

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



150

**FRAGMENTACION EN ESPECTROSCOPIA DE
MASAS DE GLICOLES EN POSICION 16,17
EN DITERPENOS TETRACICLICOS**

JOSE LUIS SANCHEZ TODOBERTO

INGENIERO QUIMICO

1979



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

LAS TESIS 1979

ABR M.T. 326

FECHA 3 23

PROB _____

4



Presidente: Prof. GUILLERMO CALDERON RAMIREZ
Vocal: Prof. CRISTINA ROCK FERNANDEZ
Secretario: Prof. FEDERICO GARCIA JIMENEZ
1er. Suplente: Prof. SOCORRO CRATEZ DE SUBERON
2do. Suplente: Prof. FEDERICO GOMEZ GARIBAY

Sitio donde se desarrolló el tema:

INSTITUTO DE QUIMICA

Sustentante:


~~JOSE LUIS SANCHEZ TOLEDO~~

Asesor del tema:


Dr. FEDERICO GARCIA JIMENEZ .

" A MIS PADRES LUIS Y STELLA
POR EL AMOR QUE ME HAN DADO "

I N D I C E

INTRODUCCION

ANTECEDENTES

PARTE EXPERIMENTAL

RESULTADOS Y DISCUSION

a. Descripción del Programa de Purificación.

b. Análisis de los Espectros de Masas.

Reacciones de Rompimiento de los Glicoles.

CONCLUSIONES

APENDICE I

Espectros de Masas

APENDICE II

Programa de Computo

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

INTRODUCCION.

Dentro del campo de la química orgánica moderna se reconoce el enorme impacto que los métodos espectroscópicos modernos han tenido sobre la ciencia. Estos cambios han afectado profundamente los mismos métodos de investigación. Para la determinación de una estructura se requerían anteriormente procedimientos sumamente tediosos entre los que figuraban la formación e el intento de hacer reaccionar la substancia problema para dar otra serie de compuestos, tratando de hacer inferencias a lo largo de estas reacciones. Estos procesos de identificación de los grupos radicales de los compuestos orgánicos se vieron simplificados grandemente con la aparición de los espectros de los compuestos en las bandas del infrarrojo y del ultravioleta, las cuales requirieron de estudios que permitieran la asociación de los espectros con determinados grupos funcionales. Por medio de técnicas más desarrolladas cada vez se obtiene mayor información física de las estructuras orgánicas. Entre las técnicas que han obtenido mayor impacto se encuentran las técnicas de resonancia magnética nuclear, resonancia de carbono¹³ y la técnica que aquí empleamos que corresponde a la de espectroscopía de masas.

El campo de la espectroscopía de masas se ha ampliado mucho en estos últimos años, disponiéndose de estos equipos en muchos centros de investigación, considerando que, debido a sus características, se puede obtener una gran cantidad de información analítica partiendo de cantidades de muestra que puede ser desde un microgramo a unos pocos miligramos dependiendo del aparato y de la técnica de introducción de la muestra. Esto trae implícite el estudio de substancias que por su escasa abundancia no había sido posible estudiar. Es común encontrar numerosas referencias que citan la solución de difíciles problemas en campos de investigación especializados, resueltos por espectroscopía de masas.

Pero aún así una de las mayores ventajas de la información básica de un espectro de masas es su simplicidad. El espectro presenta las masas de las moléculas y sus fragmentos ionizados, y estas masas son simplemente la suma de las masas de los átomos que las componen. Pero a la vez cada día se requiere un mayor conocimiento de los mecanismos por los cuales las moléculas se rompen por el impacto electrónico en el espectro de masas, por lo que esta rama de la espectroscopía requiere de investigación básica que permita el estudio de la forma en que se efectúan los rompimientos de los grupos funcionales de acuerdo al tipo de radical al cual se hallan unidos. El campo de la interpretación y los mecanismos de los espectros de masas es relativamente --- nuevo y no resulta difícil encontrar regiones fascinantes prácticamente inexploradas, las cuales pueden conducir a aumentar nuestros conocimientos básicos sobre el comportamiento de las --- moléculas.

La interpretación de un espectro de masas para el investigador muchas veces representa el mismo reto que el de --- resolver un rompecabezas o el pegar un jarrón que se ha roto en muchos pedazos en el cual se va viendo como pueden encajar --- las diversas masas una con otra para formar una figura que nos informa acerca de la estructura molecular.

Este procedimiento de interpretación ha sido auxiliado en gran manera por la ayuda de métodos de computo, ya que el --- cúmulo de información obtenida es muy grande. Un espectro de --- masas de alta resolución puede determinar la composición elemental de cada uno de los fragmentos así como la del ion molecular midiendo la masa exacta de cada fragmento y conociendo la masa de cada átomo que lo compone se puede obtener la composición elemental, al conocer anteriormente la masa de cada elemento con --- precisión (12)-

Las computadoras electrónicas con su gran capacidad de almacenamiento de datos podrían en determinado momento almacenar una gran cantidad de espectros de masas, los cuales pueden reducirse a una forma matricial la cual simplifica su almacenamiento y en un determinado momento comparar un espectro nuevo con los existentes en la memoria para determinar si este compuesto ha sido ya estudiado y, así mismo, mediante programas más elaborados y mediante el estudio de las diferencias de masas entre los picos es posible ir determinando las fracciones que diferencian a uno del otro y a la larga comparar este tipo de fragmentaciones con los producidos por grupos estructurales conocidos que representen fragmentaciones análogas (13) y a la larga con los mismos métodos a partir del espectro determinar la estructura del mismo (14), lo cual sería el máximo desarrollo posible, y daría una gran herramienta al investigador, ya que éste se podría enfocar a otros campos. En la actualidad el uso del computador sirve como auxiliar en análisis y manejo de los espectros de masas.

El objeto del presente trabajo es el estudio del rompimiento por el impacto electrónico de los glicoles localizados en la posición 16,17 en diterpenos tetracíclicos. Los diterpenos estudiados son el Corimbol, el Kaurantriol, el Cafestol, el kawool., y el tetra hidro cafestol.

A N T E C E D E N T E S

ANTECEDENTES.

Durante los últimos años se han publicado un gran número de estudios en espectroscopía de masas de epimeros, pero muy pocos de éstos se han referido a los terpenoides, a pesar del hecho de que los epimeros terpenoides se encuentran frecuentemente en la naturaleza, encontrándose también usualmente en los trabajos sintéticos y degradativos (1). Debido a que la mayoría de los diterpenos poseen un esqueleto rígido, donde los más pequeños cambios pueden alterar las interacciones estéricas y las reacciones intermoleculares, éstos poseen características que los convierten en un interesante campo de pruebas para el estudio de las hipótesis formuladas en la espectroscopía de masas, que se postulan a partir de los resultados de compuestos más sencillos. Sin embargo, debido a su complejidad, éstos ofrecen nuevas combinaciones y competencia entre reacciones: fenómenos no observados en compuestos más sencillos.

Como es bien conocido la diferencia entre los espectros de los epimeros se pueden asociar con dos tipos de procesos, como se deduce de la revisión crítica hecha por Meyerson y Weitkamp, las reacciones que dependen de la formación de un estado de transición con un mínimo de energía y de las reacciones que son controladas por un grupo funcional.

El presente estudio se enfoca a la fragmentación de glicoles de diterpenos tetracíclicos localizado en glicol en la posición 16-17 de los mismos, en el anillo D. Si de por sí los estudios sobre espectroscopía de masas son escasos, el estudio de los diterpenos tetracíclicos lo es aún más. Se tienen estudios sobre derivados del kaureno por Kalinovsky, Serebrayakov y colaboradores (2,3), así como estudio general sobre los diterpenos hecho por Enzell, Wahlberg, y Gunnarsson (4), en el cual incluye dentro de su estudio cuatro diterpenos tetracíclicos (alcoholes).

En el presente estudio al hacer el estudio del espectro de masas del cafestol se observó la presencia del Kaweol diferenciándose estos dos por un doble enlace. Entre los dos compuestos existe por lo tanto una diferencia de masas de dos unidades. Se obtuvieron espectros en que la abundancia relativa entre los dos era diferente así como un espectro en el cual se elimina el ---kaweol convirtiéndolo en cafestol. Para obtener los espectros de los compuestos puros se procedió a procesar los datos mediante la computadora para purificar estos. Existen antecedentes de procesos por computadora para la purificación de espectros los cuales se deben a Monteiro (5), Reed y Halket (6,7,8).

El surgimiento tan acelerado de la computadores electrónicas en los últimos años ha traído como consecuencia un desarrollo revolucionario en muchos campos de la ciencia y de la tecnología. Entre estos hay varios campos en los cuales los problemas surgieron antes del desarrollo de las computadoras pero su ---- solución tuvo que esperar hasta la rapidez de los cálculos que nos proporcionan estas últimas, facilitando el trabajo de tal manera que crea nuevas áreas fértiles para el desarrollo de la ciencia proporcionándoles un instrumento que puede resolver rutinariamente problemas que sólo eran atacados con dificultad por el hombre.

Los espectros de masas de los siguientes compuestos fueron proporcionados por el Doctor J. Raymundo Cruz Almanza, al cual le hago patente mi agradecimiento por la colaboración prestada en el presente trabajo.

Espectro de masas de corimbol. Este compuesto es de origen sintético.

Espectro del tetrahidro cafestol (3). Se extrajo el cafestol a partir de café verde y se hidrogenó.

Espectro del Kaurantriol. El espectro de masas se obtuvo a partir de una muestra proporcionada por la Doctora Ofelia Cejudo.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

PREPARACION DE LOS COMPUESTOS.

Aislamiento del Cafestol.

El método de obtención es una modificación del método descrito por Slotta y Neisser (9,10).

Se molieron cinco kilogramos de café verde en el molino de plantas, utilizando la malla más fina y se colocó en un matraz de bola de 100. Se le adicionó cloroformo destilado, hasta que el café empezó a flotar. Posteriormente, se le adicionó hidroquinona como antioxidante de manera que fuera el 0.1% en base seca. Se le adaptó un refrigerante a la boca y se calentó a ebullición. Después de un reflujo de dos horas, extraje el cloroformo utilizando un tubo de tela de alambre fina, como filtro, dentro del matraz y se separó éste de la materia sólida remanente mediante filtración al vacío utilizando celita como filtro ayuda. Se destila el cloroformo al vacío y se le regresa al matraz reponiendo las pérdidas. Al aceite remanente se le añade su mismo volumen de éter y se le vuelve a filtrar desechando los sólidos. Finalmente se le elimina el éter con lo que queda el aceite del café, de esta manera se hicieron cinco extracciones al café, guardando el aceite en el cuarto frío, previa adición de más antioxidante.

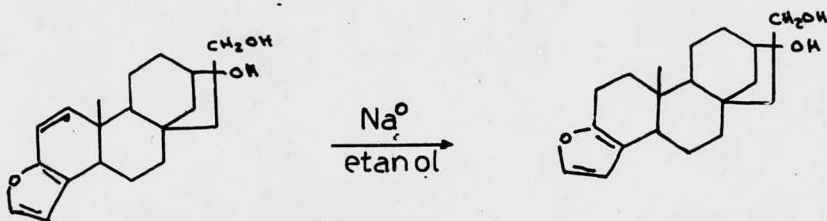
Mediante esta extracción se obtuvo 1.05 l. de aceite que se colocaron en un matraz de 3 l. provisto de un agitador y refrigerante a reflujo, añadiendo 110 g. de hidróxido de bario, 4.5 g de celita, 700 ml. de agua a la cual se le eliminó el dióxido de carbono disuelto burbujeando nitrógeno durante 10 minutos, y finalmente 600 ml. de acetona.

