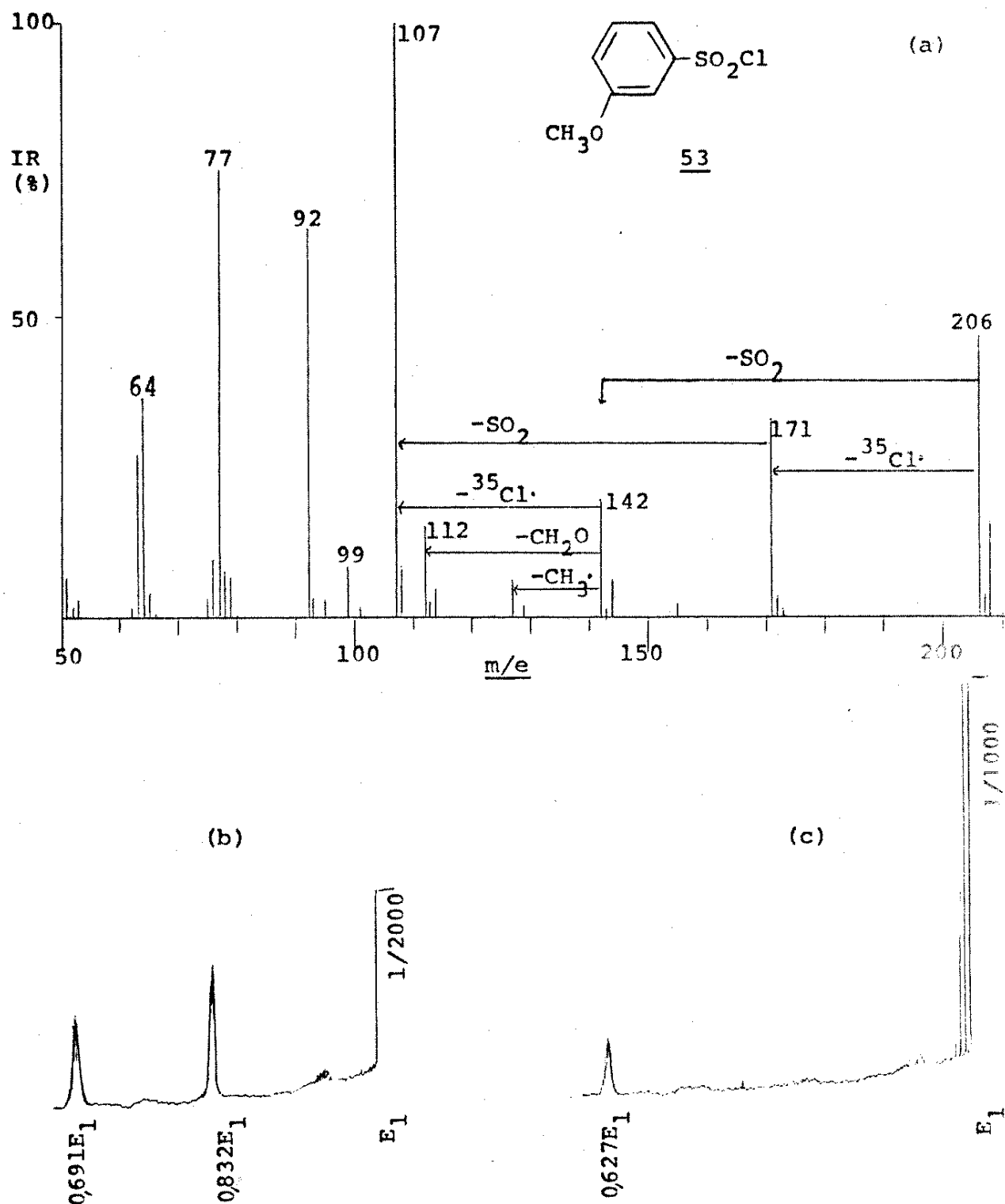


Fig. 105. Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 206); (c) MIKE do íon $[M-Cl]^+$ (m/e 171) do cloreto de *m*-metoxibenzenosulfonila (53).

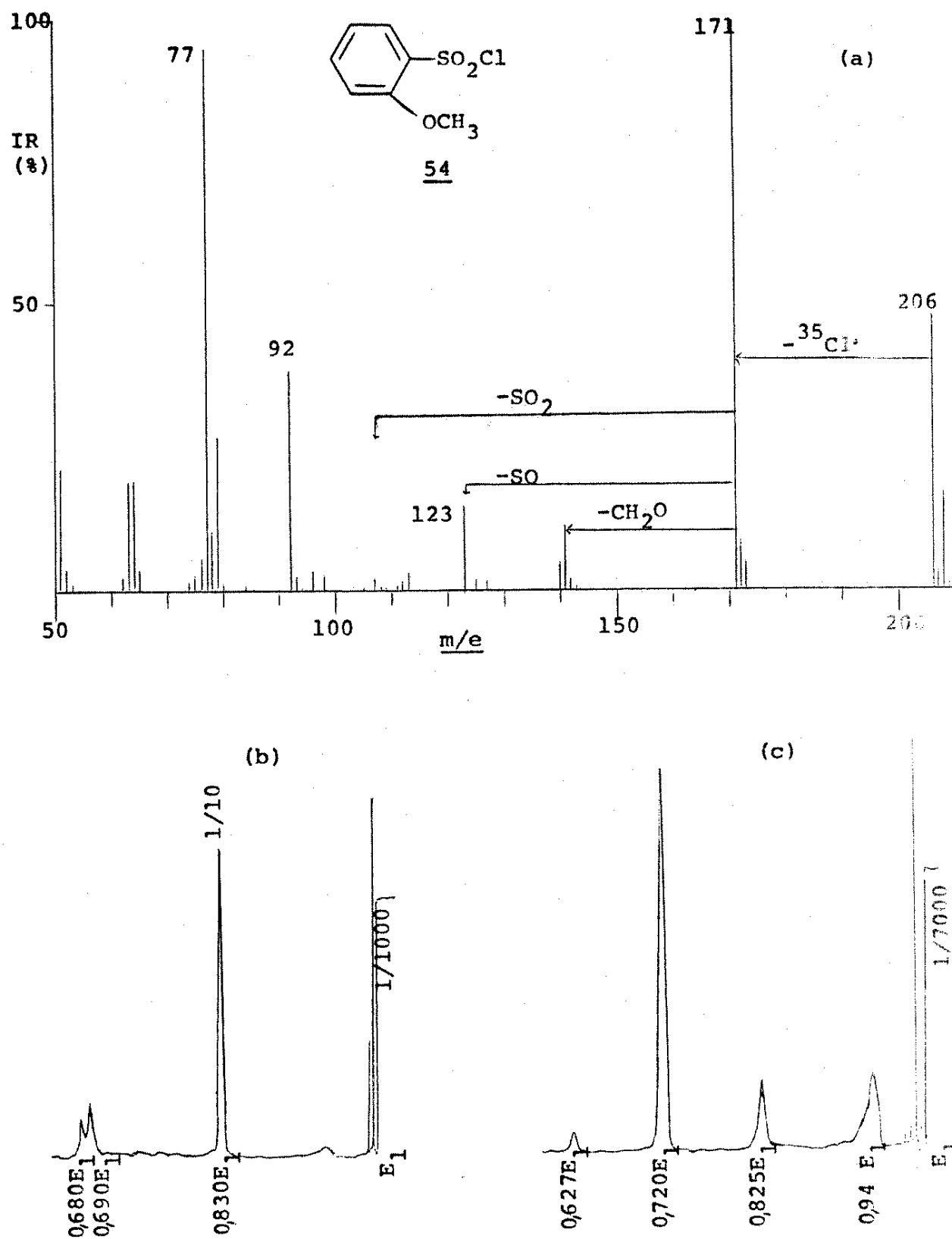


Fig. 106. Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 206); (c) MIKE do íon $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (m/e 171) do cloreto de o-metoxibenzenosulfonila (54).

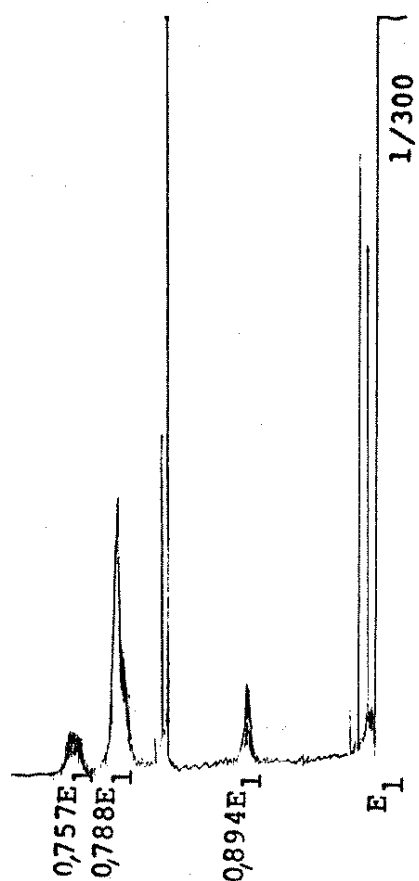


Fig. 107. Espectro de MIKE do íon $[M-SO_2]^+$ (m/e 142) do cloreto de m-metoxi-benzenosulfonila (53).

