

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA

DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA.

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

"MECANISMOS DE FRAGMENTACION POR ESPECTROMETRIA DE MASAS DE  
DERIVADOS DISUSTITUIDOS CIS Y TRANS DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL"

INFORME DE TRABAJO :

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS-ORGANICA

P R E S E N T A

WILLY NEPTALI SANDOVAL MORON



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.

CLAS Tesis  
AÑO 1974  
FECHA HT-305  
FOLIO



QUIMICA

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	Dr. José F. Herrán Arellano
1er. VOVAL	Dr. Javier Padilla Olivares
2do. VOCAL	Dr. Francisco Sanchez Viesca
3er. VOCAL	Dr. Luis Angel Maldonado
SECRETARIO	Dr. José Juan Morales Román
SUPLENTE	Dr. Víctor Coronado.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL PRESENTE TRABAJO:

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

FACULTAD DE QUIMICA

U.N.A.M.

SUSTENTANTE: WILLY NEPTALI SANDOVAL MORON

ASESOR DEL TEMA: DR. JOSE JUAN MORALES ROMAN

A LA MEMORIA DE MIS HERMANOS

ALCIDES, FELIZ Y GERARDO

A MI MADRE, CON INMENSO CARIÑO

A MIS HERMANOS

A MI CUÑADA GUILLERMINA.

A:

Josefina, que con tanto valor  
me soportó, que con inmenso ca  
riño y abnegación me brindó su  
generosa y fructífera ayuda.

Este trabajo fue realizado en la  
División de Estudios Superiores  
de la Facultad de Química, bajo  
la dirección del Dr. José Juan  
Morales Román a quien deseo ha  
cer patente mi profunda grati  
tud y permanente agradecimien  
to por su generosa ayuda que  
me supo brindar.

El respaldo económico de la Organización de los Estados Americanos (O.E.A.), de mi hermano Oscar y la permanente ayuda de la División de Estudios Superiores, hicieron posible la culminación de este trabajo.



A

G

R

A

D

E

C

I

M

I

E

N

F

O

S

A M E X I C O.

Llegó la hora de retornar a la patria. Hora en que siento ausentarme de un país que he amado y tener que separarme de amistades tan fraternales. Me produce una incontrolable pena el dejar en México afectos sinceros, amigos que siempre supieron hacer gala de gentileza y bondad, colegas que el destino me deparó la suerte de conocer. Me llevaré el recuerdo de un gran país, que ha ocupado definitivamente un sitio preferente en mis afectos y el recuerdo de todos ustedes quedará grabado en mi corazón

Para mí es un gran honor y una inmensa satisfacción, el haber realizado mis estudios en la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. (U.N.A.M.).-

Al Sr. Dr. JOSE F. HERRAN ARELLANO, por su valiosa ayuda y colaboración durante mis estudios, le hago llegar la expresión de mi más sincero agradecimiento.

Ya que no está a mi alcance retribuirle la felicidad de la que le soy deudor, hago votos por que siempre tenga la dicha a que es merecedor por su probada formación profesional y dominio absoluto de la ciencia.

Al Sr. Dr. FRANCISCO JAVIER GARFIAS AYALA, agradezco in finitamente la desinteresada ayuda y apoyo permanente que me otorgó. Con íntima satisfacción soy reconocedor de las múlti ples atenciones que se sirvió dispensarme.

La culminación exitosa de esta tarea emprendida, se la debo en su integridad a la orientación que siempre me supo dar. Su participación tiene, si cabe, una compensación en el respeto y admiración que le profeso.

El Dr. Francisco Javier Garfias Ayala, ha cumplido con creces aquello de que el maestro es el segundo padre.

Al Sr. Dr. JAVIER PADILLA OLIVARES, le agradezco su gen til y generosa ayuda y no puedo dejar de hacer patente mi respeto y admiración hacia la rectitud, honradez e imparcia lidad que norman sus actos para con sus discípulos.

La conducta intachable de que el Dr. Javier Padilla ha ce gala como maestro, será indudablemente seguida por sus a lumnos, honrando así, la calidad humana e inagotables dotes de paciencia y capacidad que identificamos en él.

Al Sr. M. en C. JORGE LUDLOW LANDBERO, mi profunda gra titud por sus enseñanzas y sabios consejos. Agradezco la fi neza y sinceridad que supo dispensarme. como maestro y ami go creador.

Que la inspiración e imaginación jamás le falten, es el sincero deseo de quien tiene por el Sr. M. en C. Jorge Ludlow una profunda estima por su amistad noble, generosa, sana y fructífera.

Al Sr. Lic. MARIO MOYA PALENCIA  
      Strio. de Gobernación

Al Sr. Lic. JOSE LUIS CECEÑA G.,  
      Director de la Escuela Nacional de Economía

Al Sr. Lic. JACOBO ZABLUDOVSKI

Al Sr. Don: JOSE PAGES LLERGO Y LUIS SUAREZ, Director  
      y Redactor de la revista "SIEMPRE"

Al Sr. Don: ENRIQUE RAMIREZ Y RAMIREZ, Director del ma  
      tutino "EL DIA"

Al Sr. Don: JULIO SCHERER GARCIA, Director del matutino  
      "EXCELSIOR"

Dra. EVA ESTRADA  
Dr. LUIS ANGEL MALDONADO  
Dr. IGNACIO SALAZAR SANDOVAL  
Dr. FERNANDO WALLS  
Dr. RAUL ENRIQUEZ  
Dr. FRANCISCO ESPARZA  
M. en C. EDUARDO DIAZ  
M. en C. DAMIAN ZEA  
M. en C. JOAQUIN PALACIOS  
M. en C. OOE SOOK PARK  
M. en C. FERNANDO CANTU GARZA

Lic. HUMBERTO MUUR GUTIERREZ  
Ing. FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA  
Quim. ENRIQUE BLANCO  
Quim. FEDERICO GOMEZ GARIBAY  
Quim. LUCIO GUTIERREZ  
Quim. ENODINO MONDO  
Q.F.B. ADA CASARES  
Q.F.B. ALICIA NEGRON  
Q.F.B. ANTONIO GUZMAN DURAN  
Sra. CATALINA VELEZ  
Sra. SARA FERREIRO BUSTAMANTE  
Sra. CORO DE GALVAN  
Srita. LILIA RAMIREZ CRUZ  
Srita. GRACIELA CHAVEZ BELTRAN.