Se calienta la mezcla en baño de vapor durante ocho horas en reflujo. Terminando este tiempo se filtra y se lavan los precipitados con acetona, se juntan los filtrados y se destila la acetona. Al residuo se le añaden 500 ml de etanol y solución saturada de hidróxido de sodio hasta que alcanza un pH de 11 y a continuación se pone a reflujo durante una hora más. Se filtra lavando los precipitados con etanol, eliminando éste de los filtrados por destilación al vacío.

que el kaweol. Se obtuvieron 1.5 g de producto .

REDUCCION DEL KAWEOL.

Para obtener una muestra en la que el cafestol se encontrara procedió a reducir la doble ligadura del kaweol que lo diferencia del cafestol.



Se disolvieron 400 mg de la mezcla cafestol-kaweol en 100 ml de etanol absoluto. Se agitó magnéticamente añadiendo poco a poco sodio metálico. Se verificó el avance de la reacción midiendo la absorbancia a 290 n.m. ya que en esta longitud de onda el kaweol presenta un máximo, el cual no lo posee el cafestol. Las determinaciones se hicieron utilizando etanol absoluto como blanco.

Cuando la absorbancia no varió se terminó la adición de sodio se dejó enfriar y se extrajo con acetato de etilo se cristalizó y se hizo otra extracción con hexano utilizando un Soxhlet. Los cristales obtenidos se mandaron a espectroscopía de masas donde se mostró que existía una pequeña cantidad residual de kaweol.

Al líquido resultante se le dejó enfriar y se le añaden pedazos de hielo seco, con lo que se precipitan el Cafestol y Carbonatos que estaban presentes en la fracción que no se saponificó del aceite de café.

El precipitado se filtró con ayuda de celita y se extrajo con éter dejando digerir el sólido por media hora, se evaporó el éter quedando un aceite rojo. El sólido se digirió con 250 ml. de acetona eliminándola posteriormente y juntando este extracto con la parte extraída con éter.

En el extracto se formaron dos capas a las cuales se les hicieron una serie de extracciones con hexano anhidro siguiendo éstas mediante placa de sílica gel corriendo las placas con una mezcla de acetato de etilo hexano 1:1. En las últimas extracciones se le añadió agua y metanol y posteriormente hidróxido de sodio.

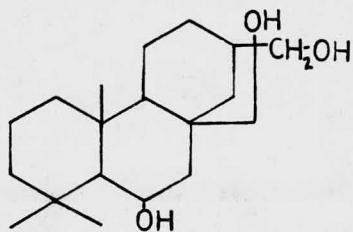
Se preparó una columna de cromatografía con 500 g de sílice empleando como eluyente una mezcla de acetato de etilo hexano 1:1. La muestra se aplicó disolviéndola previamente en un poco de eluyente. La columna se forró de papel para evitar la luz, precaución que se tuvo en cuenta durante todo el desarrollo por ser el compuesto fotosensible. Se tomaron alícuotas de 100 ml. y se tomó de ellas placas corriéndolas con el mismo eluyente de la columna y revelándolas con sulfato de cerio.

A partir de la alícuota No. 34 se empezó a obtener el cafestol el cual cristalizaba aun en la punta de la columna. Se tomó un cristal de estos, se lavó con hexano y se mandó a espectroscopia de masas, dando el espectro en el que el cafestol estaba en una abundancia menor que la del kawool.

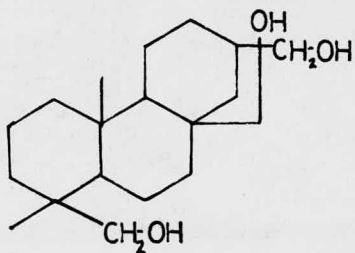
Se juntaron las alícuotas a las cuales se les había eliminado el eluyente por destilación y se les extrajo en un soxhlet con hexano, con lo que precipitaron unos cristales blancos que tomaron un color amarillo con el tiempo teniendo estos un punto de fusión de 133 °C. Se mandó a espectroscopia de masas teniendo el espectro en el que el cafestol es más abundante.

Los espectros del tetrahidro cafestol, el Corimbol y el Kaurantriol fueron proporcionados amablemente por el Dr. Raymundo Cruz Almanza.

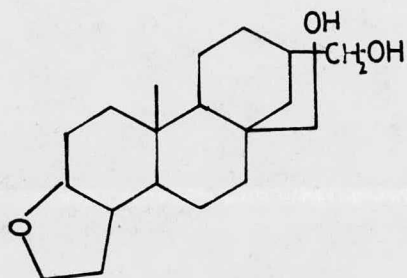
El tetrahidro cafestol se obtuvo a partir del cafestol mediante una hidrogenación más fuerte, el corimbol es de origen sintético, y el espectro de masas del kaurantriol se obtuvo a partir de una muestra proporcionada por la Dra. Ofelia Cejudo.



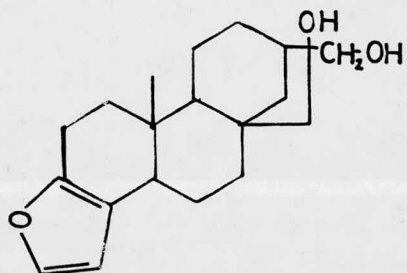
CORIMBOL



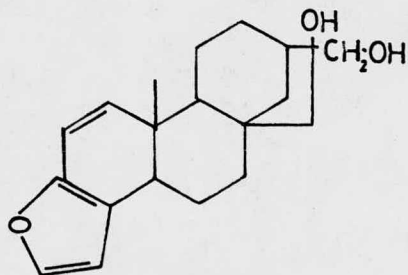
KAURANTRIOL



TETRAHIDRO- CAFESTOL



CAFESTOL



KAWEOL

RESULTADOS Y DISCUSION

PROGRAMA DE COMPUTO PARA LA OBTENCION DEL ESPECTRO
DEL KAWEOL A PARTIR DEL ESPECTRO DE LA MEZCLA DE CAFESTOL Y KAWEOL

El espectrógrafo de masas nos proporciona información sólo de la relación masa/carga de los fragmentos de las sustancias que se ionizan y rompen por impacto electrónico en el dispositivo de alimentación de muestra del aparato. Si se coloca una muestra que corresponde a una mezcla de sustancias, cada una de estas se fragmentará de una manera independiente ya que, debido a las bajas presiones, altas temperaturas del alimentador y a que los fragmentos poseen carga, por lo tanto se repelen entre sí, las posibilidades de una reacción entre los fragmentos es muy baja. Por estas razones dentro del aparato cada sustancia se fragmentará independientemente y contribuirá al espectro final que será la adición de los espectros individuales.

Los requisitos para poder separar los espectros individuales de la mezcla consiste en encontrar picos en los que su origen sean las sustancias puras sin que tengan contribuciones de las otras sustancias, y el de disponer de los espectros de las $n-1$ sustancias de la mezcla o el de disponer espectros cuyas cantidades relativas de las mezclas sean diferentes y disponer de n espectros de esta manera.

En este caso en particular dispusimos de dos espectros de la muestra de la mezcla de cafestol kaweol con abundancia relativa distinta ya que en uno el cafestol es más abundante que el kaweol y en la otra es el caso contrario. También se obtuvo un espectro del cafestol prácticamente puro por una reducción del kaweol.

El programa inicia por la lectura de los datos de los espectros de masas guardándolos en una matriz que tiene como parámetros el número de espectro y la masa.

Puesto que los datos obtenidos son intensidad de los picos, éstos se normalizan a un 100% con respecto al pico de mayor intensidad. Puesto que variaciones en la presión del sistema de introducción de la muestra puede modificar la intensidad por grupos,

los grupos se proporcionan en los datos, haciendo que la suma de los picos, de un valor preestablecido. Estas normalizaciones se realizan por las subrutinas Normal y Norg.

En este punto se tienen los tres espectros normalizados, y se procede a eliminar las trazas de kaweol que existen en el **espectro** de cafestol reducido. Para realizar esto se resta pico a pico al espectro de cafestol reducido el espectro ~~en~~ el que el cafestol es **mas** abundante, esta diferencia de espectros se multiplica por un factor el cual es la altura del pico que corresponde al ion molecular del kaweol (masa de 314) del espectro de cafestol reducido entre la altura del pico de la ~~misma~~ masa del espectro de diferencia. Con esto se busca que la resta elimine la cantidad residual del kaweol que queda en el primer espectro.

ELIMINACION DE LAS TRAZAS DE KAWEOOL.

$$I_{MASA}(4, MASA) = I_{MASA}(2, MASA) - I_{MASA}(1, MASA)$$

MASA = 1, 2, ..., 320

$$FAC = I_{MASA}(1, MASRED) / I_{MASA}(4, MASRED)$$

$$MASRED = 314$$

$$I_{MASA}(1, MASA) = I_{MASA}(1, MASA) - FAC * I_{MASA}(4, MASA)$$

$$MASA = 1, 2, \dots, 320$$

Espectro 1 cafestol reducido

Espectro 2 cafestol kaweol

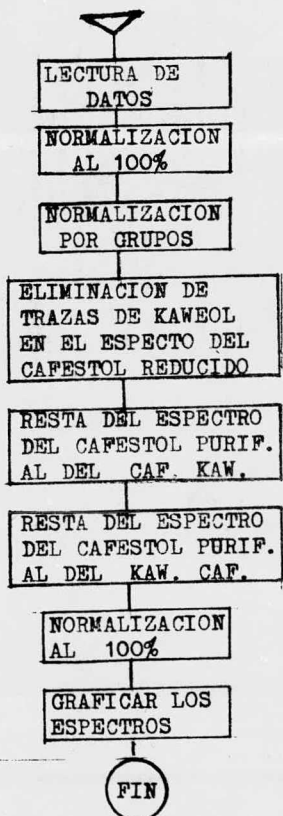
Espectro 3 kaweol cafestol

Espectro 4 diferencia espectro 2 - espectro 1

Una vez purificado el cafestol se procede a restar este espectro a los espectros de la mezcla multiplicando por un factor que haga que la altura del pico que corresponde al ión molecular del espectro de la muestra sea igual al de el cafestol purificado con lo que se logra que se reste el espectro que corresponde al cafestol, obteniéndose por lo tanto el espectro del kaweel puro.

Los espectros obtenidos se vuelven a normalizar haciendo que el pico de mayor intensidad corresponda al 100% y se grafican mediante la subrutina GRAFOS.

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROGRAMA.