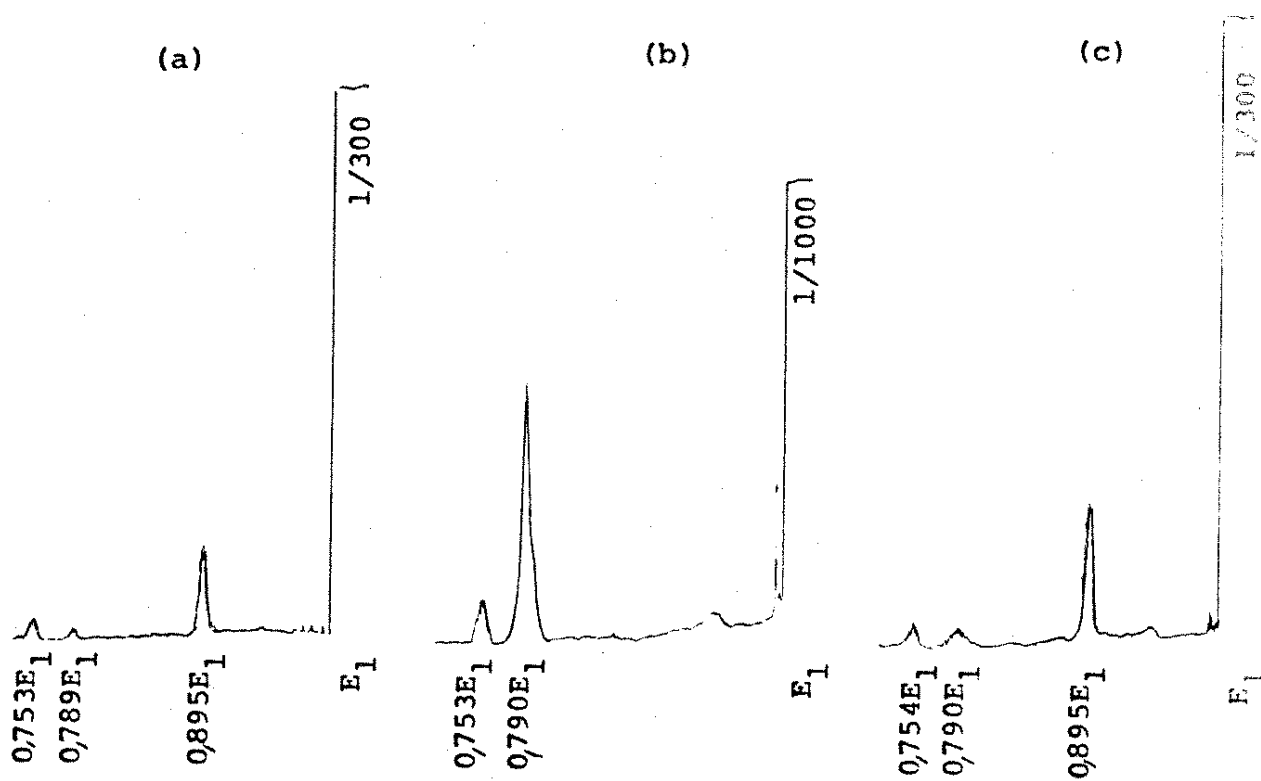


Fig. 108. Espectros de MIKE dos íons M^+ de: (a) p-cloroanisol; (b) m-cloroanisol; (c) o-cloroanisol.

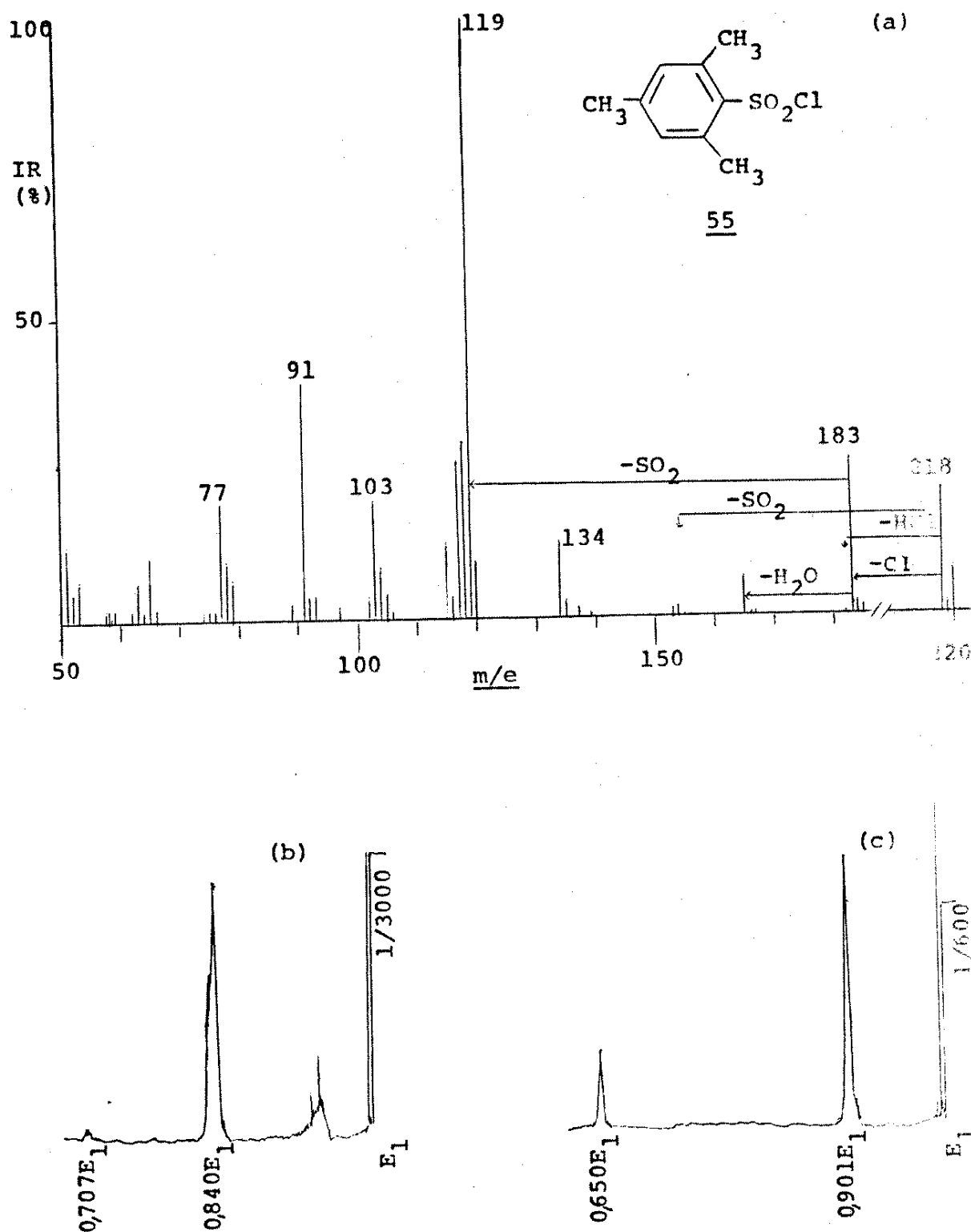


Fig. 109. Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 218); (c) MIKE do íon $[M-Cl]^+$ (m/e 183) do cloreto de 2,4,6-trimetilbenzenosulfonila (55).

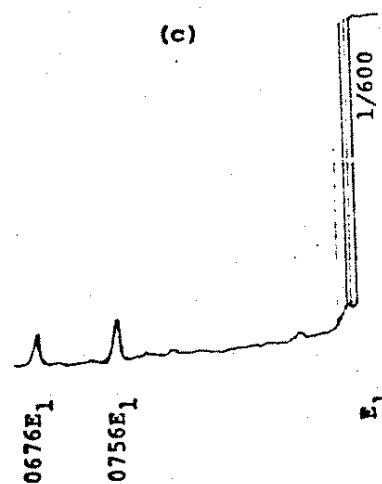
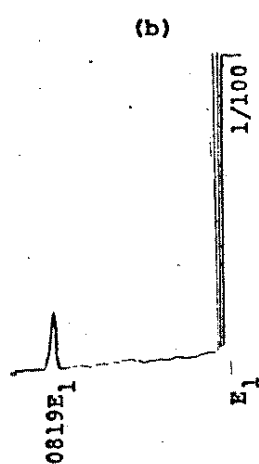
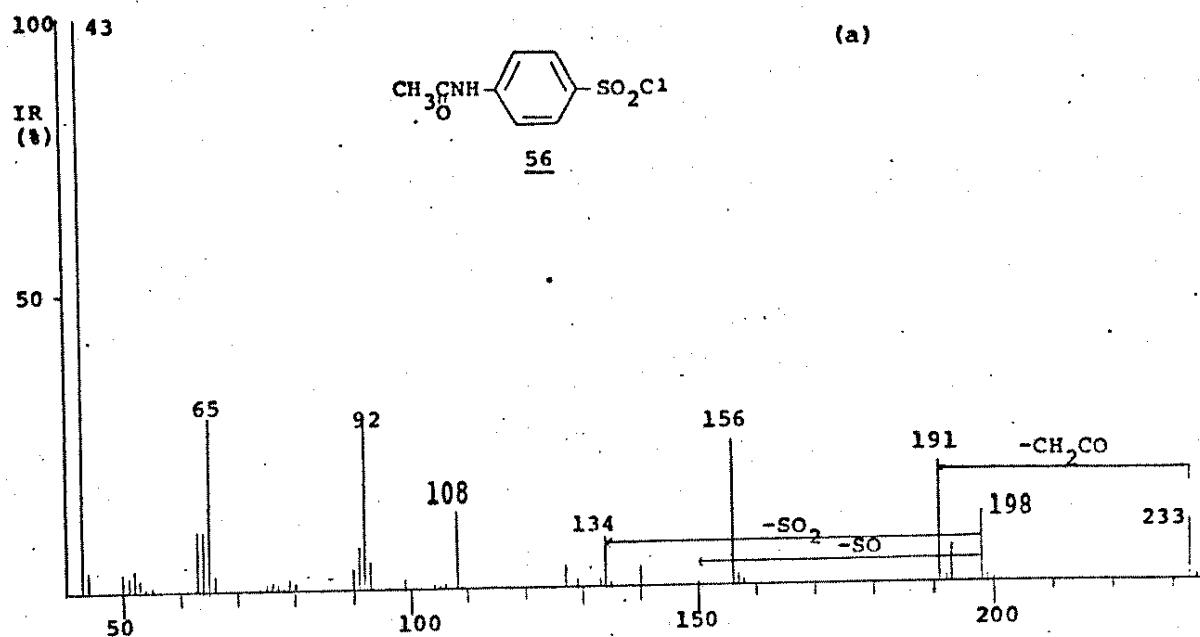


Fig. 110. Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 233); (c) MIKE do íon $[M-Cl]^+$ (m/e 198) do cloreto de p-acetamidabenzenosulfonila (56).