## I N D I C E.

	Página.
1.- Introducción .....	
2.- Antecedentes .....	1
3.- Parte Experimental .....	10
4.- Parte Espectroscópica .....	24
5.- Discusión y Resultados .....	56
6.- Conclusiones .....	77
7.- Bibliografía .....	80

## I N T R O D U C C I O N .

En el presente trabajo nos proponíamos realizar un análisis crítico, a través de la Espectrometría de Masas, de los mecanismos de fragmentación que sufren los derivados disustituidos del 1,4-ciclohexanodiol en sus isómeros cis y trans. Es así que el análisis de las abundancias relativas de cada fragmento, proveniente de cada uno de los isómeros, hubiera sido la pauta de los patrones de fragmentación, que experimenta cada isómero por la diferente conformación que presenta.

En nuestro caso, el objetivo principal era elucidar los patrones de fragmentación de los derivados cis y trans del 1,4-ciclohexanodiol. Sin embargo con el resultado obtenido no es posible demostrar la rigidez de los respectivos isómeros, ya que antes de llegar a la cámara de ionización, sufren una ruptura de alguna parte de la molécula. Esta situación se acentúa más en los ésteres de peso molecular elevado, debido a su extrema labilidad. Por esta razón sólo se podrán estudiar comparativamente los isómeros cis y trans de 6 compuestos: 1,4-ciclohexanodiol, diformatos y diacetatos; cuyos espectros revelan que sufren una fragmentación completa.

En el caso de los compuestos cis y trans: diéteres tritílicos, dibenzoatos, diftalatos, ditosilatos y diuretanos, nos limitaremos a presentar su espectroscopía (I.R.; R.M.N. y E.M.), sin intentar interpretar sus espectros de masas. Hacemos notar que por causa de la descomposición térmica, los espectros de masas parecen no corresponder a la molécula completa.

A N T E C E D E N T E S.-

El gran avance tecnológico en las ciencias químicas, ha repercutido profundamente en el desarrollo de técnicas modernas de investigación basadas en principios físico-químicos, significando un adelanto muy grande en la elucidación y de terminación de estructuras de sustancias químicas.

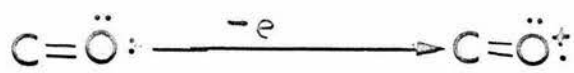
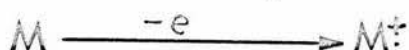
En el campo de la Espectrometría de Masas, el crecimiento explosivo que ha sufrido fue sin paralelo. Se encuentran numerosas referencias que citan la solución de difíciles problemas de investigación especializada resueltos por espectrometría de masas. Por esta razón, creemos conveniente mencionar a grandes rasgos algunos conceptos sobre la fragmentación por espectrometría de masas y algunos mecanismos típicos, que nos servirán para la discusión de los espectros que estudiaremos en el trabajo que nos ocupa. También se ve la necesidad de mencionar algunos factores de gran importancia, en la orientación que sufren ciertos compuestos durante el proceso de fragmentación (efectos inductivos, resonantes y espaciales).

En términos generales, en este capítulo, se da realce a las principales pautas de fragmentación que verifican los alcoholes cíclicos y los ésteres, pautas que nos servirán en la discusión de los resultados del presente trabajo.

Al someter un compuesto orgánico a la interacción en



la fuente iónica, con un electrón a 50-100 eV., se produce un ion molecular en estado excitado de la siguiente manera:



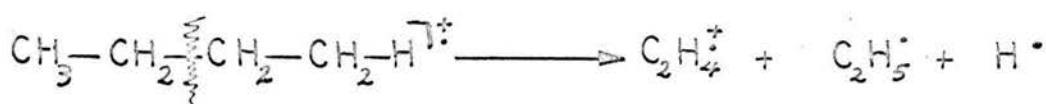
La energía de los electrones que bombardean la molécula, es aproximadamente de 1000. Kcal. (superior al potencial de ionización de la molécula) y las energías de excitación son solamente una pequeña fracción de éstas. Las abundancias relativas de los iones, con una sola carga, varían poco cuando las energías de los electrones pasa de 30 a 100 eV. La interacción del electrón incidente, con los electrones de la molécula, se comprende mejor como una superposición de campos de fuerzas y no como una colisión súbita que introduce o suministra 50 eV. a la molécula, cuya ionización tiene lugar en aproximadamente  $10^{-15}$  segundos; produciendo inicialmente el ion molecular excitado sin variar la longitud de enlace. Todos los estados energéticos de este ion, son accesibles por transiciones sin radiación, por lo que la energía de excitación se distribuye en el interior del ion.

Un ion con número impar de electrones, como por Ej: el

ion molecular, puede descomponerse a través de los siguientes mecanismos: <sup>(1)</sup>



Solamente fue necesario la ruptura de un enlace simple; pero para formar un ion radical como  $\text{C}_2\text{H}_4^{\cdot\cdot}$  debe romperse un segundo enlace.



La descomposición de un ion con número par de electrones puede proceder también por 2 mecanismos diferentes:

- a).- Cuando se rompe un enlace heterolíticamente, ocurre la pérdida de una molécula con número par de electrones y la producción de un ion con número par de electrones.



- b).- Cuando la descomposición es homolítica, tenemos la pérdida de un radical con número impar de electrones y la producción de un ion con número impar de electrones.