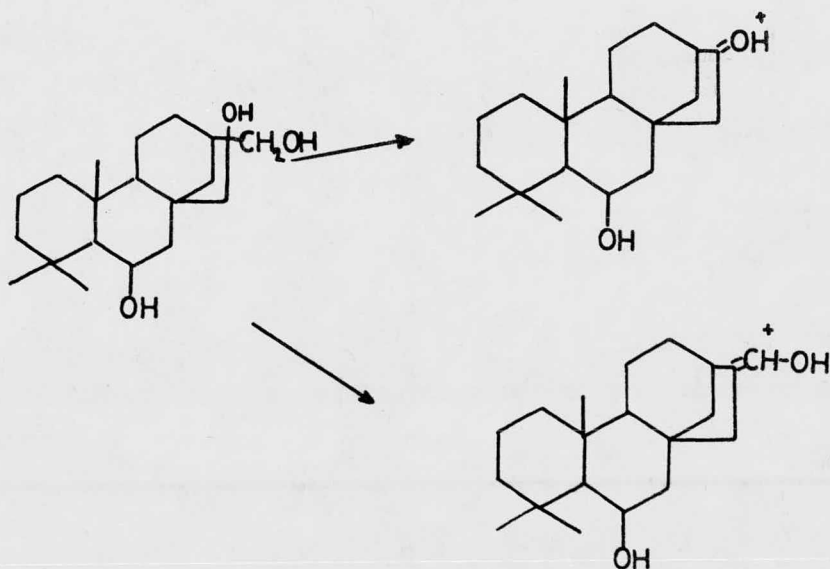


ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE MASAS
REACCIONES DE ROMPIMIENTO DE LOS GLICOLES

El estudio comparativo de estos compuestos permite descubrir mecanismos de fragmentación comunes y también encontrar otro tipo de fragmentación bastante diferente de acuerdo con las fragmentaciones inducidas por los diferentes grupos funcionales en la molécula de los diferentes compuestos.

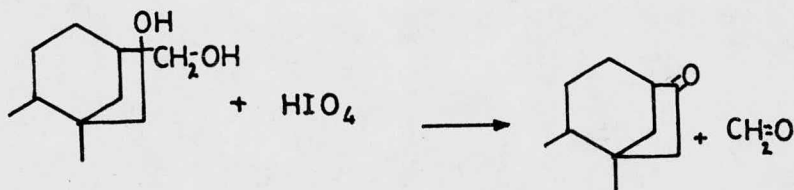
Especialmente resulta de interés observar las fragmentaciones comunes a la función glicol 16,17. Es de hacer notar que esta porción de la molécula es común para los cinco compuestos a estudiar.

Efectivamente, existe una fragmentación del glicol que conduce a la obtención de un grupo carbonilo protonado que es común a todos estos compuestos y que corresponde al fragmento M-31 que se obtiene como una ruptura del enlace entre los carbonos C₁₆ y C₁₇. Esta ruptura compete con la deshidratación del oxidrilo en C₁₆ para dar un enol de un aldehído.



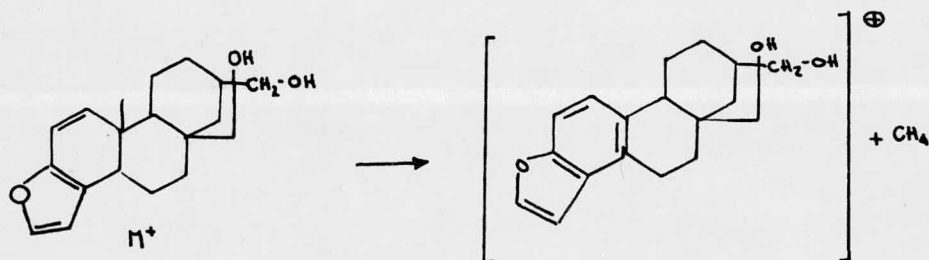
Esto se puede establecer facilmente en el caso del corimbol porque se tienen los espectros de la nor cetona 6-hidroxi-17-nor-kauran-16-ona y del 6-hidroxi-kauran-17-al y el espectro del corimbol es prácticamente una combinación de **ambas** espectros.

En vista que la deshidratación es una reacción que depende de la temperatura es posible modificar su contribución al variar la temperatura de la fuente desde 200 a 50°C obteniéndose así una serie de espectros que cada vez se acerca más a la de la 6-hidroxi-kauran-17-al. En todos los compuestos mencionados existen estas dos reacciones, es decir, la ruptura del glicol y la deshidratación del mismo, pero en general tiende a predominar la pérdida de 31 unidades de masa, es decir, en todos los casos un fragmento abundante corresponde a la cetona protonada y el espectro se parece bastante al de las nor cetonas que pueden obtenerse por el tratamiento de los glicoles con ácido peryódico.

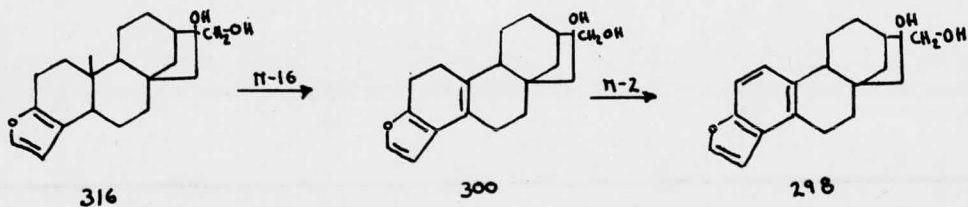


Los fragmentos subsecuentes dependen de la estructura y funciones presentes en los anillos A y B. Así en el corimbol ocurre una segunda deshidratación que deja una insaturación en el anillo B, el 16, 17, 19 kauran triol produce una nor cetona que a continuación pierde hidrógeno (del grupo hidroximetileno) y despues 28 unidades por descarbonilación. En el caso del tetrahidro cafestol una ruptura favorecida es la ruptura del anillo heterocíclico con pérdida de C₂H₄O correspondiente a --

44 unidades. Por otra parte en el caso del cafestol y el kawool se estabiliza el anillo heteroaromático y existe cierta tendencia a favorecer la fragmentación del anillo B especialmente en el caso del kawool, en que esta se vuelve la fragmentación dominante del espectro. En el caso del kawool, inclusive se puede apreciar estabilización de toda la molécula y existe una fragmentación especial y bastante rara en diterpenos tetracíclicos; normalmente el ion correspondiente a la pérdida de un metilo es un ion bastante intenso, en cambio la pérdida de metano es escasa. En este caso la pérdida de metano es mucho más intensa que la pérdida de 15 unidades. Esto se puede atribuir a una tendencia hacia la aromatización del anillo A inducida por el anillo heterocíclico adjunto y el doble enlace en el anillo A.

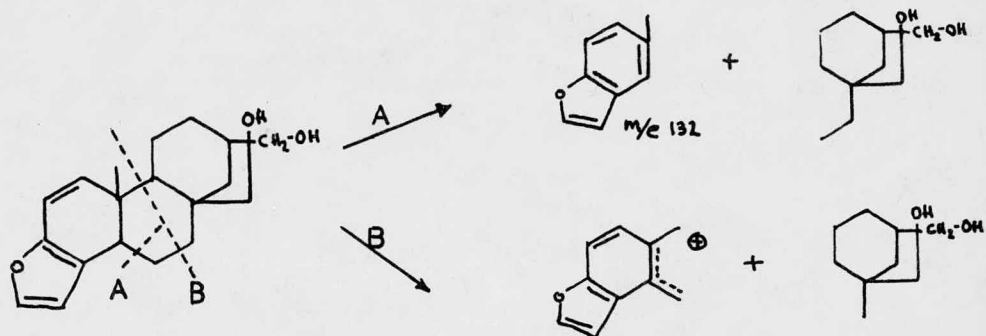


Esta tendencia se observa ya desde el cafestol que muestra un ion a 300 por pérdida de metano y otro a masa 298 por pérdida de metano e hidrógeno.



Aunque en este caso son iones menos intensos que el ion M-15.

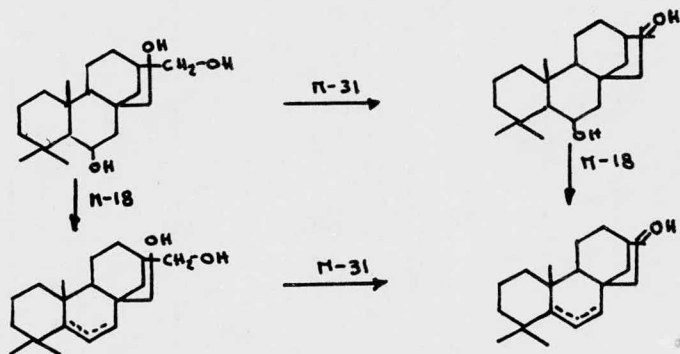
En el caso del kawool existen dos fragmentos de gran intensidad y que corresponden a las dos rupturas más lógicas del anillo B en las que la carga se conserva en la porción que tiene el heterociclo furánico como era de esperarse.



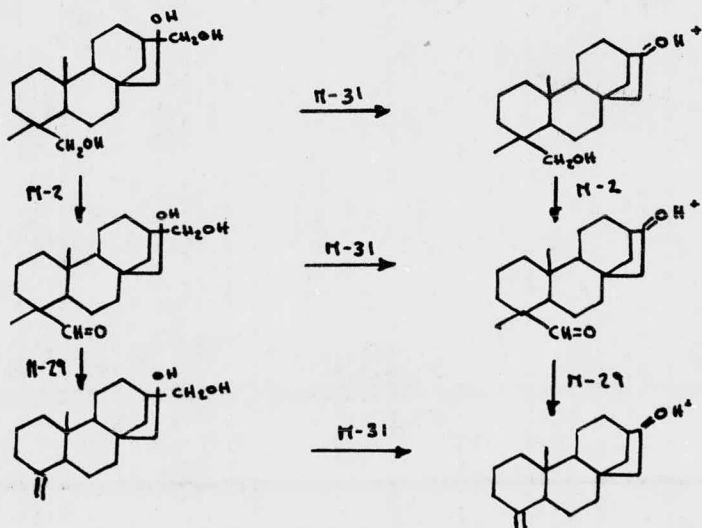
Estos iones son acompañados de otros también muy intensos, correspondientes a la pérdida de un hidrógeno y que son probablemente del tipo tropilo. Es importante hacer notar que estos iones pueden proceder del ion molecular del ion M-31 o del ion M-18 y en el caso presente tienen los tres orígenes, como se puede observar por la aparición de los picos metaestables correspondientes.

El cafestol muestra los iones correspondientes con dos hidrógenos a masas 148 y 134 respectivamente, solo que con una intensidad relativa mucho menor. En el caso del tetrahydrocafestol muestra también estos fragmentos pero con una intensidad aún menor. La tendencia a observar coincide con el debilitamiento progresivo de los enlaces C_5-C_6 y C_9-C_{10} a medida que se transforman en enlaces alifáticos. En el tetrahydrocafestol también disminuye la tendencia de los fragmentos con el heterociclo a retener la carga y aparecen fragmentaciones más intensas del anillo A, así como del anillo heterocíclico.

Durante el estudio de estos compuestos se observaron fragmentos a los cuales se les puede asignar distintas rutas de formación encontrándose principalmente en las reacciones de des-
¹⁵hidratación rompimiento de los glicoles y la pérdida de formal --
 dehidro. Observándose esto en el corimbol.



Y también en el kaurantriol, el origen multiple de estos iones se demuestra mediante la observación de los iones metaestables --
 bles.



CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- 1.- El rompimiento de los glicoles se efectuó en una forma análoga en todos los compuestos estudiados.
- 2.- La reacción de deshidratación de los glicoles estuvo en competencia con la reacción de rompimiento de los mismos. La temperatura de introducción de la muestra influye en la reacción de deshidratación por ser ésta una deshidratación térmica y no causada por el impacto electrónico.
- 3.- Los rompimientos siguientes al de la fragmentación del glicol proceden análogos a los rompimientos de la nor cetona correspondiente.
- 4.- Se desarrolló un método de cómputo para la separación de la mezcla de cafestol y kawool con lo que se obtuvo el espectro de masas del kawool el cual es muy difícil de aislar debido a su inestabilidad y fácil oxidación por el medio ambiente.
- 5.- Al modificar la técnica de extracción del cafestol y con la adición de un antioxidante se obtuvo una mezcla en la cual el kawool tuvo una abundancia mayor que la del cafestol. Pero, al pasar a un siguiente proceso de purificación, se obtuvo una muestra en la que el cafestol fue más abundante que el kawool.
- 6.- Hubo problemas en el programa de separación de la mezcla encontrándose que en realidad existía una mezcla de 4 compuestos debido a las reacciones de deshidratación térmica.
- 7.- Se encontraron iones que tienen múltiples orígenes, es decir, se forman por rutas de formación distintas.

A P E N D I C E I.
Espectros De Masas.

T A B I A I

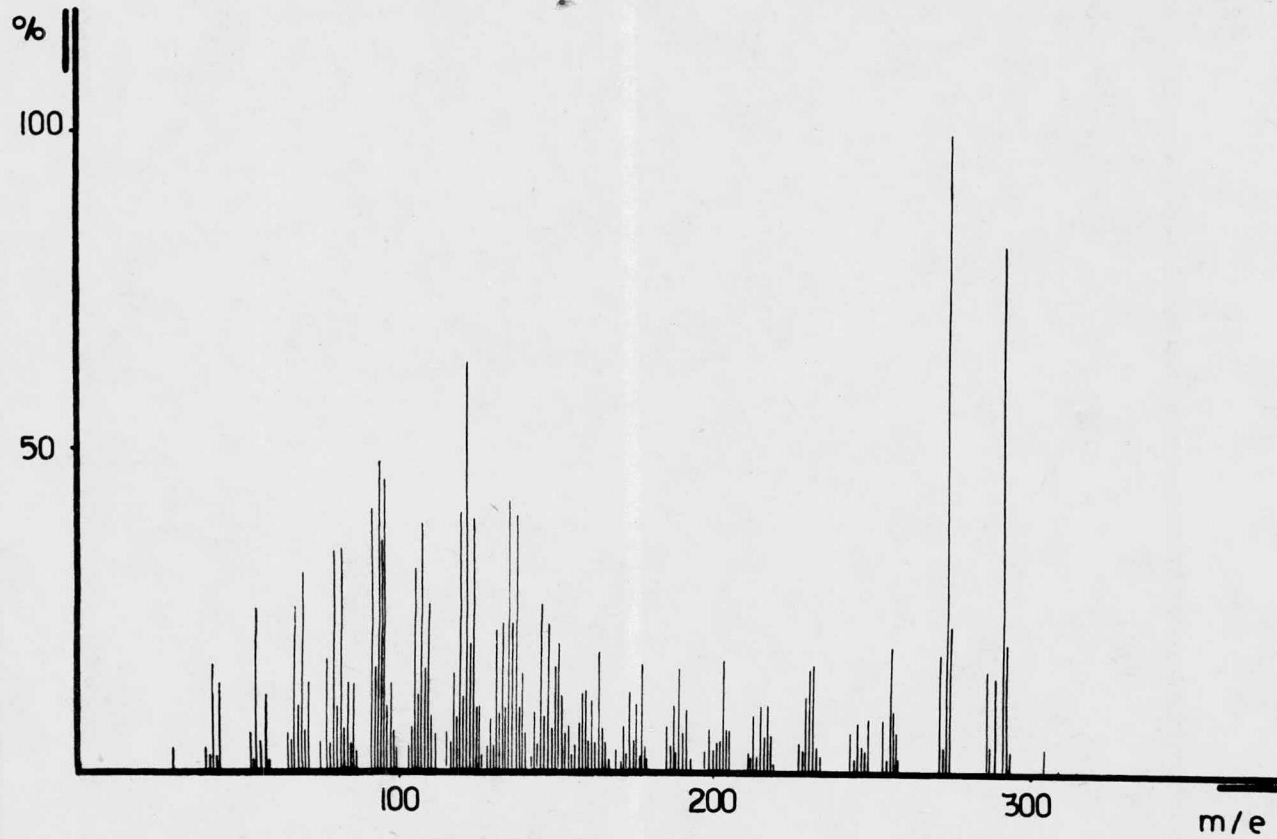
CORINBDL

r/e	%	m/e	%	m/e	%
39	3.3	77	15.3	105	31.3
40	2.0	78	4.0	106	13.6
41	16.7	79	34.0	107	38.6
42	2.0	80	10.0	108	14.6
43	13.3	81	34.6	109	26.6
53	5.3	82	6.6	110	8.0
54	2.0	83	13.6	111	6.6
55	24.6	84	4.2	115	5.3
56	4.0	85	13.6	116	4.0
57	13.3	86	3.3	117	20.0
58	2.0	91	40.0	118	8.0
65	5.3	92	16.0	119	40.0
66	3.3	93	47.3	120	11.3
67	23.3	94	36.0	121	64.0
68	10.0	95	44.6	122	20.0
69	30.6	96	10.0	123	39.0
70	6.0	97	13.6	124	10.0
71	13.3	98	6.0	125	10.0
75	4.0	99	3.3	126	2.0
		103	3.3	128	3.3
		104	6.6	129	7.3

<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>
130	3.3	153	6.0	178	3.3
131	22.0	154	2.6	179	2.0
132	2.0	155	3.3	185	6.6
133	23.0	157	6.6	186	3.3
134	10.0	158	2.0	187	10.0
135	42.0	159	12.6	188	3.3
136	23.0	160	4.0	189	15.3
137	40.0	161	11.3	190	5.3
138	10.0	162	4.0	191	9.3
139	20.0	163	12.0	192	2.0
140	5.3	164	6.6	197	2.6
142	2.0	165	4.0	199	6.0
143	0.6	166	2.6	200	2.0
144	7.3	169	3.3	201	3.3
145	26.6	170	1.3	202	3.3
146	8.0	171	6.6	203	17.3
147	23.0	172	2.6	204	6.6
148	6.6	173	12.6	205	6.0
149	16.6	174	4.6	211	2.6
150	20.0	175	10.0	212	1.3
151	12.0	176	2.6	213	8.0
152	5.3	177	16.6		

m/e	β	m/e	β
214	2.0	257	5.3
215	10.0	258	2.6
216	4.6	271	18.6
217	10.0	272	3.3
218	4.6	273	100.0
219	1.3	274	22.6
227	4.6	286	15.3
228	3.3	287	3.3
229	11.3	289	14.6
230	15.3	291	82.6
231	16.6	292	20.0
232	3.3	293	3.3
233	2.6	304	3.3
243	5.3		
244	1.3		
245	7.3		
246	3.3		
247	2.6		
248	6.0		
253	6.6		
254	2.0		
255	19.3		
256	2.6		

CORIMBOL



T A B L A I I

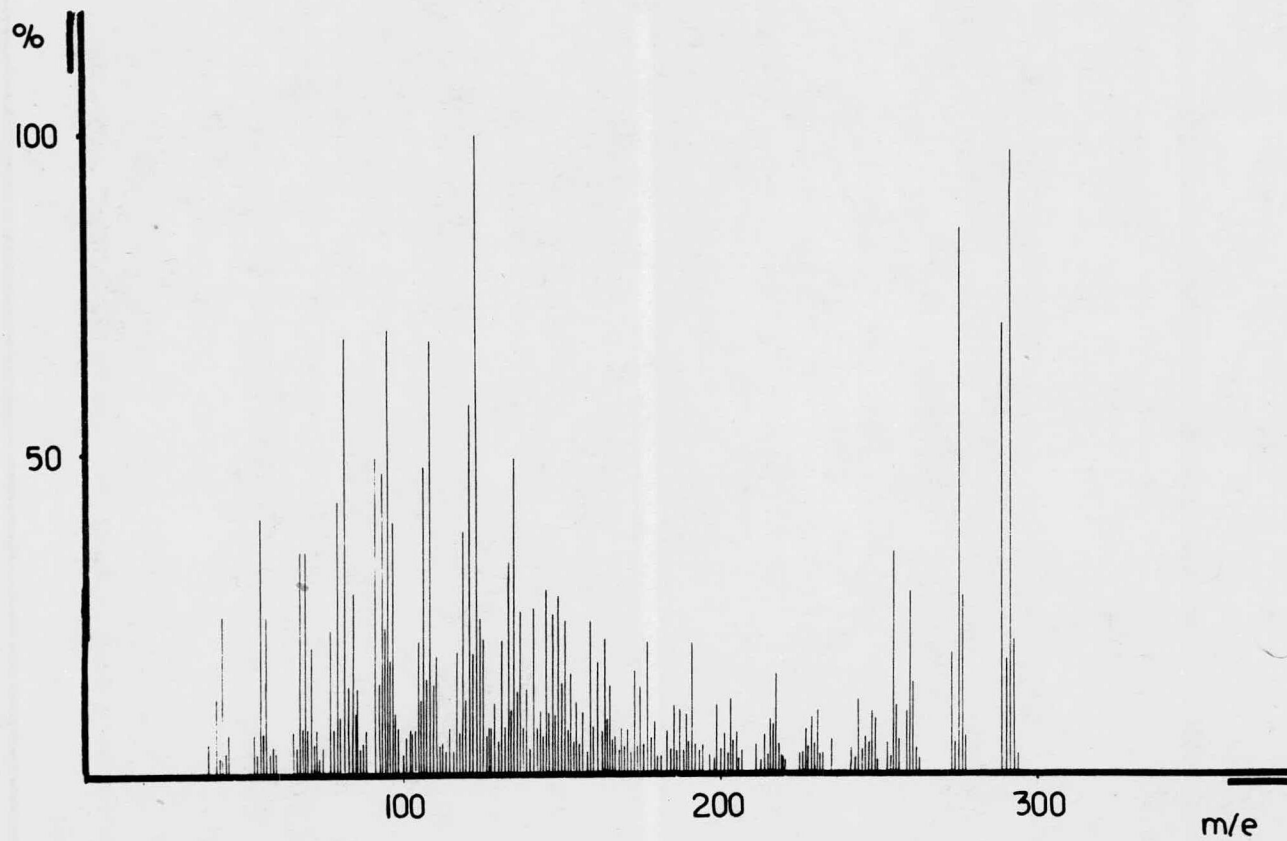
KAURANTRIOL

Δ/e	$\%$	Δ/e	$\%$	$m'e$	$\%$
39	4.1	72	2.7	96	17.0
41	20.7	73	5.5	97	37.9
42	2.7	74	2.0	98	6.3
43	24.0	75	3.4	99	6.7
44	2.7	77	22.0	100	3.4
45	5.4	78	6.8	101	4.2
53	6.2	79	42.7	102	6.9
54	2.7	80	2.3	103	6.2
55	40.0	81	69.3	104	6.9
56	6.8	82	13.1	105	15.2
57	24.0	83	27.0	106	11.3
58	2.7	84	9.0	107	48.0
59	3.4	85	13.8	108	14.5
60	3.4	86	2.7	109	67.6
65	6.2	87	3.4	110	13.8
66	3.5	88	6.2	111	18.0
67	34.0	91	49.7	112	4.1
68	6.8	92	13.8	113	4.2
69	34.0	93	47.0	114	1.3
70	6.2	94	22.0	115	6.9
71	19.3	95	69.7	116	3.4
				117	18.6