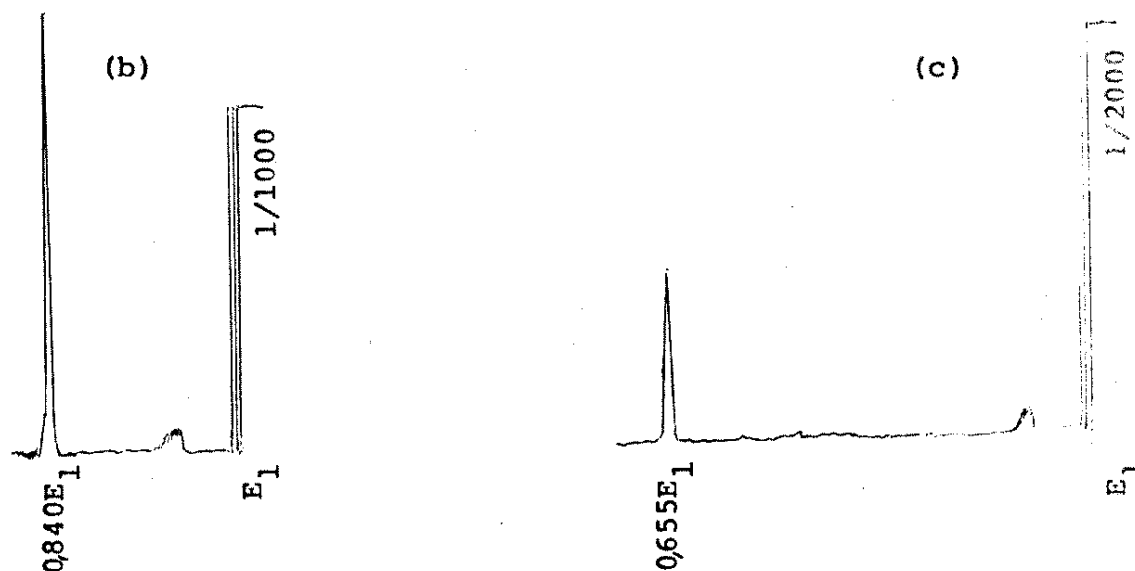
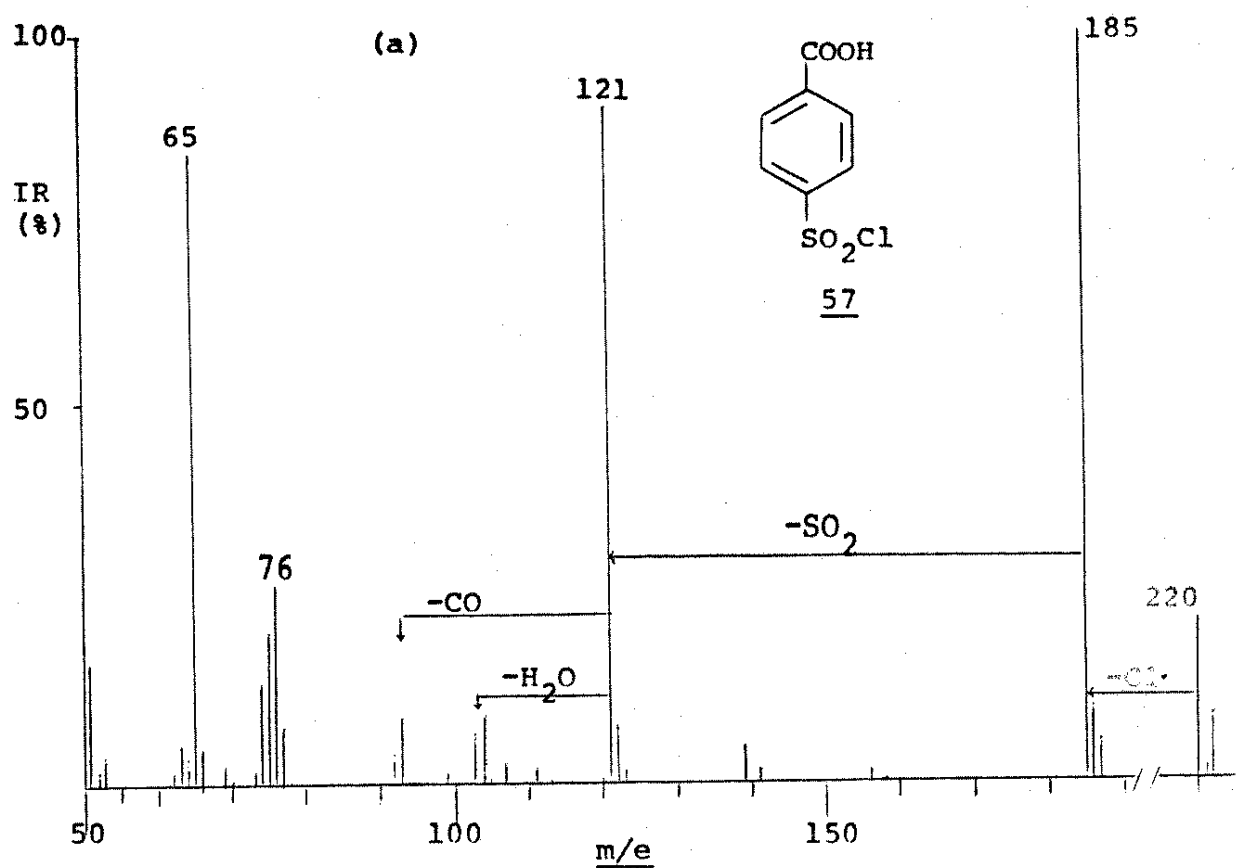


Fig. 111. Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 220); (c) MIKE do íon $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (m/e 185) do cloreto de p-carboxibenzenosulfonila (57).

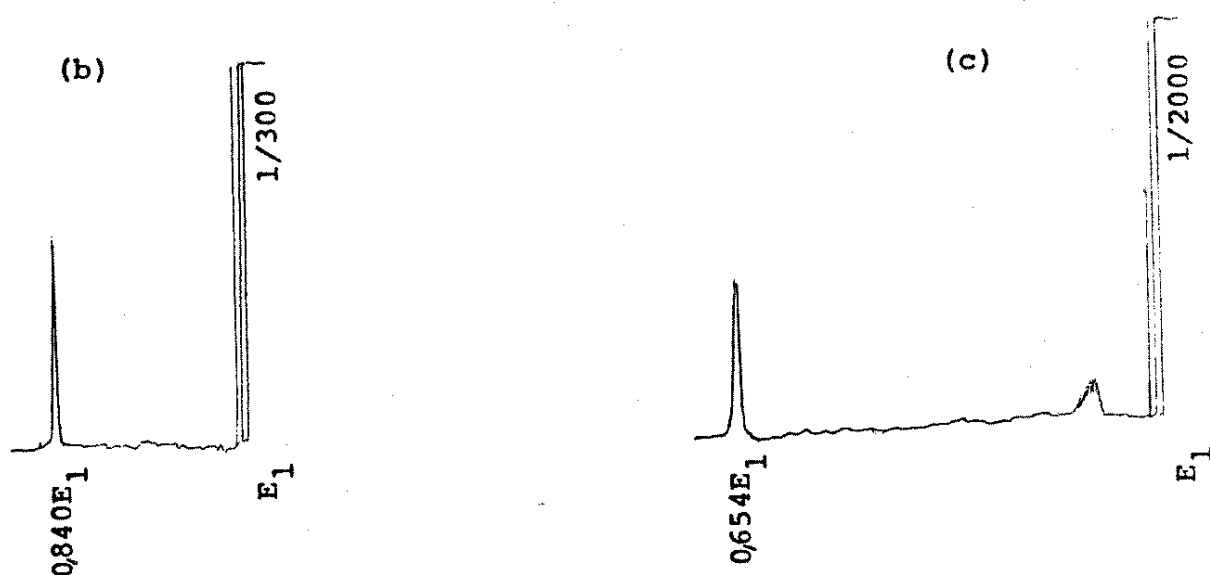
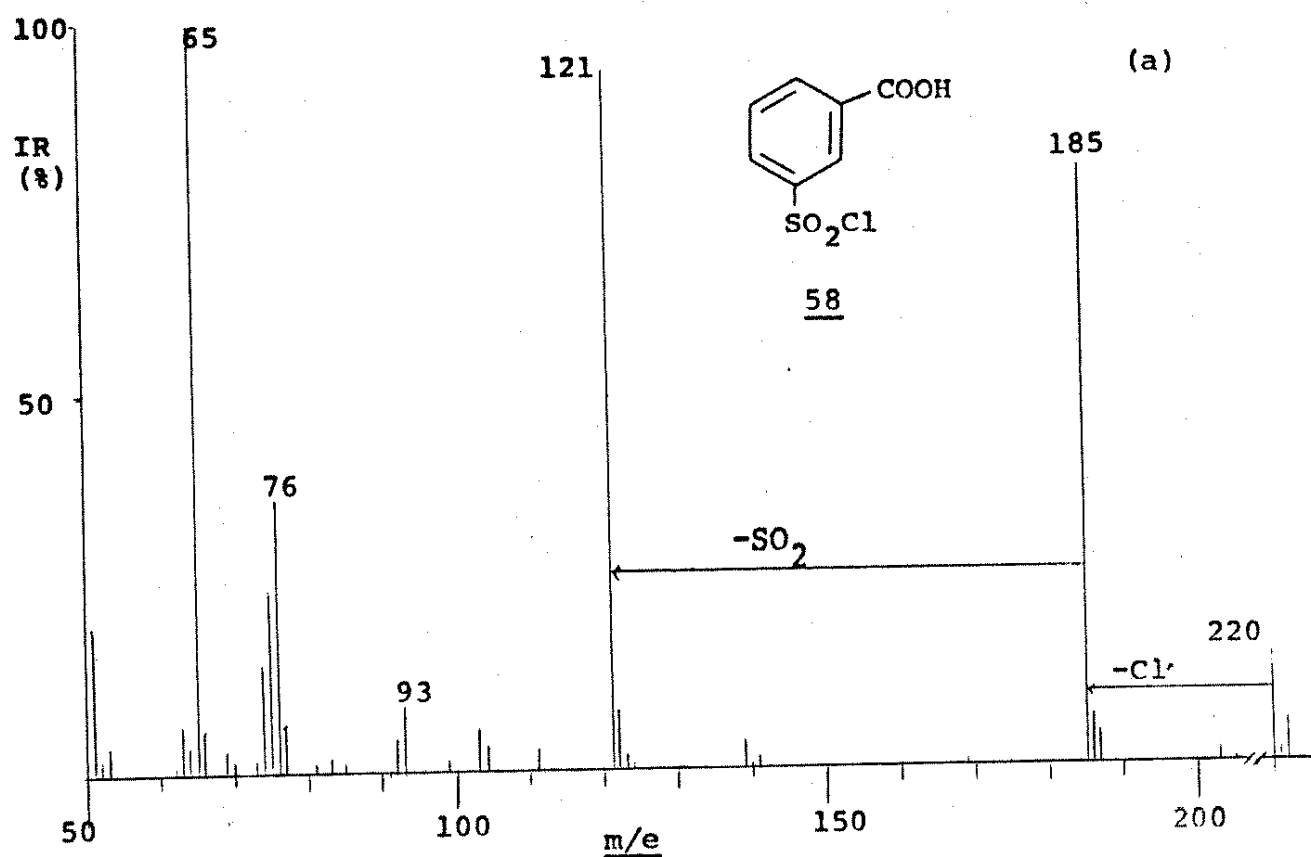


Fig. 112. Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 220); (c) MIKE do íon $[M-Cl]^+$ (m/e 185) do cloreto de m-carboxibenzenosulfonila (58).