Empíricamente se ha visto que, los iones abundantes en el espectro en el extremo de menor masa, son mucho menos indicativos de la distribución molecular de los átomos, que los iones del extremo de mayor masa del espectro; incluso si éstos son mucho menos abundantes. Por esta razón, el significado estructural de las abundancias iónicas relativas también aumentan con la masa del ion. La naturaleza química de cada ion particular, afecta el significado de su abundancia relativa y la presencia de un número prominente de iones significa que generalmente, existen pocos mecanismos de descomposición favorecidos, esto es normalmente debido a la labilidad de algunos enlaces en comparación a los restantes de la molécula; puede deberse también, esto es muy importante, a la estabilidad de alguno ó algunos productos en comparación con las demás posibilidades de fragmentación.

Los principales picos de un espectro de masas de un compuesto determinado, debe corresponder a los productos iónicos más estables de los mecanismos de fragmentación más favorecidos, éstos parecen estar determinados por fuerzas motrices como:

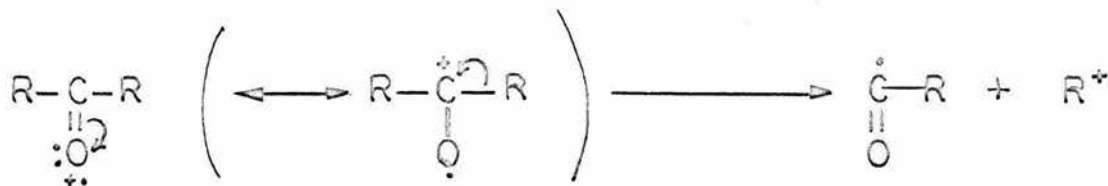
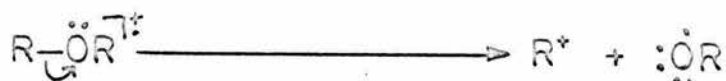
- a).- Cuando hay presente un heteroátomo.
- b).- La consideración por separado de las actividades de los puntos radicales y iónicos del ion en descomposición.
- c).- Factores estéricos.

En cuanto a los factores estructurales que pueden es-

estabilizar el producto iónico se incluyen:

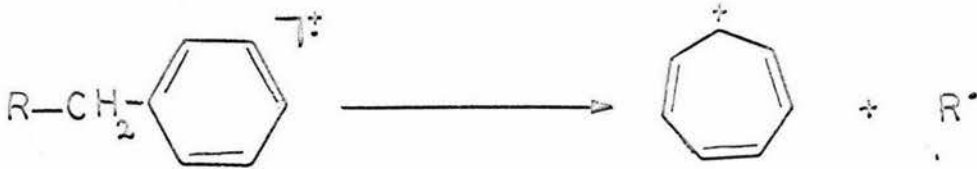
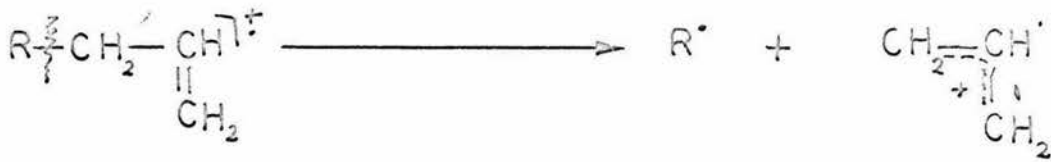
- a).- La atracción de electrones de un grupo vecino por acción del efecto inductivo o por su polarización.
- b).- Efectos de resonancia.

EFFECTOS INDUCTIVOS.— La estabilidad relativa de los iones carbonio alquilados, nos demuestran los efectos de donación de electrones +I, así grupos funcionales particulares, pueden influir sobre la descomposición de un ion por la atracción de electrones -I.

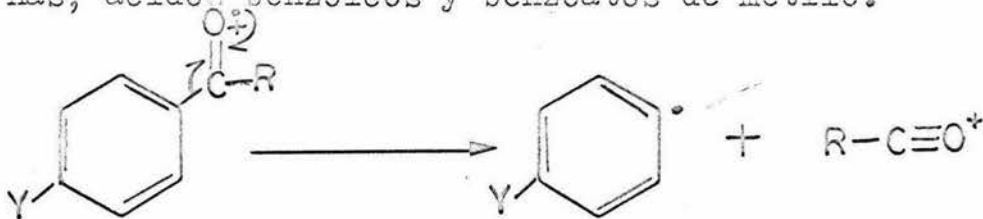


EFFECTOS DE RESONANCIA.— No debe sorprender que la estabilización por resonancia, produzca en el espectro iones muy abundantes por Ej: enlaces alílicos y benzílicos son partes favorecidas de rupturas,<sup>(2)</sup> un ejemplo ilustrativo

sería el siguiente:

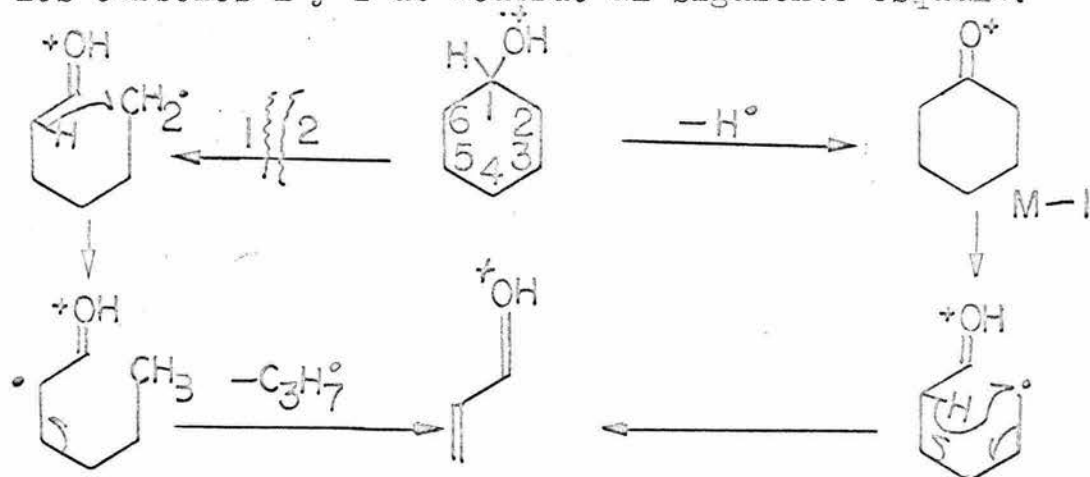


La deslocalización de electrones por resonancia, influye también sobre la velocidad de ruptura de un determinado enlace del ion en descomposición; incluso aunque no varíe la estabilidad del ion producto. (3,4) Varios compuestos de benzóilos sustituidos en meta y para, muestran espectacularmente este detalle, como las acetofenonas, benzofenonas, ácidos benzoicos y benzoatos de metilo.

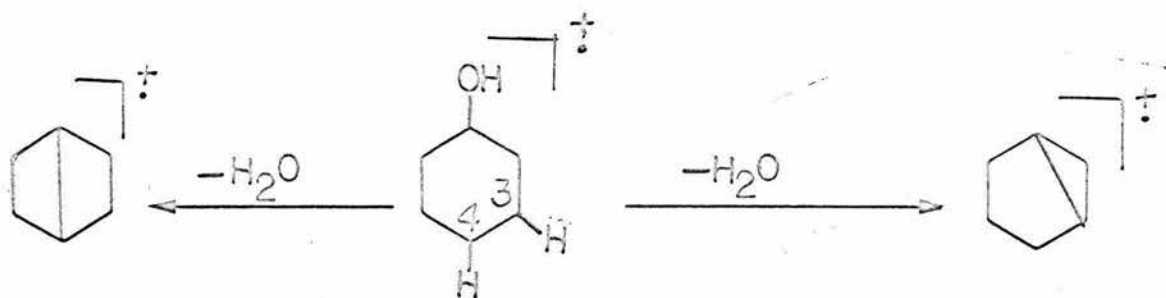


El estudio de los espectros obtenidos, que discutiremos posteriormente en el presente trabajo, se limitará fundamentalmente a los fragmentos más abundantes. Aquellos picos de poca abundancia considerados sin relación con la solución del espectro serán omitidos en la discusión (esto incluye indudablemente los picos de abundancia inferior al

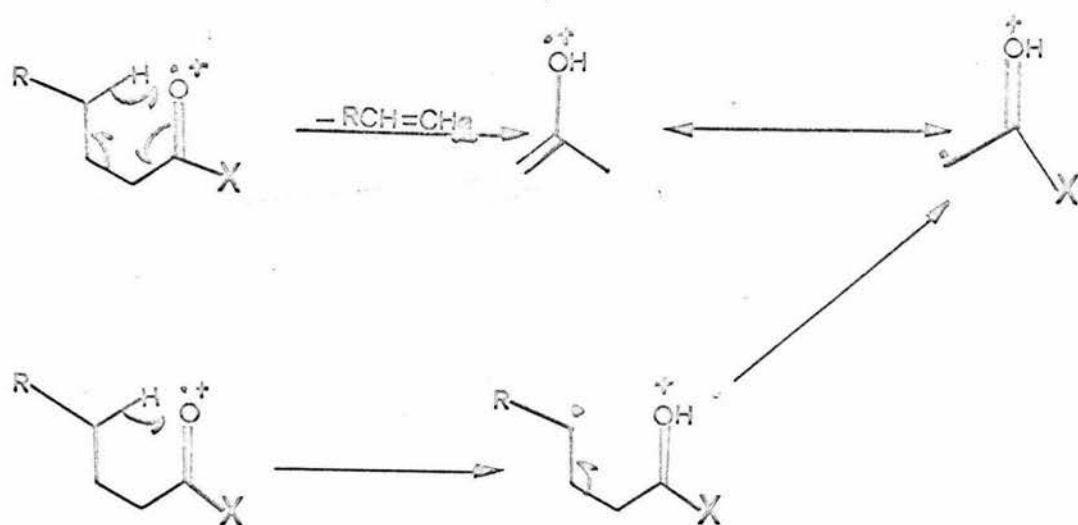
1 % con respecto al pico más importante). Como el anillo del ciclohexano es el esqueleto fundamental de todos los compuestos que discutiremos, se vé la conveniencia de mencionar a grandes rasgos la fragmentación típica del anillo en un compuesto sustituido (ciclohexanol); esto con el objeto de observar las rupturas 1:2 ó 1:6 en relación al sustituyente. En este caso nos limitaremos a la ruptura 1:2; donde observamos el rompimiento alfa en relación al sustituyente entre los carbonos 1 y 2 de acuerdo al siguiente esquema:



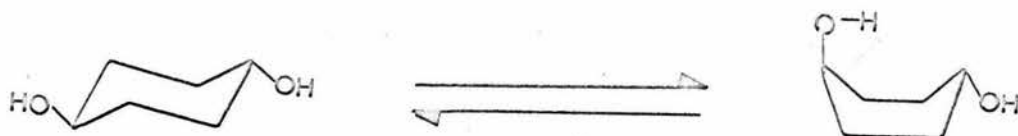
Se verifica también una fragmentación donde envuelve la pérdida de una molécula de agua (M-18); contribuyendo para esto los átomos de hidrógenos de las posiciones 3,5 ó 5 del ciclohexano del siguiente modo: (5)



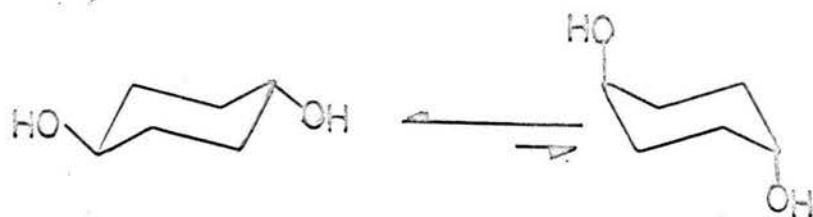
En el caso de los ésteres en general, son clásicas las rupturas alfa al carbonilo y alfa con respecto al oxígeno que liga al resto de la molécula. También es muy común explicar en los ésteres, una serie de fragmentos prominentes a través del Reordenamiento de MacLafferty.<sup>(6)</sup> El siguiente mecanismo trata de explicarnos este reordenamiento.