<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>
118	0.9	142	6.9	166	4.8
119	37.2	143	9.7	167	6.2
120	11.7	144	4.1	168	3.4
121	57.2	145	28.3	169	6.9
122	18.0	146	8.3	170	3.4
123	100.0	147	24.8	171	6.9
124	13.8	148	8.3	172	2.7
125	20.7	149	27.6	173	15.9
126	5.5	150	13.8	174	4.1
127	6.9	151	23.4	175	13.1
128	6.9	152	6.9	176	4.8
129	11.0	153	15.2	177	20.6
130	4.8	154	4.8	178	5.5
131	20.7	155	11.0	179	7.6
132	7.6	156	4.1	180	2.7
133	33.1	157	9.0	181	2.7
134	9.7	158	3.4	183	6.2
135	47.0	159	23.4	184	3.4
136	12.4	160	6.9	185	10.3
137	25.0	161	16.6	186	3.4
138	6.9	162	6.2	187	9.0
139	13.8	163	20.6	188	3.4
140	3.4	164	7.5	189	9.0
141	25.5	165	13.1	190	4.8

m/e	%	m/e	%	m/e	%
191	20.0	219	3.4	253	4.2
192	4.1	220	2.7	254	1.4
193	3.4	221	2.0	255	34.5
194	2.7	225	2.7	256	10.3
197	3.4	226	2.7	257	4.2
198	2.0	227	6.2	259	9.6
199	10.3	228	3.4	260	27.0
200	3.4	229	8.2	261	13.8
201	6.9	230	4.1	262	3.4
202	2.7	231	9.6	263	2.1
203	11.7	232	2.7	273	12.6
204	4.1	233	2.7	274	4.8
205	6.2	235	4.1	275	25.0
206	2.0	241	3.4	276	27.6
207	1.3	242	2.0	277	5.5
211	4.1	243	10.3	289	70.0
212	2.7	244	3.4	290	17.3
213	6.9	245	5.5	291	97.0
214	2.7	246	4.1	292	20.6
215	8.2	247	9.6	293	3.4
216	8.2	248	6.2		
217	15.1	249	2.7		
218	4.1				

KAURANTRIOL



T A B L A I I I
TETRA. HIDRO CAESTOL

<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>
39	8.5	73	7.1	98	5.0
40	3.5	74	7.1	99	4.2
41	26.0	75	4.3	101	5.0
42	28.4	76	3.5	102	2.1
43	30.4	77	15.0	103	2.8
44	17.7	78	4.2	104	4.2
45	28.4	79	26.2	105	16.3
		80	7.1	106	7.0
55	35.0	81	25.0	107	35.0
56	10.6	82	6.3	108	10.0
57	17.0	83	12.0	109	21.0
58	26.2	84	5.6	110	7.1
59	14.2	85	6.3	111	8.5
60	23.0			112	4.2
61	7.1	87	5.6	113	3.5
		88	5.6		
65	5.6			115	5.0
66	2.8	91	28.4	116	2.1
67	18.4	92	7.1	117	8.5
68	5.0	93	25.0	118	2.1
69	15.6	94	10.6	119	10.6
70	6.3	95	27.6	120	5.6
71	10.6	96	10.6	121	17.7
72	2.1	97	16.3		

<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>
122	8.5	146	3.5	173	6.3
123	20.6	147	10.0	174	2.8
124	8.5	148	3.5	175	5.0
125	10.0	149	26.2	176	2.8
126	3.5	150	6.3	177	5.6
127	4.2	151	14.2	178	5.0
128	5.0	152	3.5	183	3.5
129	5.7	153	2.8	185	6.3
130	2.1	155	5.0	187	4.2
131	12.0	157	5.0	189	3.5
132	3.5	158	1.4	191	5.0
133	16.7	159	7.1	192	1.1
134	7.0	160	2.8	193	1.1
135	12.5	161	7.8	194	1.1
136	5.0	162	2.8	195	7.1
137	15.0	163	7.8	196	1.1
138	3.5	164	3.5	197	3.5
139	3.5	165	5.6	198	1.4
140	2.8	166	2.1	199	7.1
141	7.0	169	3.5	200	2.1
142	3.5	171	4.2	201	10.6
143	7.0	172	2.8		
144	2.8				
145	12.0				

<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>
202	3.5	261	100.0
203	10.6	262	21.3
204	3.5	263	17.8
205	3.5	264	5.0
206	2.8		
207	2.1	271	3.5
		272	1.4
215	5.0	273	5.0
216	3.5	274	1.4
217	8.5	275	5.0
218	3.5		
219	5.0	288	3.5
220	1.4	289	25.0
		290	7.0
235	8.5	291	5.0
236	3.5	292	3.5
242	3.5	320	M+
243	14.2		
244	3.5		
245	10.6		
246	3.5		
248	3.5		
260	4.2		

TETRAHIDRO CAFESTOL

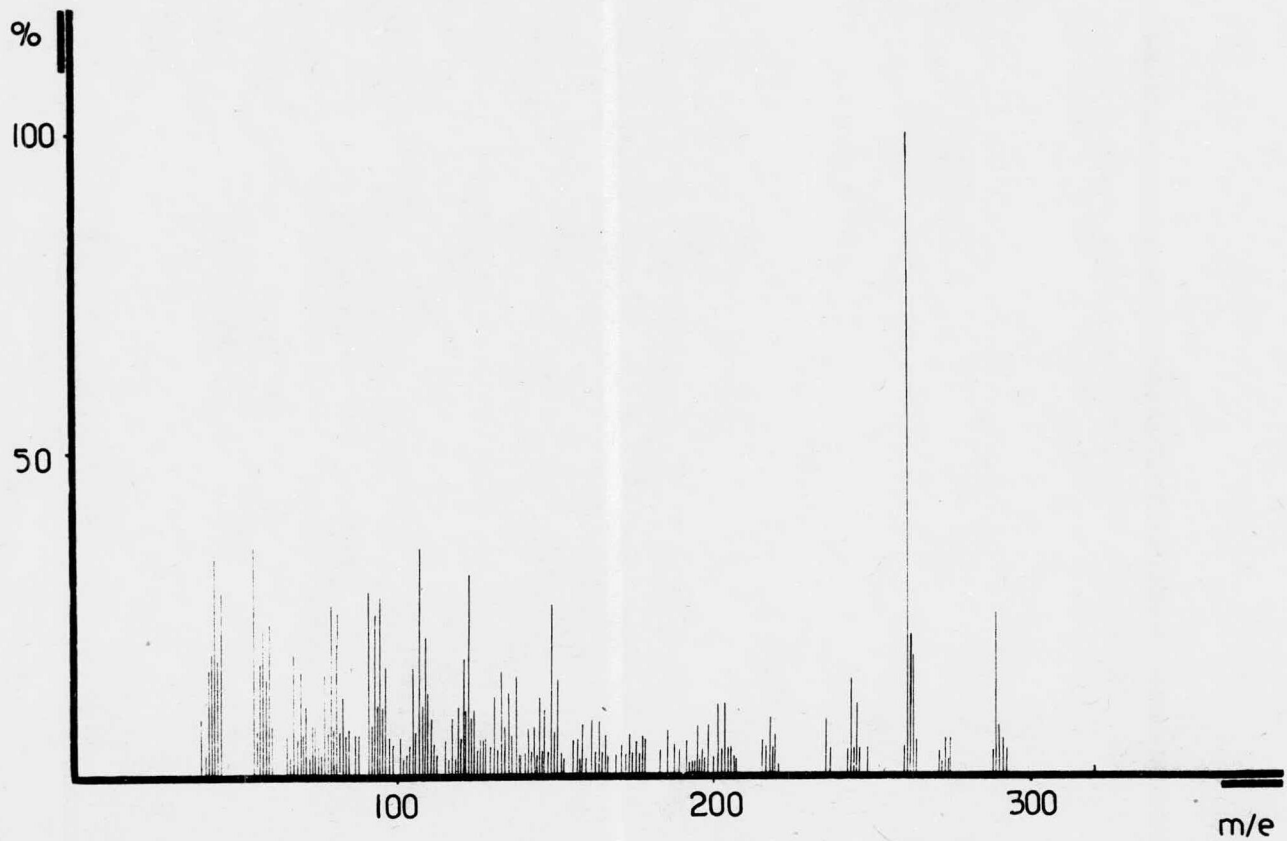


TABLE IV
CAFESTOL

m/e	%	m/e	%	m/e	%
36	2.6	63	1.4	93	3.5
37	1.2	65	2.3	94	1.8
38	1.9	66	1.2	95	2.3
39	14.6	67	4.4	96	7.6
40	3.2	68	1.5	97	1.8
41	57.0	69	9.9	98	1.0
42	43.3	70	4.3	103	1.0
43	76.1	71	14.0	104	1.2
44	14.6	77	5.3	105	3.2
45	1.9	78	4.8	106	1.1
50	1.4	79	4.1	107	4.9
51	3.0	80	1.1	108	2.0
52	2.6	82	1.1	109	2.0
53	3.9	83	1.5	110	1.2
54	2.1	84	5.1	115	1.4
55	13.7	85	2.7	117	1.1
56	64.3	86	9.5	119	2.0
57	100	91	6.1	120	1.3
58	10.6	92	2.0	121	2.7
59	1.2				
60	2.0				

<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>
I22	1.4	I65	2.7	210	2.0
I23	1.9	I67	1.8	211	2.6
I28	1.2	I69	1.9	223	1.2
I33	3.6	I73	1.9	227	1.1
I34	2.8	I74	1.1	239	1.6
I35	4.7	I75	1.2	240	1.3
I36	1.4	I77	1.1	241	1.5
I37	1.1	I80	1.6	242	1.0
I47	5.2	I81	1.6	249	1.2
I48	6.9	I82	1.5	264	1.1
I49	2.4	I83	1.5	267	1.1
I50	2.2	I84	1.2	268	1.2
I51	1.9	I85	1.5	282	1.9
I55	1.4	I86	1.3	283	2.5
I57	1.1	I89	1.2	284	1.4
I58	1.4	I91	1.0	285	7.7
I59	1.5	I97	1.1	286	1.6
I60	2.2	200	1.0	287	1.0
I61	2.1	207	3.6	298	1.7
I63	1.1			301	1.5
I64	1.1				