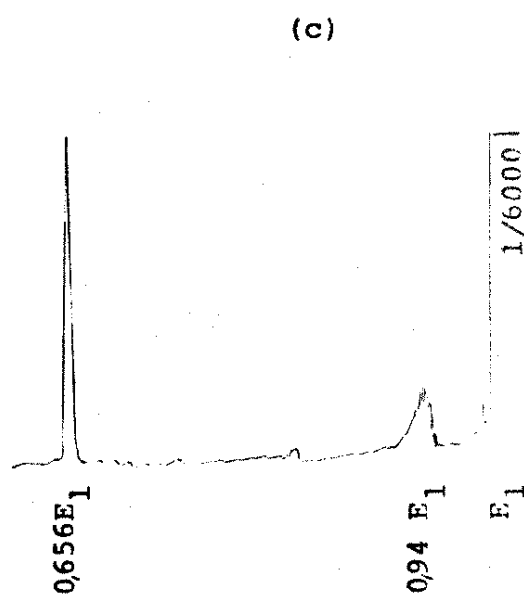
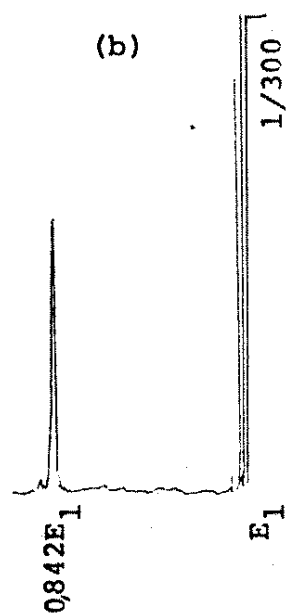
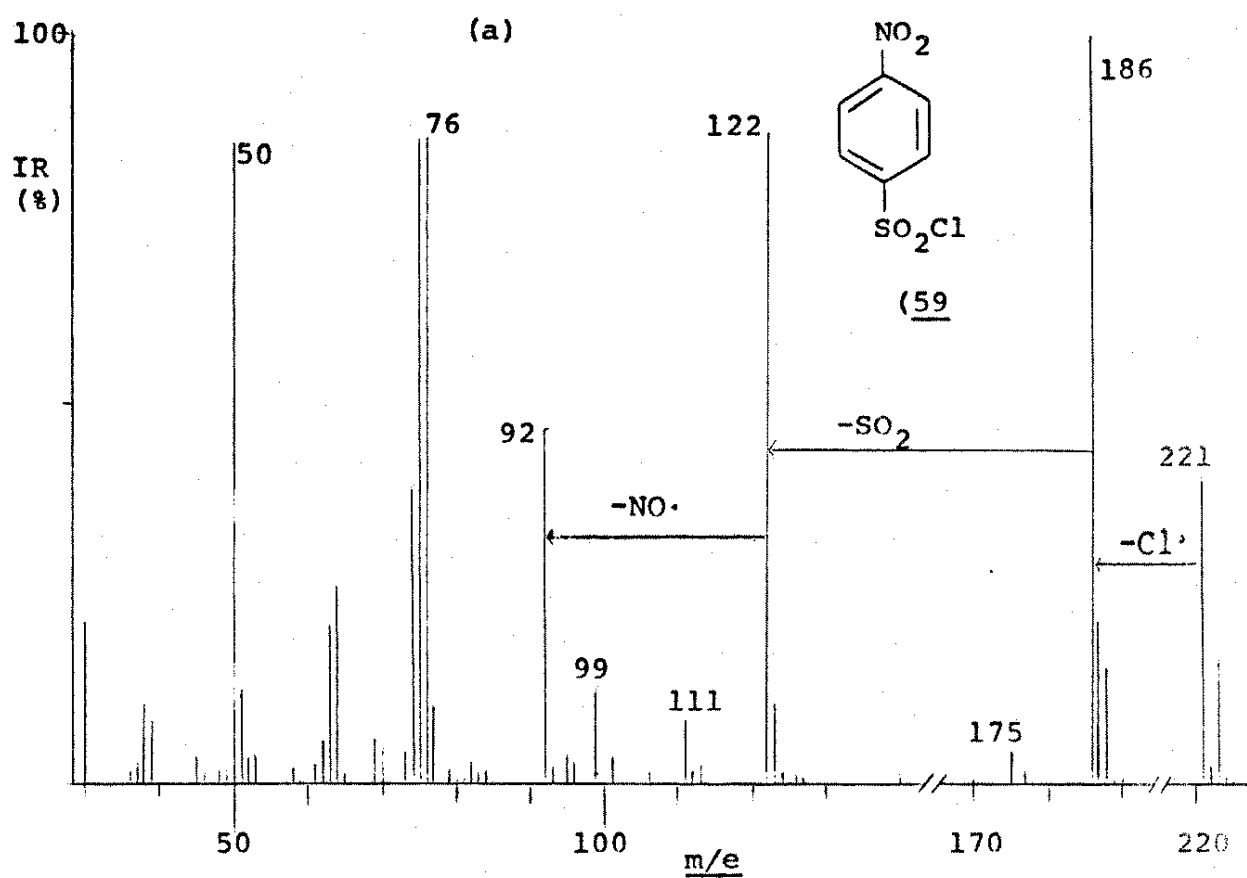


Fig. 113. Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 221); (c) MIKE do íon $[M-Cl]^+$ (m/e 186) do cloreto de p-nitrobenzenosulfonila (59).

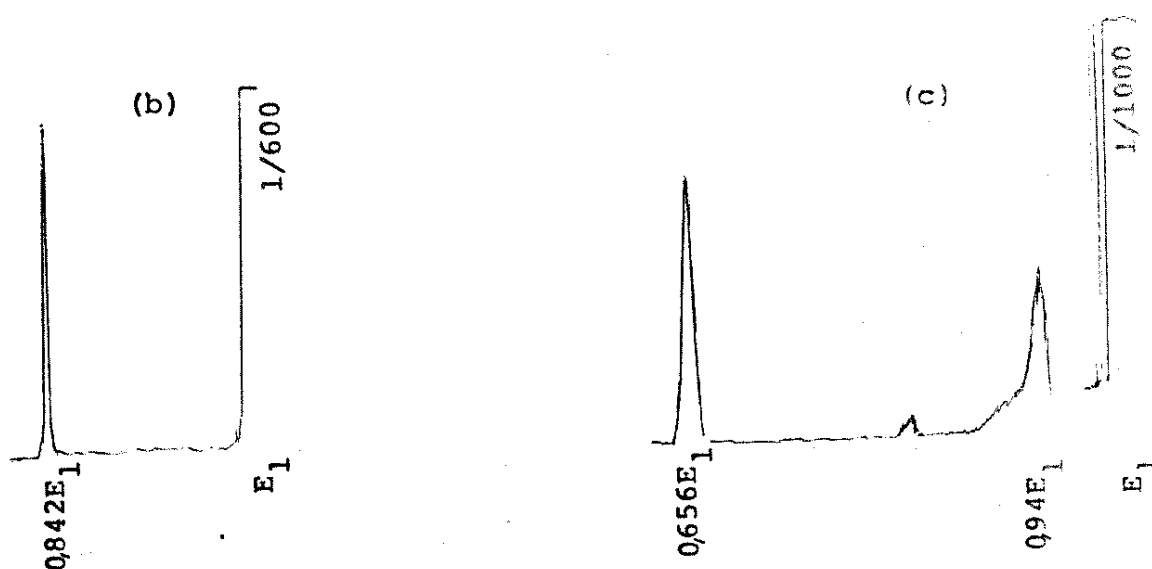
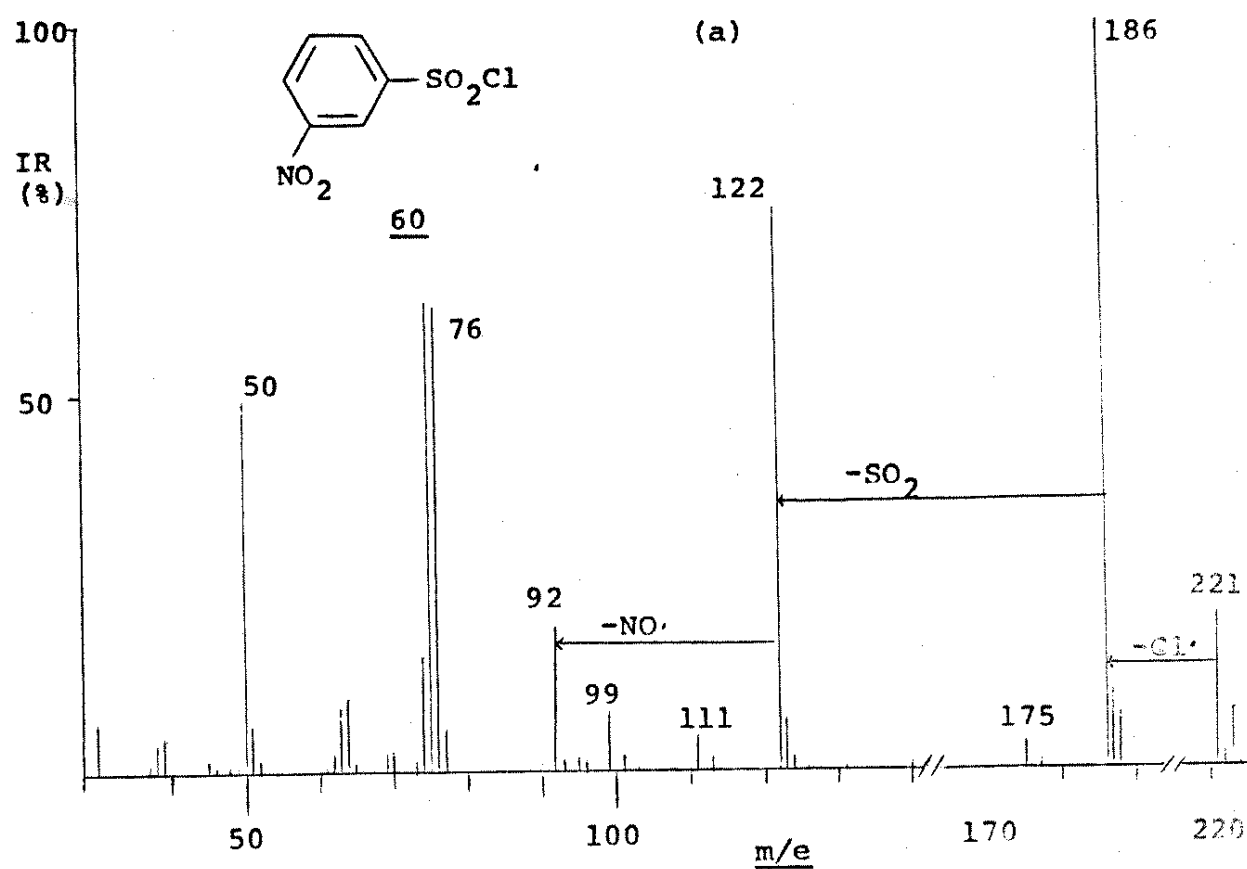