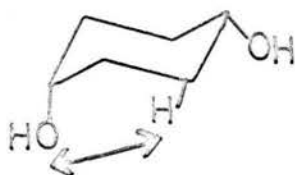
Es importante, para el análisis posterior de los isómeros que estudiaremos, tener en cuenta las conformaciones de "silla" y de "bote" interconvertibles una en la otra: en el 1,4-ciclohexanodiol cis y trans y los demás derivados del mismo.



Debido a la repulsión que existe entre los átomos de hidrógenos del grupo OH en la conformación de "bote" II, provocando una interacción no ligada y trayendo como consecuencia una pronunciada inestabilidad. El compuesto preferentemente existe en la conformación de "silla en el siguiente equilibrio:



En el caso del isómero cis del 1,4-ciclohexanodiol, presenta una interacción 1,3 en la conformación de "silla".



Por esta razón es posible también su existencia en la conformación de "bote", cuando los 2 sustituyentes estén en una posición opuesta uno del otro, ambos ecuatoriales.





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

PREPARACION DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL CIS Y TRANS.- 100 g. de hidroquinona (0.91 moles) se disolvieron en 130 ml. de etanol, se adicionaron 8 g. de pd-c a 10 % y se hidrógenó a 1500 lbs. de presión a 150°, hasta que el producto no consumió mas hidrógeno, aproximadamente 36 hs. La solución resultante se filtró para eliminar el catalizador y el filtrado se evaporó a sequedad. El residuo 100 g. fue un sólido que funde en un rango de 93-100°, que corresponde a la mezcla del 1,4-ciclohexanodiol cis-trans.<sup>(7 y 8)</sup> El rendimiento de la reacción fue de 94 %.

PREPARACION DEL DITERTRITILICO CIS-TRANS DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL.- 29 g. (0.25 moles ) de la mezcla anterior (1,4-ciclohexanodiol cis y trans), se disolvieron en 200 ml. de --

NOTA.- Los p.f. se determinaron en un aparato de Fischer y no fueron corregidos. Los espectros de absorción en I.R. fueron determinados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 10337. Los espectros de RMN, se determinaron en un espectrómetro analítico; Varian A-60, utilizando CDCl<sub>3</sub> como disolvente a menos que se indique otra cosa y TMS como referencia interna. El desplazamiento químico está expresado en ppm utilizando el parámetro  $\delta$ . Las cromatografías se efectuaron en placas delgadas usando como absorbentes sílice GF-254 Merck, yodo como revelador. Los espectros de masas se realizaron en un espectrofotómetro de masas de doble foco Hitachi-Perkin modelo Rmv. 6 D. a un voltaje de ionización de 50 eV. La temperatura en la cámara de ionización fue de 135°.

piridina anh. recientemente destilada sobre NaOH. Se adicionaron poco a poco 139 g. de cloruro de tritilo y se calentó a reflujo durante 8 hs. Concluido el tiempo de reacción, se enfrió y filtró. El sólido obtenido se lavó con agua varias veces para eliminar la piridina y el clorhidrato de piridina hasta que no quedaron vestigios de los mismos. El sólido se disolvió parcialmente en etanol frío, se filtró y pulverizó. Nuevamente fue disuelto en etanol caliente, esta vez, a fin de eliminar los residuos de trifenilcarbinol que se formó junto con la mezcla de los éteres tritílicos cis y trans (los éteres tritílicos son muy poco solubles en etanol caliente). De las aguas madres y del alcohol caliente, se extrajeron 4 g. más del producto (mezcla de diéteres tritílicos). El total obtenido fue de 118 g. 78 % de rendimiento y funde en el rango de 210-232°.

SEPARACION DEL TRANS DIETER TRITILICO (I)..- Los 118 g. obtenidos en el experimento anterior (mezcla de diéteres tritílicos cis y trans), fueron recristalizados de benceno para obtener el diéter trans tritílico. El producto pesó 57 g. 39 % de rendimiento y funde a 252°. El rendimiento total de la mezcla fue del 39 %<sup>(9)</sup>. I.R. 1a, RMN 1b y E.M. 1c.

I.R.- 3030 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  (aromáticos); 2959 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  (C-H); 1950  $\text{cm}^{-1}$  (C=C); 1700  $\text{cm}^{-1}$  (monosustitución) 1500  $\text{cm}^{-1}$  (C-H); 1060  $\text{cm}^{-1}$  (C-O); 1150, 1180 y 1210  $\text{cm}^{-1}$  (Ar-O-C) 680 y 710  $\text{cm}^{-1}$  (monosustitución en el anillo aromático).

R.M.N.- 1.3 ppm una señal compleja que integra para 8

protones ( $-\text{CH}_2-$ ) ; 3.2 ppm un multiplete ( 2 protones de la base del éter); 7.0 ppm una señal compleja y múltiple correspondiente a los protones aromáticos.