<u>m/e</u>	<u>%</u>
316	13.7
317	3.2
318	3.2

CAFESTOL

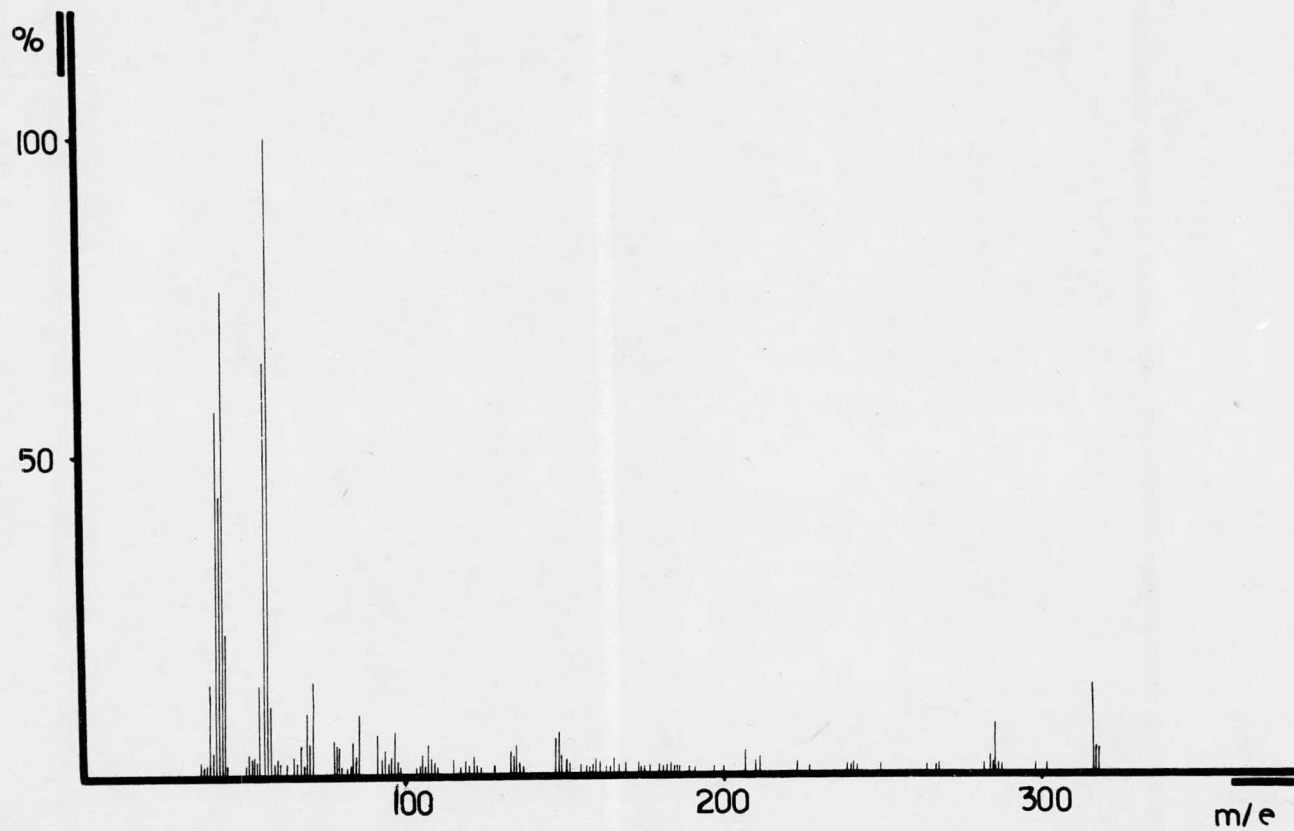


TABLA V

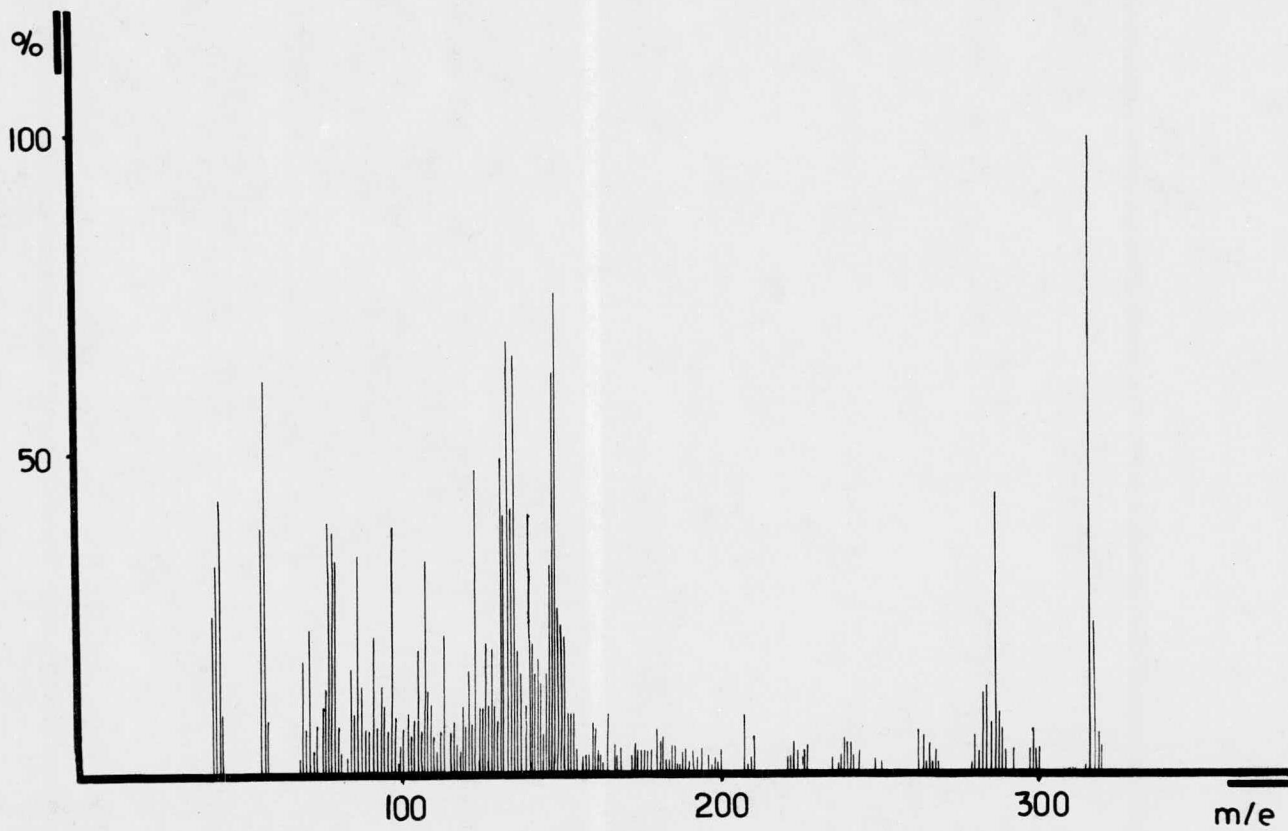
KAWEOL

m/e	%	m/e	%	m/e	%
41	24.7	81	3.4	103	5.6
42	32.6			104	6.7
43	42.7	83	2.2	105	19.1
44	9.0	84	15.7	106	6.7
		85	9.0	107	30.3
56	38.2	86	33.7	108	12.4
57	61.8	87	13.5	109	11.2
58	6.7			110	5.6
		89	6.7	111	3.4
68	2.2	90	6.7	112	5.6
69	16.9	91	21.4	113	20.2
70	6.7	92	6.7		
71	22.5	93	13.5	115	6.7
72	3.4	94	5.6	116	7.9
73	6.7	95	5.6	117	4.5
		96	38.2	118	3.4
75	10.1	97	7.9	119	11.2
76	13.5	98	2.2	120	6.7
77	39.3	99	3.4	121	15.7
78	37.1	100	6.7	122	7.9
79	30.3			123	47.2
80	6.7	102	9.0		

<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>
I24	10.1	I48	75.3	I74	3.4
I25	11.2	I49	25.8	I75	3.4
I26	20.2	I50	22.5	I76	3.4
I27	11.2	I51	21.4	I77	3.4
I28	19.1	I52	9.0	I78	3.4
I29	11.2	I53	9.0	I80	6.7
I30	7.9	I54	9.0	I81	4.5
I31	49.4	I55	3.4	I82	5.6
I32	40.5	I57	2.2	I83	2.2
I33	67.4	I58	2.2	I84	2.2
I34	41.6	I59	2.2	I85	4.5
I35	65.2	I60	7.9	I86	4.5
I36	19.1	I61	6.7	I87	1.1
I37	14.6	I62	3.4	I88	1.1
I38	10.1	I63	2.2	I89	2.2
I39	40.5	I64	1.1	I90	3.4
I40	20.2	I65	9.0	I91	2.2
I41	15.7	I67	4.5	I92	3.4
I42	18.0	I68	2.2	I93	2.2
I43	13.5	I69	3.4	I94	3.4
I44	6.7	I72	2.2	I96	2.2
I45	14.6	I73	4.5	I97	1.1
I46	33.7			I98	2.2
I47	62.9				

<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>
199	2.2	249	2.2	298	6.7
200	3.4	251	1.1	299	3.4
207	9.0	262	6.7	300	3.4
209	1.1	264	5.6	315	1.1
210	2.2	265	1.1	316	100
211	5.6	266	4.5	317	23.6
221	2.2	267	1.1	318	5.6
222	2.2	268	3.4	319	3.4
223	4.5	269	1.1		
224	3.4	279	1.1		
226	3.4	280	5.6		
227	4.5	281	2.2		
235	2.2	282	12.4		
237	1.1	283	13.5		
238	2.2	284	6.7		
239	4.5	285	43.8		
240	4.5	286	9.0		
241	4.5	287	6.7		
242	2.2	288	3.4		
244	3.4	292	3.4		
		297	3.4		