Fig. 114. Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 221); (c) MIKE do íon $[M-Cl]^+$ (m/e 186) do cloreto de m-nitrobenzenosulfonila (60).

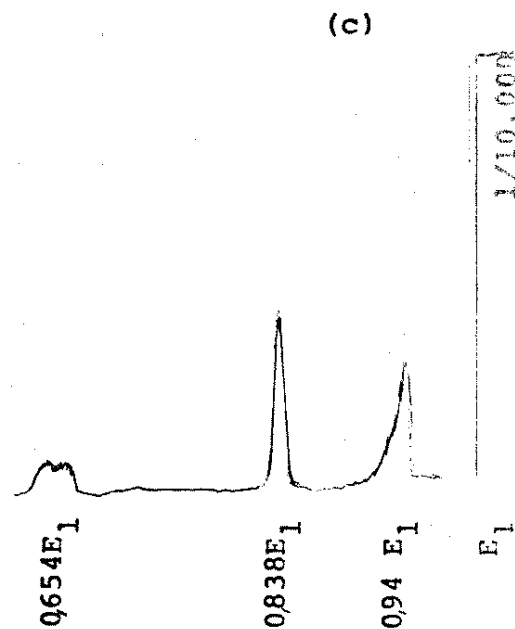
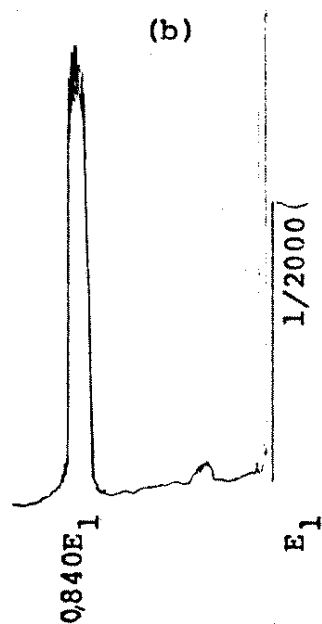
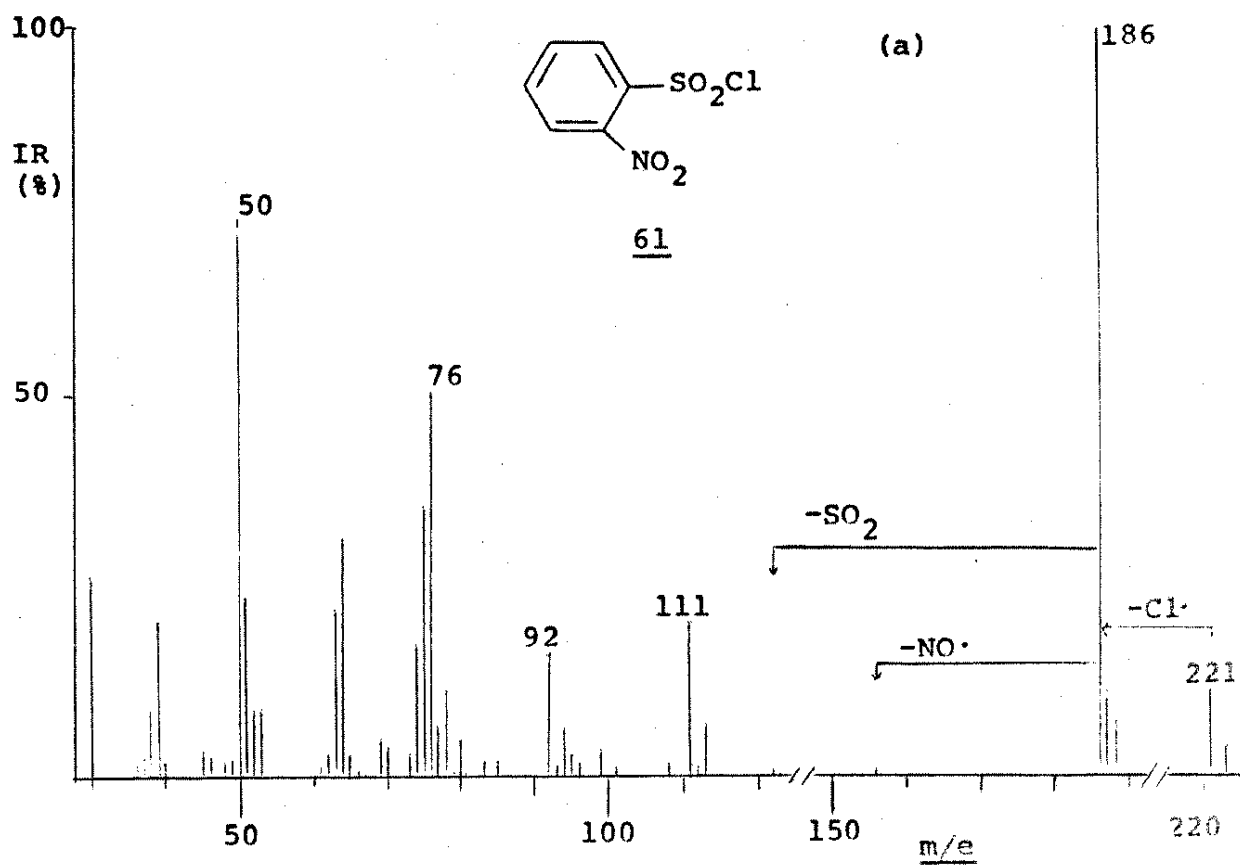


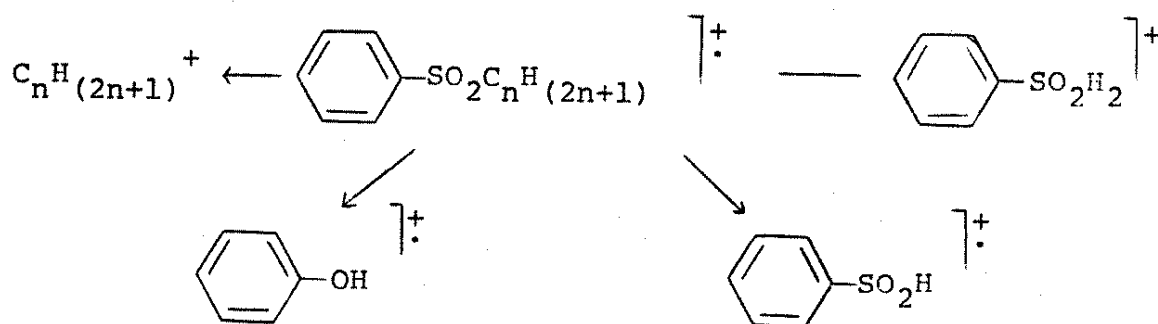
Fig. 115. Espectros de: (a) massa; (b) MIKE do íon M^+ (m/e 221); (c) MIKE do íon $[M-Cl]^+$ (m/e 186) do cloreto de o-nitrobenzenosulfonila (**61**).

CAPÍTULO 6

Considerações Gerais

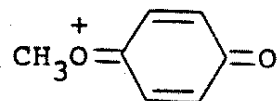
O objetivo deste capítulo é resumir dois aspectos importantes de nosso trabalho. O primeiro envolve uma comparação do comportamento das sulfonilhidrazinas com respeito a outros compostos sulfonílicos e o segundo envolve uma discussão de MIKES baseada em nossas experiências.

Reexaminando a seção 1.4 podemos ver que os picos observados nos espectros dos compostos I, isto é: $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$, estão compatíveis com os picos dos compostos sulfonílicos discutidos. Assim, a presença dos fragmentos $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{H}_2^+$, $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{H}^+$, $\text{XC}_6\text{H}_4\text{OH}^+$ e N_2H_3^+ mostra um comportamento análogo às arilsulfonas do tipo $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_n\text{H}_{(2n+1)}$ onde $n > 2$:²²



As benzenosulfonamidas mostram fragmentos $|\text{M}-64|^+$ que podem corresponder a $|\text{M}-\text{NH}_2-\text{SO}|^+$ e/ou $|\text{M}-\text{SO}_2|^+$.^{27,28,29} p-Nitrobenzeno-sulfonamida (19) e benzenosulfonamida (15) só se fragmentam com a perda de SO_2 enquanto que p-toluenosulfonamida (16) se fragmenta pelos dois processos e sulfanilamida (18) só perde $\cdot\text{NH}_2 + \text{SO}$. Isto mostra que os compostos com substituintes que retiram elétrons tem mais tendência de perder SO_2 , análogamente ao comportamento dos compostos I. A tendência do ácido p-metoxibenzenosulfônico

(13) de perder $\cdot\text{SO}_2\text{H}$ formando o íon em m/e 123:



é consistente com nossa observação de um pico grande com a mesma relação massa-sobrecarga nos espectros de massa da p-metoxibenzenosulfonilhidrazina (23) e do cloreto de p-metoxibenzenosulfonila (52).