SEPARACION DEL CIS DIÉTER TRITÍLICO (II)..- Del residuo anterior, se obtuvieron por recristalización 21 g. del isómero cis en ciclohexano. Evaporado el ciclohexano el compuesto puro tuvo un rendimiento de 14 % en relación con la mezcla y un p.f. de  $243^{\circ}$ . I.R. 2a, R.M.N. 2b y E.M. 2c.

I.R..-  $3030$  y  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (aromático);  $2900$  y  $2840 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ );  $1500$  y  $1410 \text{ cm}^{-1}$  (C-H) ;  $1020$  y  $1050 \text{ cm}^{-1}$  (C-O) ;  $1210 \text{ cm}^{-1}$  (C-O-C).-

R.M.N..- Una señal compleja de los protones del ciclohexano en 1.0 ppm.; 3.3. ppm una señal compleja que corresponde a los protones de la base del éter; 7.3 ppm un multiplete de los protones aromáticos.

PREPARACION DEL CIS 1,4-CICLOHEXANODIOL (III)..- 15 g. del diéter tritílico correspondiente (0.025 moles), se suspendieron en 45 ml. de acetona y 9 ml. de HCl concentrado, se agitó hasta completa disolución y se dejó a temp. amb. durante 7 h. La acetona se evaporó al 50 % aproximadamente de su volumen a través de una corriente de aire. A la solución concentrada se le adicionó óxido de plata recientemente precipitado hasta que la reacción quedó ligeramente ácida al tornasol. El cloruro de plata que precipitó, se filtró y la sol. se volvió a concentrar hasta que poco a

poco floccularon pequeñas cantidades de AgCl que nuevamente fueron filtradas; con la solución resultante se siguió el proceso de concentración hasta que se obtuvo un líquido viscoso que parece jarabe y cristaliza con el enfriamiento. El rendimiento del diol recristalizado de acetona fue de 73 % con un p.f. de  $109^{\circ}$  y un peso de 2.0 g.<sup>(9)</sup> I.R. 3a, RMN 3b y E.M. 3c.

I.R.-  $3300\text{ cm}^{-1}$  (OH);  $2940\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ); 1500, 1480 y  $1380\text{ cm}^{-1}$  (C-H); 1290 y  $1255\text{ cm}^{-1}$  (C-O).-

R.M.N.- 1.5 ppm una señal múltiple que integra para 8 protones del ciclohexano ( $-\text{CH}_2-$ ); 2.5 ppm una señal compleja de los protones de la base del alcohol y en 4.4 ppm un multiplete de los OH intercambiables con  $\text{D}_2\text{O}$ .

PREPARACION DEL TRANS 1,4-CICLOHEXANODIOL (IV).- 15 g. (0.025 moles) del trans diéter tritílico fueron mezclados con 60 ml. de acetona y 12 ml. de HCl concentrado y se dejó en reposo a temp. amb. 16 h. Al cabo de este tiempo la conversión al diol fue completa y el trans 1,4-ciclohexanodiol obtenido fue de 1.8 g. con un rendimiento de 66 % y un p.f. de  $143^{\circ}$ . I.R. 4a; R.M.N.; 4b y E.M. 4c.

I.R.-  $3250\text{ cm}^{-1}$  (OH);  $2950$  y  $2920\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ); 1450, 1380, 1350 y  $1310\text{ cm}^{-1}$  (C-H); 1290, 1080 y  $1040\text{ cm}^{-1}$  (C-O);  $1000\text{ cm}^{-1}$  (C-C).

R.M.N.- 1.1 a 1.8 ppm 2 multipletes complejos que correspon

den a los protones del ciclohexano ( $-\text{CH}_2-$ ); 3.3 ppm una señal compleja (protones de la base del alcohol); 4.3 ppm un doblete que corresponde a los OH.

PREPARACION DEL TRANS DIFORMIATO DEL 1,4-CICLOHEXANO-DIOL (V).— 0.5 g. (0.0043 moles) del trans 1,4-ciclohexanodiol fueron adicionados de 6.03 g. (0.12 moles) de ácido fórmico y se dejó a temp. amb. 72 h. Al finalizar el periodo de reacción, el agua se eliminó a través de una destilación azeotrópica hasta que sólo quedó benceno. Al residuo se le evaporó el resto de benceno y el sólido que quedó fue recristalizado de AcOET. El producto obtenido pesó 0.518 g. con un rendimiento de 70 % y un p.f. de  $74^{\circ}$  (7 y 10) I.R. 5a, RMN 5b y E.M. 5c.

I.R.—  $2950$  y  $2930 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ );  $1730 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ );  $1470$ ,  $1400$  y  $1380 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{H}$ );  $1180 \text{ cm}^{-1}$  (éster);  $1020$  y  $960 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{C}$ ).

R.M.N.— 2.0 ppm un multiplete de los protones del ciclohexano ( $-\text{CH}_2-$ ); 5.0 ppm un multiplete de los protones de la base del éster, 8.2 ppm una señal múltiple que corresponde a los protones del diformiato ( $\text{R}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}$ ).

PREPARACION DEL CIS DIFORMIATO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL (VI).— Se preparó de manera similar, en las mismas cantidades que el compuesto trans. Se obtuvieron 0.444 g. del producto recristalizado de metanol y cromatografiado en placa eluyendo con una mezcla hexano-AcOET (6:1), con un rendimiento

to de 47.2 %. I.R. 6a, RMN 6b y E.M. 6c.

I.R.- 2950 y 2890  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ); 1740  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1740 y 1400  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{H}$ ); 1175  $\text{cm}^{-1}$  (acetato); 1040 y 1020  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}$ ); 920 y 910  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{C}$ ).