KAWEOL



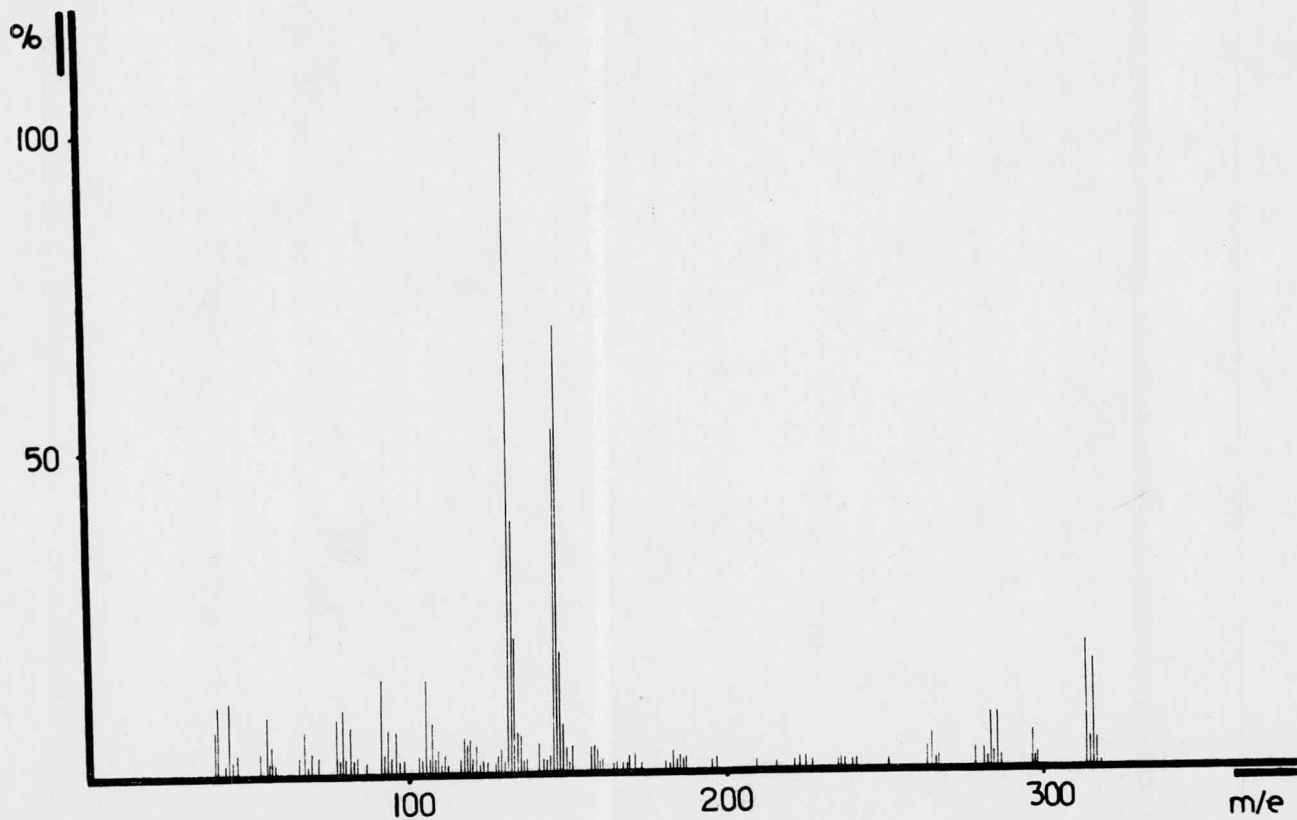
MUESTRA I
KAWEOL > CAFESTOL

<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>
39	6.7	79	9.8	110	1.1
41	10.2	80	1.7	111	2.5
42	1.3	81	7.1	112	1.1
43	11.4	82	1.3	116	1.9
44	1.8	83	2.2	117	5.1
45	2.8	85	1.3	118	4.6
53	3.1	91	14.7	119	5.3
55	9.0	92	2.5	120	2.0
56	1.4	93	6.3	121	4.4
57	4.6	94	2.1	122	1.1
58	1.6	95	6.5	123	1.8
65	2.4	96	1.5	125	1.8
67	6.7	97	1.9	127	1.3
68	1.0	103	2.3	128	2.9
69	3.2	104	2.2	129	3.4
71	2.5	105	14.5	130	1.4
77	8.2	106	2.4	131	100
78	2.1	107	8.4	132	39.1
		108	2.2	133	20.1
		109	3.3	134	6.0

m/e	%	m/e	%	m/e	%
I35	5.4	I64	1.1	223	1.6
I36	1.1	I65	1.5	225	1.6
I37	1.5	I67	1.3	227	1.1
I41	4.4	I68	1.0	235	1.1
I42	1.9	I69	2.5	237	1.9
I43	1.8	I71	2.6	239	1.6
I44	2.3	I73	1.0	240	1.3
I45	53.7	I81	1.2	241	1.3
I46	70	I82	1.1	251	1.1
I47	18.5	I83	2.9	263	3.0
I48	7.3	I84	1.3	265	5.1
I49	3.8	I85	2.2	266	1.2
I50	1.1	I86	2.1	267	1.7
I51	3.7	I87	2.3	278	2.4
I53	1.4	I95	1.3	281	2.9
I55	2.9	I97	1.8	282	1.6
I57	3.4	209	1.6	283	8.2
I58	3.8	215	1.2	284	2.0
I59	3.6	221	1.2	285	8.2
I60	1.6				
I61	1.8				

<u>m/e</u>	<u>%</u>
286	1.8
296	5.3
297	1.4
298	1.9
314	19.3
315	4.9
316	16.5
317	4.2
318	0.6

KAWEOL > CAFESTOL



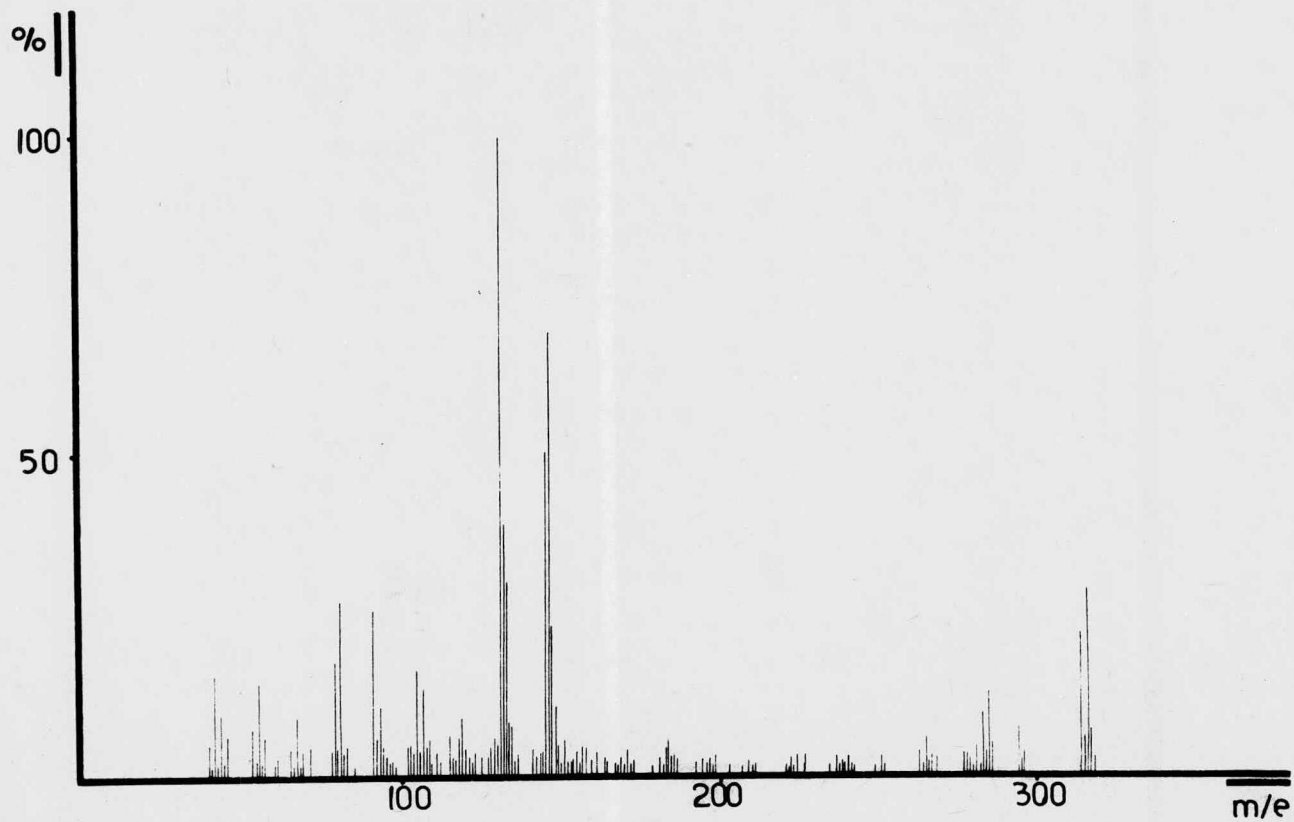
MUESTRA II
CAFESTOL > KAWEOL

<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>
39	5.0	71	4.6	105	16.8
40	1.1	78	3.9	106	3.9
41	20.3	79	17.9	107	13.4
42	1.5	80	3.9	108	4.2
43	19.3	81	26.7	109	5.6
44	1.8	82	3.2	110	1.5
45	6.3	83	4.2	111	3.2
53	7.7	85	1.3	112	1.5
54	2.0	91	26.6	115	6.4
55	19.1	92	6.0	116	2.9
56	2.1	93	11.9	117	2.5
57	6.0	94	4.3	118	6.4
60	1.4	95	3.5	119	8.8
61	2.5	96	2.1	120	3.9
65	4.2	97	2.1	121	2.7
66	1.1	98	1.1	122	2.1
67	9.1	102	4.2	123	3.2
68	1.4	103	4.6	125	2.8
69	3.9	104	3.5	127	2.8

<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>
I28	4.9	I54	1.4	I84	5.3
I29	6.0	I55	3.5	I85	2.8
I30	5.7	I56	1.8	I86	2.8
I31	100	I57	4.3	I87	2.1
I32	39.6	I58	4.3	I93	1.2
I33	30.5	I59	4.6	I95	2.1
I34	8.8	I60	2.8	I96	1.4
I35	8.4	I61	3.5	I97	2.5
I36	1.8	I64	2.0	I98	1.3
I37	2.5	I65	1.9	I99	1.8
I41	4.2	I67	1.9	203	1.4
I42	2.9	I68	1.3	207	1.4
I43	3.2	I69	2.9	209	2.1
I44	3.2	I70	1.4	210	1.2
I45	50.1	I71	3.9	211	1.6
I46	69.4	I72	1.8	213	1.3
I47	22.8	I73	2.1	221	1.8
I48	11.3	I79	1.3	222	1.1
I49	4.6	I81	2.8	223	2.5
I50	1.4	I82	1.4	224	1.1
I51	5.3	I83	4.2		
I52	1.8				
I53	1.8				

<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>
225	2.8	277	3.4
227	2.5	278	3.5
235	1.8	279	2.8
237	2.8	280	1.2
238	1.5	281	4.6
239	2.1	282	1.6
240	2.1	283	9.1
241	2.8	284	3.2
242	1.6	285	12.8
243	1.1	286	4.3
249	1.1	294	7.1
251	2.5	295	2.0
252	1.1	296	3.2
263	3.5	314	21.7
264	1.2	315	5.3
265	5.6	316	28.8
266	1.9	317	6.4
267	2.8	318	1.8
269	2.5		