Podemos comparar os espectros de massa dos compostos II ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNHR}_1\text{R}_2$) com sulfonamidas secundárias²⁸. As 1,2-bis-(benzenosulfonil)hidrazinas (39, 40, 41) mostram dois caminhos principais: (1) rearranjo com a transferência de dois hidrogênios formando o íon $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{H}_2^+$ análogo aos compostos I; (2) clivagem da ligação N-S. A sulfonamida relacionada $\text{PhSO}_2\text{NHSO}_2\text{Ph}$ também se fragmenta pela clivagem da ligação N-S mas por outro lado, mostra muito mais tendência de perder SO_2 . As outras sulfonilhidrazinas II (42 - 47) se fragmentam principalmente pela clivagem da ligação N-S com retenção da carga positiva na parte da molécula contendo nitrogênio. Este mesmo comportamento foi observado com as outras sulfonamidas secundárias estudadas.²⁸ Com isto, podemos ver que as benzenosulfonilhidrazinas I e II agem de uma maneira compatível com outros compostos sulfonílicos.

Além do estudo destes compostos em si, um aspecto mais geral do trabalho foi a obtenção de informação sobre a técnica de MIKES, não facilmente obtida da literatura, e indispensável para sua utilização em trabalhos futuros. Assim, a presença dos picos artefatos mostra que a interpretação dos espectros de MIKE não é sempre tão óbvia. Por isto, na hora de usar este método nas diversas aplicações como na análise de misturas ou na comparação de

estruturas de íons, é necessário ter certeza de que os picos obtidos são realmente devido às transições na 2-LC; pois caso contrário chegaríamos a conclusões erradas.

Nossas experiências mostram que a interpretação dos espectros de MIKE de íons moleculares é direta. Eles não apresentam problemas com interferência. Normalmente, fragmentos intensos não apresentam muito problema com picos artefatos a não ser o problema de fragmentação de um íon de m/e maior no setor magnético. Uma característica deste tipo de pico artefato é que ele aparece a valores de E_2 constante numa faixa continua de massas e por isto, é facilmente analisado. Aparentemente, os problemas principais de interpretação ocorrem na hora de estudar fragmentos de baixa intensidade próximos a picos intensos devido à interferência de fragmentações na região de aceleração. Normalmente, as perdas observadas são aparentemente possíveis dificultando sua detecção. Mantendo estas observações em mente, podemos eliminar interpretações erradas e usar esta técnica para obter informações muito mais detalhadas sobre mecanismos de fragmentação e estruturas de íons do que as disponíveis até agora.

CAPÍTULO 7

Parte Experimental

7.1. Geral

Os pontos de fusão foram determinados num aparelho Mettler FP5 acoplado com FP52 e não sofreram correções.

Para obter os espectros na região do infravermelho o instrumento Perkin-Elmer modelo 337 foi usado. Em geral estes espectros foram tirados numa pastilha de KBr (1,5% de composto).

Quando não estiver indicado, os solventes e os reagentes utilizados não foram purificados. Em geral, estes foram do grau analiticamente puro das marcas Carlo Erba, Fischer, Eastman e Aldrich.

7.2. Espectros de Massa e MIKE

Um espectrômetro MAT 311A cuja voltagem de aceleração é de 3 KV foi empregado para obter os espectros de massa e de MIKE. O aparelho foi operado a 70 eV e resolução 1000 com a temperatura dos arredores da fonte a 80-90°C. Os compostos sólidos foram introduzidos via uma sonda de inserção direta a temperaturas mínimas (Tabela V) para evitar decomposição térmica. Os compostos líquidos foram introduzidos via a valvula para a introdução de padrões. Para obter os espectros de MIKE, foi necessário usar um voltímetro digital para medir a voltagem E_1 dos íons precursores e as voltagens E_2 dos íons produtos. Estes espectros foram obtidos da seguinte maneira: varremos automaticamente a voltagem E de 2 V/seg para obter a forma do espectro. Depois varremos manualmente a voltagem E para medir E_2 para cada pico com precisão. U-

Tabela V. Temperaturas da Sonda de Inserção Direta nos Espectros de Massa.

I		II		III	
Composto	T (°C)	Composto	T (°C)	Composto	T (°C)
<u>20</u>	54	<u>39</u>	160	<u>48</u>	-
<u>21</u>	80	<u>40</u>	180	<u>49</u>	-
<u>22</u>	90	<u>41</u>	160	<u>50</u>	20
<u>29</u>	60	<u>42</u>	80	<u>51</u>	20
<u>23</u>	60	<u>43</u>	30	<u>52</u>	20
<u>29</u>	48	<u>44</u>	90	<u>53</u>	-
<u>30</u>	90	<u>45</u>	90	<u>54</u>	20
<u>31</u>	48	<u>46</u>	80	<u>55</u>	20
<u>32</u>	135	<u>47</u>	60	<u>56</u>	70
<u>33</u>	120			<u>57</u>	70
<u>34</u>	90			<u>58</u>	30
<u>35</u>	100			<u>59</u>	40
<u>36</u>	18			<u>60</u>	20
				<u>61</u>	20

sando a relação (1.8):

$$m_2 = m_1 \frac{E_2}{E_1}$$

calculamos a m/e do íon produto.

7.3. Preparações

A. Os Cloretos de Benzenosulfonilas

Os cloretos de benzenosulfonila (48), p-toluenosulfonila (49) e p-bromobenzenosulfonila (50) foram comprados de Schuchardt-Munchen, Merck e Eastman respectivamente e usados sem purificação prévia. O cloreto de 2,4,6-trimetilbenzenosulfonila (55) foi uma doação de Albert James Kascheres.

Os outros compostos foram preparados usando dois procedimentos gerais, o primeiro envolvendo a substituição eletrofílica do benzeno apropriado com ácido clorosulfônico e o segundo envolvendo a diazotização da anilina apropriada.

Preparações usando o ácido clorosulfônico:

Síntese do cloreto de p-metoxibenzenosulfonila (52).⁴⁵

Ácido clorosulfônico (24,5 ml; 0,370 moles) foi adicionado gota a gota a uma solução fria de anisol (20,5 ml; 0,185 moles) em cloroformio (75 ml). Depois de completada a adição, a mistura foi jogada em gelo picado e em seguida, foi adicionado mais cloroformio (100 ml). A fase orgânica foi lavada com água fria e depois secada com sulfato de sódio anidro, filtrada e ressecada uma segunda vez com sulfato de magnésio anidro. O solvente foi evaporado dando 19,2 g de sólido incolor (0,0930 moles; 50%):

p.f.: 39-40°C (lit.⁴⁵ 42°C).

O composto foi usado sem maior purificação.

Síntese do cloreto de p-acetamidabenzenosulfonila (56)⁴⁶

Acetanilida (16,90 g; 0,125 moles) foi adicionada aos poucos ao ácido clorosulfônico (35 ml; 0,529 moles) resfriado por um banho de gelo. A mistura de reação foi aquecida a 60°C por duas horas até que parou de borbulhar. O líquido xaroposo formado foi jogado em 200 ml de gelo com agitação, formando assim um sólido branco que foi filtrado, lavado com água e secado. Isto produziu 16,99 g de produto (0,0728 moles, 58%):

p.f.: 142-145°C (lit.⁴⁶ 149°C).

O composto foi usado sem maior purificação.

Síntese do cloreto de p-clorobenzenosulfonila (51)⁴⁷

Clorobenzeno (10,0 ml; 0,099 moles) foi adicionado em 15 minutos ao ácido clorosulfônico (20 ml; 0,30 moles) resfriado por um banho de gelo. Quando a solução parou de borbulhar, sua temperatura foi aumentada até 20°C e a mistura de reação jogada em gelo formando assim um sólido branco que foi filtrado, lavado com água e secado no ar dando desta maneira 18,0 g de produto branco (0,086 moles, 87%):

p.f.: 47-49°C (lit.⁴⁸ 53°C).

Síntese do cloreto de m-nitrobenzenosulfonila (60)⁴⁹

Nitrobenzeno (17 ml; 0,166 moles) foi adicionado gota a gota ao ácido clorosulfônico (34 ml, 0,514 moles) e em seguida, a solução foi aquecida a 107°C por 15 horas. Depois de resfriada,

a mistura de reação foi jogada em gelo. O sólido branco que precipitou foi filtrado, lavado com água e com etanol e depois secado ao ar produzindo assim 15,3 g de produto (0,0691 moles, 42%):

p.f.: 62-63°C (lit.⁴⁸ 64°C).

Preparações envolvendo a diazotização das anilinas:⁴⁸

As soluções de ácido acético glacial saturado com dióxido de enxofre foram preparadas da seguinte maneira: SO₂ foi produzido gotejando ácido sulfúrico concentrado numa solução concentrada de metabisulfito de sódio em água e secado com cloreto de cálcio anidro antes de ser borbuhlado no ácido acético glacial frio. A solução foi considerada saturada quando não havia mais aumento de peso.

Síntese do cloreto de m-metoxibenzenosulfonila (53)⁴⁸

Uma solução de nitrito de sódio (6,70 g; 0,0971 moles em 10 ml H₂O) foi adicionada gota a gota a uma mistura de m-metoxianilina (10,09 g; 0,0820 moles) em 28 ml de 37% ácido clorídrico resfriado num banho de gelo a 5°C. A mistura de reação fria foi jogada aos poucos numa mistura de 70 ml ácido acético glacial saturado com SO₂ e cloreto cúprico hidratado, CuCl₂·2H₂O (3,89 g; 0,0228 moles) que tinha sido dissolvido num mínimo de água. A mistura foi aquecida entre 40 e 70°C e deixada com agitação por três horas e meia até que parou o desprendimento do nitrogênio. Foi adicionado 300 ml de água. O óleo amarelo que separou foi retirado produzindo 12,11 g de produto bruto. Este óleo foi destilado com vácuo produzindo 6,0 g (0,03 moles, 35%):

p.e.: ~0,2 mm/85°C (lit.⁵⁰ 0,3/125-130).