R.M.N.- 1.8 ppm un multiplete que integra para 8 protones del ciclohexano ( $-\text{CH}_2-$ ); 4.9 ppm un multiplete que corresponden a los hidrógenos de la base del diformiato. 8.0 ppm un singulete de los 2 protones del diformiato ( $\text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{H}$ )-  
0

PREPARACION DE LA MEZCLA CIS-TRANS DIACETATO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL .- 25 g. (0.215 moles) de la mezcla cis y trans 1,4-ciclohexanodiol fueron adicionados de 14 g. de  $\text{AcONa}$  finamente pulverizado, se agregaron 75 ml. de  $\text{Ac}_2\text{O}$  (81 g. 0.79 moles), se homogenizó y calentó a reflujo durante 4 h. Al finalizar el período de reacción, la solución tibia se agitó y se adicionó 350 ml. de una mezcla agua-hielo, se agitó hasta que todo el exceso de  $\text{Ac}_2\text{O}$  fue totalmente hidrolizado. Los cristales obtenidos fueron filtrados y lavados con agua. Se recrystalizaron de etanol absoluto y el producto pesó 36 g. con un rendimiento de 83 % y un p.f. de 97-99° (7; 11-12)

SEPARACION DEL TRANS DIACETATO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL (VII).- El residuo anterior (36 g. de la mezcla cis y trans diacetato), una vez liberado de  $\text{Ac}_2\text{O}$  y del disolvente, se

redisolvió en acetona caliente y la sol. se concentró con lo que empezó a cristalizar el trans diacetato del 1,4-ciclohexanodiol. La solución se dejó enfriar a temp. amb., se filtró y el sólido se lavó con una pequeña cantidad de acetona enfriada en hielo seco. El diacetato obtenido se recristalizó de acetona y se obtuvo 15.3 g. de un producto blanco de p.f.  $102^{\circ}$  con un rendimiento de la mezcla de 35 %. Las soluciones de acetona que constituyen los filtrados, fueron reunidas en un matríz y evaporadas a sequedad. El aceite que quedó se disolvió en 10 ml. de benceno y se fue agregando gota a gota éter de petróleo hasta que se obtuvieron más cristales. La mezcla fue nuevamente enfriada con lo que cristalizó el resto de trans diacetato que todavía permanecía en el aceite residual y se filtró. El sólido se lavó con 8 ml. de éter de petróleo y se juntó con el filtrado principal. En su conjunto todo el sólido de la reacción fue recristalizado de acetona, hasta que se obtuvo un producto de p.f.  $102^{\circ}$  que corresponde al trans diacetato del 1,4-ciclohexanodiol<sup>(7, 11-12)</sup> I.R. 7a, RMN 7b y E.M. 7c.

I.R.- 2950 y 2930  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ); 1730  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1460, 1450 y 1380  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{H}$ ); 1250 (éster); 1050  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}$ ); 960, y 910  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{C}$ ).

R.M.N.- 1.7 ppm una señal múltiple ( $-\text{CH}_2-$ ); 2.0 ppm un singulete que integra para 6 protones ( $2\text{CH}_3$ ); 4.7 ppm una señal múltiple (protones de la base del éster).



SEPARACION DEL CIS DIACETATO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL

(VIII).— El diacetato cis disuelto en la mezcla benceno-éter de petróleo, se destila a presión reducida recogiendo la fracción que destila en el rango de 125-135° a 15 mm de presión. Esta fracción se redestiló y se colectó la fracción que destila a 110°/ 10 mm. El aceite blanco obtenido cristalizó lentamente. Los cristales obtenidos pesaron 14 g. 33.8 % de rendimiento<sup>(7, 11-12)</sup> y presentan un p.f. de 33-34° que corresponde al cis diacetato del 1,4-ciclohexanodiol. I.R. 8a, RMN 8b y E.M. 8c.

I.R.— 2950  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ); 2850  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ); 1750  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1380 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{H}$ ); 2140  $\text{cm}^{-1}$  (éster); 1153 y 1120  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}$ ); 960  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{C}$ ).

R.M.N.— 1.8 ppm una señal compleja ( $-\text{CH}_2-$ ); 2.1 ppm un singulete que integra para 6 protones ( $2\text{CH}_3$ ); 4.8 ppm una señal compleja (protones de la base del diacetato).

PREPARACION DEL TRANS DIBENZOATO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL

(IX).— 0.5 g. (0.0043 moles) del trans 1,4-ciclohexanodiol se disolvieron en 5 ml. de piridina anh. se enfrió con hielo seco a menos 10° y se añadió gota a gota 1.5 g. de cloruro de benzoílo (1.06 moles) en 60 min. aproximadamente. Al finalizar el periodo de reacción, la mezcla se vertió sobre agua-hielo y el producto se extrajo con  $\text{CCl}_3$ . El extracto clorofórmico se lavó con agua hasta eliminar todo vestigio de piridina y se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anh.; se evaporó a sequedad a presión reducida y el resi



duo se cristalizó de AcOEt. Se obtuvo un producto blanco de p.f.  $154^{\circ}$ , 0.850 g. y un rendimiento de 66 %<sup>(7, 11-14)</sup> I.R. 9a, RMN 9b y E.M. 9c.

I.R. 3030 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  (aromático); 2950 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ); 1780  $\text{cm}^{-1}$  (C=C); 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1500, 1480 y 1380  $\text{cm}^{-1}$  (C-H); 1285  $\text{cm}^{-1}$  (éster); 1180 y 1210  $\text{cm}^{-1}$  (C-O); 1030  $\text{cm}^{-1}$  (C-C); 1300  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C); 710  $\text{cm}^{-1}$  (monosustitución).

R.M.N.- 2.1 ppm multiplete ( $-\text{CH}_2-$ ); 5.2 ppm una señal múltiple (protones de la base del dibenzoato); 7.1 y 8.1 ppm 2 multipletes que corresponden a los protones aromáticos.

PREPARACION DEL CIS DIBENZOATO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL

(X).- Se trataron 0.5 g. (0.0043 moles) del cis 1,4-ciclohexanodiol de la misma forma que el isómero trans en el experimento anterior y se obtuvo un producto blanco de p.f.  $87^{\circ}$  con un peso de 0.93 g. y rendimiento de 72 %<sup>(7; 11-14)</sup> I.R. 10a, RMN 10b y E.M. 10c.