CAFESTOL > KAWEOL



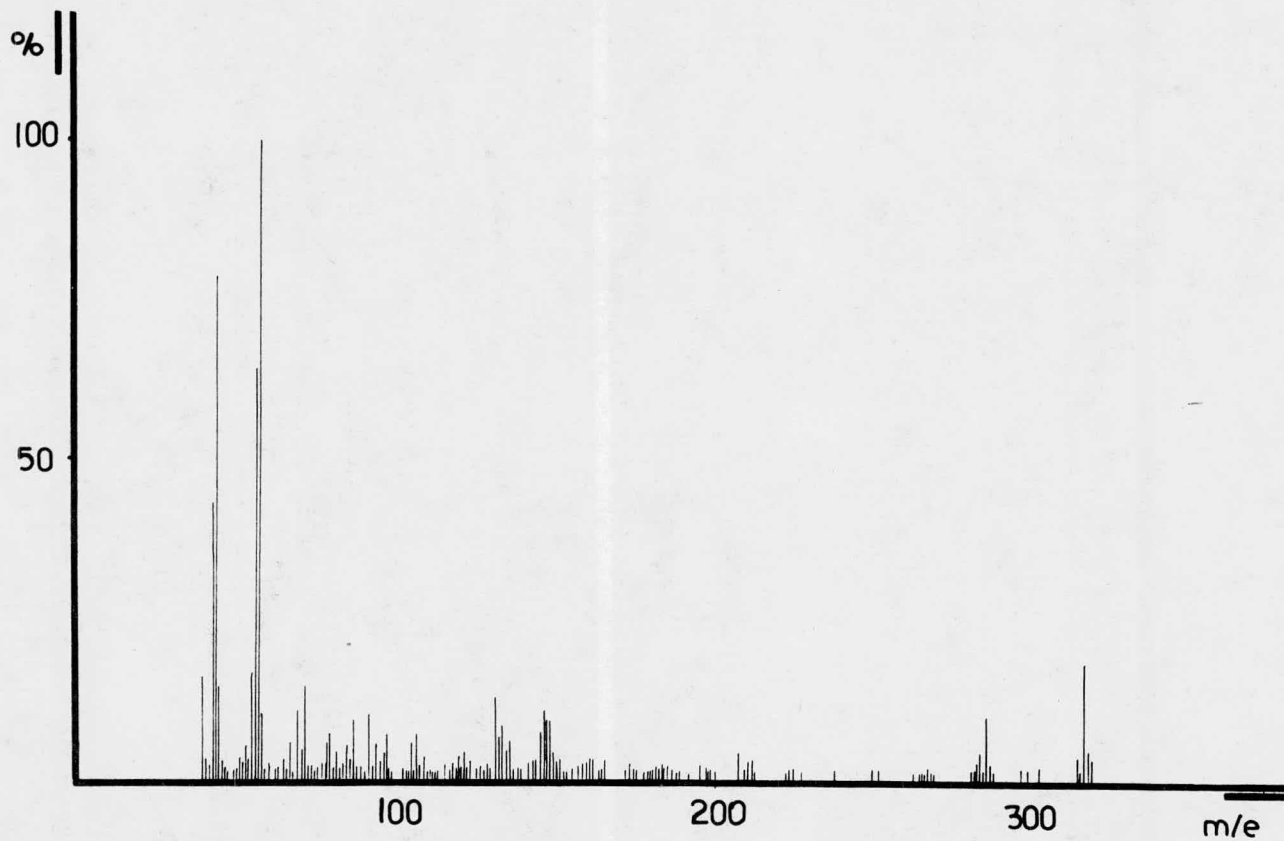
MUESTRA III
CAFESTOL REDUCIDO

m/e	%	m/e	%	m/e	%
39	15.2	60	2.1	81	4.0
40	3.3	62	1.3	82	1.5
41	2.5	63	1.5	83	2.1
42	43.2	65	2.9	84	5.2
43	78.3	66	1.4	85	2.9
44	14.7	67	5.8	86	9.5
45	2.9	68	1.7	87	2.9
46	1.4	69	10.4	89	1.7
47	1.1	70	4.3	90	1.4
49	1.5	71	14.5	91	10
50	1.4	72	2.4	92	2.9
51	3.1	73	2.5	93	5.2
52	2.6	74	1.4	94	2.5
53	5.0	75	1.7	95	3.8
54	2.4	76	2.1	96	7.8
55	16.4	77	2.2	97	2.1
56	64.1	78	5.3	98	1.1
57	100	79	6.8	102	2.1
58	10.5	80	1.7	103	1.7
59	1.2				

<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>
I04	1.7	I29	1.5	I55	1.9
I05	5.7	I31	12.8	I57	1.7
I06	1.7	I32	6.7	I58	2.0
I07	7.1	I33	8.1	I59	2.2
I08	2.6	I34	4.0	I60	2.4
I09	2.9	I35	5.9	I61	2.6
I10	1.4	I36	1.7	I63	1.3
I11	1.2	I37	1.4	I64	1.3
I12	1.2	I39	1.3	I65	2.9
I13	1.6	I41	2.1	I67	2.1
I15	2.4	I42	2.1	I68	1.1
I16	1.8	I43	1.7	I69	2.3
I17	2.4	I45	7.1	I71	1.4
I18	1.7	I46	10.7	I73	2.2
I19	3.3	I47	8.6	I74	1.2
I20	1.9	I48	8.6	I75	1.3
I21	3.9	I49	3.1	I77	1.1
I22	1.7	I50	2.4	I78	1.1
I23	2.4	I51	2.6	I79	1.2
I25	1.2	I52	1.0	I80	1.7
I26	1.7	I53	1.0	I81	2.0
I27	1.3				
I28	1.9				

<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>
182	1.7	225	1.5	284	1.9
183	2.1	227	1.4	285	9.6
184	1.5	237	1.2	286	2.2
185	1.9	239	1.9	287	1.1
186	1.7	240	1.6	296	1.9
187	1.1	241	1.9	298	1.7
188	1.2	242	1.2	301	1.5
189	1.3	249	1.3	314	3.2
191	1.1	251	1.1	315	1.3
195	2.0	262	1.0	316	17.8
197	1.9	264	1.2	317	4.1
198	1.0	265	1.2	318	3.4
199	1.2	266	1.0		
200	1.1	267	1.5		
207	3.8	268	1.2		
209	1.2	269	1.2		
210	2.2	280	1.1		
211	2.8	281	1.2		
212	1.0	282	2.1		
222	1.0	283	3.9		
223	1.7				

CAFESTOL REDUCIDO



A P E N D I C E I I
Programa De Computo


```
REAL IMASA
DIMENSION IMASA(6,600) ,NF(30)
READ(5,/) I
```

```
DO 1 J=1,I
1 READ(5,/) NF(J)
  READ(5,/) MASHAX ,MASFED,MASPTI
  M=1
2 READ(5,/) MASA, IMASA(M,MASA)
  IF(MASA.EQ.1) GO TO 5
  IF(MASA.EQ.2) GO TO 10
  GO TO 2
5 M=M+1
  GO TO 2
10 CONTINUE
  CALL NORMAL (IMASA,1,MASHAX,1)
  CALL NORMAL (IMASA,2,MASHAX,2)
  CALL NORMAL (IMASA,3,MASHAX,3)
  CALL NORG (IMASA,1,NF,1,MASHAX,100)
  CALL NORG (IMASA,2,NF,2,MASHAX,100)
  CALL NORG (IMASA,3,NF,3,MASHAX,100)
20 IMASA(4,MASA) = IMASA(2,MASA) - IMASA(1,MASA)
  FAC = IMASA(1,MASFED) / IMASA(4,MASFED)
  GO 30 IMASA=1,MASHAX
30 IMASA(1,MASA) = IMASA(1,MASA) - (FAC*IMASA(4,MASA))
  CALL NORMAL (IMASA,1,MASHAX,1)
  CALL GRAFOS (IMASA,1,MASHAX)
  FAC = IMASA(2,MASPTI) / IMASA(1,MASPTI)
40 IMASA(5,MASA) = IMASA(2,MASA) - (FAC*IMASA(1,MASA))
  FAC = IMASA(3,MASPTI) / IMASA(1,MASPTI)
50 IMASA(6,MASA) = IMASA(3,MASA) - (FAC*IMASA(1,MASA))
  CALL NORMAL (IMASA,5,MASHAX,5)
  CALL NORMAL (IMASA,6,MASHAX,6)
  CALL GRAFOS (IMASA,5,MASHAX)
  CALL GRAFOS (IMASA,6,MASHAX)
  CALL EXIT
END
```

```
SUBROUTINE NORMAL (IMASA, NEFP, NASHMAX, NSAL)
REAL IMASA, IMAX
DIMENSION IMASA(6,500)
IMAX=0
DO 1 NASHA=1, NASHMAX
1 IF (ABS(IMASA(NEFP, NASHA)).GT. IMAX) IMAX=ABS(IMASA (NEFP, NASHA))
DO 2 NASHA=1, NASHMAX
2 IMASA(NSAL, NASHA)=IMASA(NEFP, NASHA)*100./IMAX
RETURN
END
```

```
SUBROUTINE GRAFOS(IMASA,HESP,MASHAX)
REAL IMASA, LINEA
DIMENSION IMASA(6,500),LINEA(1,1)
DATA BLANCO,PUNTO,CERO/" ", "* ", "1"/
READ(5,11)A1,A2,A3,A4,A5,A6
WRITE(6,12) A1,A2,A3,A4,A5,A6
```

```
DO 100 MASA=1,MASHAX
DO 1 J=1,101
1 LINEA(J)=BLANCO
2 IF (IMASA(HESP,MASA)) 2,4,4
3 N=(IMASA(HESP,MASA)/2)+51
DO 3 J=1,51
3 LINEA(J)=PUNTO
GO TO 6
4 N=(IMASA(HESP,MASA)/2)+51
DO 5 J=51,11
5 LINEA(J)=PUNTO
6 LINEA(51)=CERO
100 WRITE(6,10) MASA,LINEA,IMASA(HESP,MASA),MASA
10 FORMAT(1H+, / 5X,13,101A1," INT= ",F7.2," M= ",I3)
11 FORMAT(6A6)
12 FORMAT(1H1, 30X, " ESPECTRO DE MASAS DE ",///,20X,6A6,///)
RETURN
END
```

```

SUBROUTINE WORG(IMASA, NFN, NF, NSAL, NASHMAX, SLN)
DIMENSION IMASA(6,600), NF(30)
J=1 ; S=0
J1=2
5 H1=NF(J)-1
  H2=NF(J1)
  DO 1 H=H1, H2
1  S=S+ IMASA(NFN, H)
  F=SUM/S
  DO 2 H=H1, H2
2  IMASA(NSAL, H)=F*IMASA(NFN, H)
  J=J+1
  J1=J+1
  IF (H2.GE.NASHMAX) GO TO 10
  GO TO 5
10 CONTINUE
  RETURN
  END

```

BIBLIOGRAFIA

B I B L I O G R A F I A

1. S. Meyerson and A.W. Weitkamp, . *Org. Mass Spectrom.* 1, 659 (1968)
2. A.I. Kalinovsky, E.P. Serebryakov ,. *Org. Mass Spectrom.* 3, 1393 (1970)
3. A.I. Kalinovsky, E.P. Serebryakov ,. *Org. Mass Spectrom.* 5, 33 (1971)
4. C.R. Enzell, I. Wahlberg, Y, L Gunnarsoon, . *Org. Mass Spectrom.* 9, 372 (1971)
5. L.F. Monteiro, Y, R.I. Reed *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 2, 265 (1969)
6. J. McK. Halket y R.I. Reed, . *Org. Mass Spectrom.* 10,370 (1975)
7. J. McK. Halket y R.I. Reed, . *Org. Mass Spectrom.* 10,808 (1975)
8. J. McK. Halket y R.I. Reed, . *Org. Mass Spectrom.* 11,881 (1976)
9. K.H. Slotta and K. Neisser, *Ber.* 71, 1991 (1938)
10. P.N. Chakravorty M.M. Wesner and R.H. Levin. *J. American Chemistry Soc.* Vol. 65, pag. 923 (1943).
11. J.Raymundo Cruz Almanza., *Tesis Doctoral Espectroscopia de Masas de Filocladeno 3-metil colestano y Tetrahidro cafest 17 eno Marcados con ^{13}C México D.F.* (1976)
12. K. Biemann, P.Bommer y D.M.Desiderio., *Tetrahedron Lett.* 1725 (1964)
13. H. S. H ertz, R.A. Hiles y K.Biemann., *Analyt. Chem.* 43,681 (1971).
14. P.C. Jurs. *Analyt. Chem.*, 43, 22 (1971).
15. Federico García Jiménez and Rowland I. Reed., *Rev. Latinoamer. Quím.* 6,175-183 (1975)
16. John Roboz., *Introduction To Mass Spectrometry Instrumentation and Techniques.* Interscience,(1978) E.U.A.

17. R.I. Reed., Mass Spectrometry NATO Advanced Study Institute Of Theory, Design And Applications Held In Glasgow, August (1964) Academic Press (1965) London and New York.
18. R.A.W. John Stone., Mass Spectrometry For Organic Chem. Cambridge at the University Press (1972).
19. Dudley H. Williams, Ian Howe., Principles Of Organic Mass Spectrometry . Mac Graw Hill (1972) . London.
20. Fred Mc.lafferty., Interpretación De Los Espectros De Masas. Editorial Reverté S.A. México (1969).