Síntese do cloreto de o-metoxibenzenosulfonila (54)⁴⁸

O procedimento é o mesmo da síntese do m-metoxibenzenosulfonila (53) usando o-metoxianilina (10,3 g; 0,0837 moles) em 28 ml de 36% ácido clorídrico; nitrito de sódio (6,413 g; 0,0929 moles em 10 ml de água); 70 ml de ácido acético glacial saturado com SO₂ e CuCl·2H₂O (3,823 g; 0,0224 moles). O produto foi destilado com vácuo produzindo 0,300 g (0,0015 moles, 2%):

p.e.: 0,2 mm/98°C (lit.⁴⁸ 0,3 mm/126-129°C).

Síntese do cloreto de p-carboxibenzenosulfonila (57)⁴⁸

Uma solução de nitrito de sódio (3,83 g; 0,0556 moles em 20 ml água) foi adicionada gota a gota a uma suspensão de p-aminoácido benzoico (6,88 g; 0,0502 moles) em 33 ml de 37% ácido clorídrico resfriada a 5°C mantendo a temperatura da mistura de reação abaixo de 10°C. Depois da adição ser completa, a mistura foi jogada em 50 ml de ácido acético glacial fria saturada com SO₂ e contendo cloreto cuproso, CuCl (0,690 g; 0,00697 moles) e deixada a temperatura ambiente até que parou o desprendimento de nitrogênio (aproximadamente 45 minutos). Água destilada (300 ml) foi adicionada e o produto sólido filtrado, lavado com água e secado ao ar produzindo 9,10 g de produto bruto (0,0413 moles, 82%). Uma parte do produto foi recristalizada com clorofórmio quente:

p.f.: 225-229 (lit.⁴⁸ 233).

Síntese do cloreto de m-carboxibenzenosulfonila (58)⁴⁸

O procedimento é o mesmo da síntese do composto 57 usando m-aminoácido benzoico (6,87 g; 0,0502 moles), nitrito de sódio (3,80 g; 0,0550 moles) e cloreto cuproso (0,678 g; 0,00685 moles).

O peso do produto bruto foi 5,522 g (0,0250 moles; 50%). Uma parte foi recristalizada com cloroformio quente:

p.f.: 134-136°C (lit.⁴⁸ 135).

Síntese do cloreto de p-nitrobenzenosulfonila (59)⁴⁸

Uma solução de nitrito de sódio (4,75 g; 0,0688 moles em 7,5 ml H₂O) foi adicionada gota a gota a uma mistura de p-nitroanilina (8,625 g, 0,0625 moles) em 21 ml de 37% ácido clorídrico mantendo a temperatura da mistura de reação entre 5 e 10°C. A solução resultante foi adicionada aos poucos a uma mistura de 50 ml ácido acético glacial saturado com SO₂ e CuCl₂·2H₂O (2,51g, 0,0147 moles) dissolvido num mínimo de água. Foi necessário resfriar a mistura para manter a temperatura abaixo de 30°C. Água gelada (300 ml) foi adicionada e o produto sólido filtrado, lavado com água e secado produzindo 11,557 g produto bruto (0,0522 moles, 83%). Uma parte foi recristalizada com cloroformio e éter de petróleo ao frio:

p.f.: 76-78°C (lit.⁴⁸ 80°C).

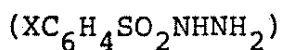
Síntese do cloreto de o-nitrobenzenosulfonila (61)

O procedimento é o mesmo da síntese do composto 59 usando o-nitroanilina (8,623 g, 0,0625 moles), nitrito de sódio (4,76 g, 0,0690 moles) e CuCl₂·2H₂O (2,501 g, 0,0147 moles). O peso do produto bruto foi 11,187 g (0,0505 moles, 81%). Uma parte foi recristalizada com cloroformio e éter de petróleo ao frio:

p.f.: 65-66°C (lit.⁴⁸ 66°C).

B. As Benzenosulfonilhidrazinas

Preparação geral das benzenosulfonilhidrazinas I



O cloreto do benzenosulfonila adequado foi dissolvido em éter etílico e resfriado num banho de gelo. A esta solução fria foi adicionado 85% hidrato de hidrazina mantendo a temperatura da mistura de reação abaixo de 10°C e depois deixada com agitação a temperatura ambiente por um certo tempo. O sólido que precipitou foi filtrado, lavado com éter etílico, secado ao ar e recristalizado. A Tabela VI mostra os dados específicos para cada composto.

Benzenosulfonilhidrazina (20) foi preparada por Katyna Maria Zuntini Luchiari.

p-Toluenosulfonilhidrazina (21) foi sintetizada num trabalho anterior.³²

Preparação geral das 1,2-(benzenosulfonil)hidrazinas (39, 40, 41)

O cloreto do benzenosulfonila foi adicionado a uma solução da benzenosulfonilhidrazina em etanol. A solução foi aquecida a 40°C por quatro horas e depois deixada sem agitação a temperatura ambiente produzindo assim os cristais compridos. A Tabela VII mostra os dados específicos para cada composto.

Preparação do 1-(benzenosulfonil) (42) e 1-(p-toluenosulfonil)-2-fenilhidrazina (43)⁵⁶

O método geral envolveu a adição do cloreto de benzenosulfonila a uma solução de fenilhidrazina em éter etílico fria. A mistura de reação foi deixada a temperatura ambiente por duas horas.

Tabela VI. Sínteses das benzenosulfonilhidrazinas I ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$).

Composto	X	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ml (moles)	Vol. de Et_2O (ml)	$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ g (moles)	Tempo de reação (horas)	Produto Bruto g (moles)	Rendimento (%)	p.f. °C (solvente de recristalização)	Lit. p.f. (Ref.)	Outros dados
22	p-Br	10,0 (0,175)	150	16,225 (0,0636)	1,0	12,839 (0,0512)	80	116-117	118 (51)	
28	p-Cl	11,0 (0,193)	200	17,720 (0,0848)	3,0	10,513 (0,0509)	60	115-115,5 (CH_2Cl_2 / éter de petróleo)	115 (51)	
23	p- CH_3	06,0 (0,105)	150	10,099 (0,0489)	0,5	3,69 (0,0182)	37	107-107,3 (CH_2Cl_2 / hexano)	108 (51)	i.v.: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 3370 (NH), 3250 (NH) 1330 (SO_2), 1160 (SO_2); e.m.: M^+ (m/e 202)
29	m- CH_3	0,7 (0,0012)	5	1,121 (0,00543)	2,0	0,868 (0,00430)	79	86,5-88 (CH_2Cl_2 / éter de petróleo)		i.v.: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 3370 (NH), 3250 (NH) 1330 (SO_2), 1160 (SO_2); e.m.: M^+ (m/e 202)
30	o- CH_3	0,2 (0,0029)	3	0,300 (0,00145)	3,0	0,147 (0,000728)	50	132-134 (CH_2Cl_2 / éter de petróleo)		i.v.: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 3350 (NH), 3310 (NH) 1340 (SO_2), 1160 (SO_2); e.m.: M^+ (m/e 202)
31	2,4,6-trich ₃	0,15 (0,0026)	10	0,206 (0,000941)	3,0	0,050 (0,00023)	25	108-112	115-116 (52)	
32	p- CH_3CONH^a	7,0 (0,123)	200	9,998 (0,0428)	12,0	6,172 (0,0270)	63	183,5-185	183-184 (53)	
33	p-COOH	0,3 (0,005)	20	0,4997 (0,00227)	0,5	0,4780 (0,00221)	97	135,5-137,5 ^b	235 (54)	i.v.: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 3300 (N-H), 1350 (SO_2), 1170 (SO_2); e.m.: M^+ (m/e 216)
34	p- NO_2	3,3 (0,00569)	50	6,689 (0,0302)	0,5	5,767 (0,0266)	88	148-148,5 (CH_2Cl_2 / éter de petróleo)	150-152 (55)	
35	m- NO_2	6,5 (0,114)	100	13,15 (0,0594)	0,33	12,01 (0,0553)	93	128,5-129 (CH_2Cl_2 / éter de petróleo)	130 (55)	
36	o- NO_2	1,8 (0,0315)	25	3,351 (0,0151)	1,0	0,9018 ^c (0,00416)	28	98-99 (CH_2Cl_2 / éter de petróleo)	101 (55)	

^a NaHCO_3 (8,03 g) foi adicionado ao cloreto de p-acetamidabenzenosulfonila e Et_2O antes da adição do hidrato de hidrazina e foi eliminado pela adição da água.

^b Sólido lavado com etanol frio.

^c Peso depois de recristalização.

O sólido resultante foi filtrado, depois colocado em água quente, filtrado de novo e secado ao ar. A Tabela VII mostra os dados específicos para cada composto.

Preparação de 1-(benzenosulfonil) (44) e 1-(p-toluenosulfonil)-2,2-difenilhidrazina (45)⁵⁷

O método geral envolveu a adição do cloreto de benzenosulfonila a uma solução de 1,1-difenilhidrazina em benzeno. A mistura de reação foi aquecida e deixada em refluxo por quatorze horas. Depois de fria, a mistura foi filtrada e a solução de benzeno lavada com água e tratada com sulfato de magnésio anidro. O benzeno foi removido por evaporação sob vácuo e o produto recristalizado com etanol quente. A Tabela VII mostra os dados específicos para cada composto.

Preparação de 1-(benzenosulfonil) (46) e 1-(p-toluenosulfonil)-2,2-dimetilhidrazina (47)⁵⁸

O cloreto de benzenosulfonila adequado foi adicionado a uma solução fria de 1,1-dimetilhidrazina e trietilamina em éter etílico. O sal formado foi removido por filtração e a solução de éter etílico lavada com água e tratada com sulfato de magnésio anidro. O solvente foi removido por evaporação sob vácuo e o produto recristalizado com etanol quente (Tabela VII).

C. Preparação de p-, m-, e o-cloroanisol^{63,64}

Síntese Geral

Uma solução de nitrito de sódio (~2 g, ~0,03 moles) em água

Tabela VII. Sínteses das benzenosulfonilhidrazinas II ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNHR}_2$).

Composto	X	R ₁	R ₂	hidrazina		Cloreto de	Solvente	Tempo, horas (temperatura, °C)	Produto g (moles)	Rendimento (%)	p. f. (solvente)	Lit. p. f. (ref.)	Outros dados
				g (moles)	g (moles)								
<u>39</u>	H	H	SO ₂ C ₆ H ₅	benzenosulfonil 0,2143 (0,0013)	benzenosulfonila 0,21 (0,0018)	etanol (10)	4 (40)	0,0238 (7,63x10 ⁻⁵)	6	235-235,3	228(59)		
<u>40</u>	CH ₃	H	SO ₂ -CH ₃	p-toluenosulfonil 0,4058 (0,00218)	p-toluenosulfonila 0,244 (0,00128)	etanol (10)	4 (40)	0,117 (3,44x10 ⁻⁴)	27	222-222,3	222-224 (59)		
<u>41</u>	CH ₃	H	SO ₂ C ₆ H ₅	benzenosulfonil 0,509 (0,00296)	p-toluenosulfonila 0,289 (0,00152)	etanol (8)	4 (40)	0,100 (3,07x10 ⁻⁴)	20	224,5-225 (etanol)	84 (59)		e.m. M ⁺ (m/e 326)
<u>42</u>	H	H	C ₆ H ₅	fenil 1,1886 (0,0110)	benzenosulfonila 1,0037 (0,0056)	éter etílico (13)	2 (ambiente)	0,0578 (2,33x10 ⁻⁴)	4	146-147 (etanol)	130-131 (60)		
<u>43</u>	CH ₃	H	C ₆ H ₅	fenil 1,32 (0,0122)	p-toluenosulfonila 1,1255 (0,00591)	éter etílico (10)	2 (ambiente)	0,181 (6,91x10 ⁻⁴)	12	148-151,5 (CH ₂ Cl ₂ /éter de petróleo)	155 (61)		
<u>44</u>	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1,1-difenil 0,3148 (0,00171)	benzenosulfonila 0,17 (0,00094)	benzeno (4)	14 (refluxo)	0,040 (1,2x10 ⁻⁴)	13	160,5-163 (etanol)	164-165 (62)		
<u>45</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1,1-difenil 0,274 (0,00149)	p-toluenosulfonila 0,1456 (0,000748)	benzeno (5)	14 (refluxo)	0,199 (5,89x10 ⁻⁴)	79	144-144,5 (etanol)	139-140 (57)		
<u>46</u>	H	CH ₃	CH ₃	1,1-dimetil 0,6676 (0,0112)	benzenosulfonila ^a 1,9604 (0,0110)	éter etílico (17)	0,5 (ambiente)	1,818 (0,00909)	82	92,5-94 (etanol)	95-96 (62)		
<u>47</u>	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1,1-dimetil 7,914 (0,13)	p-toluenosulfonila ^b 25,2 (0,13)	éter etílico (25)	0,5 (ambiente)	23,97 (0,11)	86	78,5-80 (etanol)	79-80 (58)		

^a trietilamina: 1,113 g (0,0102 moles)

^b trietilamina: 13,13 g (0,13 moles)

(3 ml) foi adicionada gota a gota a uma mistura da metoxianilina adequada (~2,5 g; ~0,02 moles) em 10 ml de 37% ácido clorídrico e 10 ml água a 0°C. A mistura de reação fria foi adicionada a uma mistura de cloreto cúprico hidratado, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (~7 g) em 30 ml de 37% ácido clorídrico frio e depois aquecido até 80°C. Depois de frio, o produto foi extraído com cloroformio e a solução tratada com sulfato de magnésio anidro. O solvente foi parcialmente removido por evaporação sob vácuo. Os espectros de massa e de MIKE foram obtidos sem purificação do produto.

RESUMO

Os espectros de massa de várias benzenosulfonilhidrazinas e cloretos de benzenosulfonilas foram estudadas e os caminhos de fragmentação verificados por MIKES. Em geral averiguamos três caminhos principais dos compostos I ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$): 1) rearranjo com a transferência de um e/ou dois hidrogênios; 2) rearranjo com a saída de SO_2 ; 3) clivagem da ligação N-S com retenção da carga positiva na parte da molécula contendo nitrogênio. Os caminhos 2 e 3 assumem mais importância nos compostos nos quais X é um grupo que retira elétrons. Os compostos II ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNHR}_1\text{R}_2$) se fragmentam principalmente pelo caminho 3 com exceção das 1,2-(benzenosulfonil)hidrazinas que se comportam análogamente aos compostos I. Os cloretos de benzenosulfonilas se fragmentam principalmente pela clivagem da ligação S-Cl. A perda de SO_2 do íon molecular é um outro caminho importante apenas no cloreto de m-metoxibenzenosulfonila. Esta perda envolve a migração do cloro para o carbono contendo o grupo sulfonila e também para o carbono orto a esta posição.

Na análise dos espectros de MIKE notamos a presença de picos artefatos devido a decomposições no setor magnético e na região de aceleração, mostrando que a interpretação destes espectros não é sempre direta.

ABSTRACT

The mass spectra of various benzenesulphonylhydrazines and benzenesulphonylchlorides were studied and the fragmentation pathway verified by MIKES. In general, compounds I ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$) fragment by three principal pathways: 1) rearrangement with transference of one and/or two hydrogens; 2) rearrangement with loss of SO_2 ; 3) cleavage of the N-S bond with retention of the positive charge on the nitrogen-containing part of the molecule. Pathways 2 and 3 become more important when X is a group which attracts electrons. Compounds II ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNHR}_1\text{R}_2$) fragment principally by pathway 3 with the exception of the 1,2-(benzenesulphonyl)hydrazines which behave analogously to compounds I. The benzenesulphonylchlorides studied fragment mainly by cleavage of the S-Cl bond. Loss of SO_2 from the molecular ion is important only for m-methoxybenzenesulphonylchloride. This loss involves migration of chlorine to the carbon containing the sulphonyl group and also to the carbon orto to the sulphonyl group.

During the analysis of the MIKE spectra, artefact peaks due to decompositions in the magnetic sector and in the accelerating region were noted, showing that the interpretation of these spectra is not always straightforward.

BIBLIOGRAFIA

1. R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli e G. R. Lester, "Metastable Ions", Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1973, Capítulo 1.
2. D. H. Williams e I. Howe, "Principles of Organic Mass Spectrometry", McGraw-Hill, London, 1972.
3. J. H. Beynon e R. G. Cooks, Advances in Mass Spectrometry Vol. 6, 835 (1974).
4. U. P. Schlunegger, Angew. Chem. Internat. Edit., 14, 679 (1975).
5. Ref. 1, Capítulo 4, pp. 89 até 120.
6. Ref. 1, p. 91.
7. Ref. 1, p. 92.
8. Ref. 1, p. 38-40.
9. Espectro não publicado da Ruess Van Fossen de Bravo.
10. Ref. 1, p. 40-41.
11. Ref. 1, p. 41-42.
12. Ref. 1, p. 42-44.
13. J. H. Beynon, R. G. Cooks, J. W. Amy, W. E. Baitinger, e T. Y. Ridley, Anal. Chem., 45, 1023 A (1973).
14. Conferencia dada por K. W. Maurer, C. Brunnée, G. Kappus, K. Hubfast, U. Schröder e P. Schulze (Varian Mat, Bremen). 19th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics (U.S.A.), Maio 1971.
15. J. H. Beynon e R. G. Cooks, Res. Dev., 22, 26 (1971).
16. W. J. Richter, J. G. Liehr e P. Schulze, Tetrahedron Lett., 4503 (1972).
17. J. G. Liehr, P. Schulze, e W. J. Richter, Org. Mass Spectrom., 7, 45 (1973).
18. D. H. Smith, C. Djerassi, K. H. Maurer e U. Rapp, J. Am. Chem. Soc., 96, 3482 (1974).

40. T. L. Kruger, J. F. Litton, R. W. Kondrat e R. G. Cooks, Anal. Chem., 48, 2113 (1976).
41. M. J. Lacey e C. G. Macdonald, Org. Mass. Spectrom., 12, 587 (1977).
42. H. H. Jaffé, Chem. Rev., 53, 191 (1953).
43. H. Kwart e A. A. Khan, J. Org. Chem., 33, 1537 (1968).
44. O. Attanasi, A. Frigerio, F. Gasparrini, e L. Secchi, Boll. Chim. Farm., 114 (1975).
45. M. S. Morgan e L. H. Cretcher, J. Am. Chem. Soc., 70, 375 (1948).
46. S. Smiles e J. Stewart, Org. Synthesis. Coll. Vol. 1, 8 (1941).
47. A. M. Grigorovskii, N. N. Dykhanov, Z. M. Kimen, Zhur. Priklad. Khim, 28, 616 (1955) (Chemical Abstracts 50: 3279 (1956)).
48. H. Meerwein, G. Dittmar, R. Göllner, K. Hafner, F. Mensch e O. Steinfort, Chem. Ber., 90, 841 (1957).
49. H. H. Hodgson e J. S. Whitehurst, J. Chem. Soc., 482 (1944).
50. G. W. Perold e P. F. A. van Lingen, Chem. Ber., 92, 293 (1959).
51. H. Zinner, H. Brenken, W. Braun, I. Falk, E. Fechtner e E. Hahner, Ann., 622, 133 (1959).
52. N. J. Cusack, C. B. Reese, A. C. Risius e B. Roozpeikar, Tetrahedron, 32, 2157 (1976).
53. J. S. Roth e E. F. Degering, J. Am. Chem. Soc., 67, 126 (1945).
54. J. Jaecken e M. A. de Ramaix, Ger. 1, 146, 751 (1963) (Chemical Abstracts 59: P 15422a (1963)).
55. W. Davies, F. R. Storrie e S. H. Tucker, J. Chem. Soc., 624 (1931).
56. P. W. Clutterbuck e J. B. Cohen, J. Chem. Soc., 123, 2507 (1923).
57. P. Carter e T. S. Stevens, J. Chem. Soc., 1743 (1961).

58. S. Wawzonek e W. McKillip, J. org. Chem., 27, 3946 (1962).
59. A. A. Munshi, N. M. Shah e J. P. Trivedi, J. Ind. Chem. Soc., 40, 966 (1963) (Chemical Abstracts 60: 5435e (1964)).
60. R. Escales, Ber., 18, 893 (1885).
61. H. T. Hookway, J. Chem. Soc., 1932 (1950)
62. D. M. Lemal, F. Menger e E. Coats, J. Am. Chem. Soc., 86, 2394 (1964).
63. H. H. Hodgson, J. Chem. Soc., 745 (1946).
64. A. I. Vogel, "Química Orgânica, Vol. 2", Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro, 1971, 635.