I.R.- 3030 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  (aromático); 2950 y 2900  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ); 1730  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1500, 1450 y 1380  $\text{cm}^{-1}$  (C-H); 1280  $\text{cm}^{-1}$  (éster); 1240  $\text{cm}^{-1}$  (C-O); 1170 y 1140  $\text{cm}^{-1}$  (C-C); 720  $\text{cm}^{-1}$  (monosustitución).

R.M.N.- 1.9 ppm multiplete ( $-\text{CH}_2-$ ); 5.1 ppm (hidrógenos de la base del benzoato); 7.4 y 8.0 ppm (2 multipletes correspondientes a los protones aromáticos).-

PREPARACION DEL TRANS DITOSILATO DEL 1,4-CICLOHEXANO DIOL (XI).- 0.5 g. (0.0043 moles) del trans 1,4-ciclohexanodiol, se disolvieron en 4 ml. de piridina anh. y se enfrió a 0°C. A la mezcla resultante se adicionaron poco a poco 2 g. (0.0010 moles) de cloruro de p-toluensulfonilo, se dejó enfriar a temp. amb. durante 24 h. con regular agitación, la solución que al comienzo es de una coloración amarilla, pasa al transcurrir el tiempo a naranja intensa, para posteriormente cambiar a una coloración rosada clara con formación de un precipitado. Al finalizar el período de reacción, se vertió sobre una mezcla agua-hielo y el producto se extrajo con  $\text{HCCl}_3$ . El extracto clorofórmico, fue lavado con agua, hasta que desapareció todo vestigio de piridina. Se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anh. y se evaporó a sequedad a presión reducida. El residuo se recristalizó de benceno y se obtuvo un producto que fundió con descomposición en el rango de 145-149°. El peso fue de 0.9 g. con un rendimiento de 49 %<sup>(7, 11-14)</sup> I.R. 11a, RMN 11b y E.M. 11c.-

I.R.- 3030 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  (aromático); 2980  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ); 1500, 1450 y 1380  $\text{cm}^{-1}$  (C-H); 1210, 1170 y 1110  $\text{cm}^{-1}$  (tosilato); 1090  $\text{cm}^{-1}$  (S=O); 830, 810 y 710  $\text{cm}^{-1}$  (S-O); 1210  $\text{cm}^{-1}$  (O=S=O); 910 y 880  $\text{cm}^{-1}$  (disustitución del tosilato en el anillo aromático); 690 (sustitución aromática).-

R.M.N.- 1.7 ppm señal múltiple ( $-\text{CH}_2-$ ); 2.5 ppm un singulete que integra para 6 protones ( $-2\text{CH}_3$ ); 4.8 ppm señal compleja correspondiente a los 2 protones de la base del tosilato. 7.3-7.5 y 7.7-7.9 ppm (protones aromáticos).

PREPARACION DEL CIS DITOSILATO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL (XII)..- 0.5 g. (0.0043 moles) del cis 1,4-ciclohexanodiol, fueron tratados de la misma forma que el isómero trans en el experimento anterior y se obtuvo 1.0 g. del producto con un p.f. de  $98^{\circ}$  y un rendimiento de 54 %<sup>(7; 11-14)</sup> I.R. 12a, RMN 12b y E.M. 12c.

I.R..- 3030 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  (aromático); 2950  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ -Ar); 1500, 1450 y 1380  $\text{cm}^{-1}$  (C-H); 1180  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ); 1090 y 910  $\text{cm}^{-1}$  (sustitución en el anillo por el tosilato); 880 y 710  $\text{cm}^{-1}$  (S-O); 1090  $\text{cm}^{-1}$  (S=O).

R.M.N..- 1.6 ppm una señal compleja de los protones del ciclohexano ( $-\text{CH}_2-$ ); 2.4 ppm un singulete ( $2\text{CH}_3$ -tosil); 4.7 ppm señal compleja (protones de la base del tosilato); 7.2 a 7.4 y 7.6 a 7.9 ppm 2 multipletes intensos (protones aromáticos).

PREPARACION DEL DIFALATO TRANS DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL (XIII)..- 1.0 g. (0.086 moles) del trans 1,4-ciclohexanodiol, se disolvió en 7 ml. de piridina anh. y a la mezcla se le a dicionaron 4 g. de anhídrido ftálico. La mezcla se calentó a reflujo 2 h. Se dejó enfriar y se vertió sobre una sol. de HCl al 15 % enfriada en hielo. El producto formado fue extraído con éter etílico y la sol. eterea se lavó con agua hasta que presentó un pH neutro, se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anh. filtró y evaporó a sequedad a presión reducida. El residuo obtenido se disolvió en benceno y se concentró al 50 % de su volumen aproximadamente. Se agregaron algunas gotas de hexano para a

yudar a la cristalización en hielo seco. Los cristales obtenidos fueron lavados con una mezcla de hexano-benceno (1:1), presentaron un p.f. de 184-185° un peso de 1.89 g. y un rendimiento de 52 %<sup>(13-16)</sup> I.R. 13a, RMN 13b y E.M. 13c.-

I.R.- 3030 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  (aromático); 2950  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ); 1740  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1500, 1480 y 1380  $\text{cm}^{-1}$  (C-H); 1280  $\text{cm}^{-1}$  (éster); 1130 y 1110  $\text{cm}^{-1}$  (C-O); 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-COOH); 1040 y 1010  $\text{cm}^{-1}$  (C-C); 770 y 740  $\text{cm}^{-1}$  (sustitución orto del anillo) 920 (sustitución aromática); 1130, 1110, 1070 y 1040  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C).

R.M.N.- 1.8 ppm un multiplete de los 8 protones del ciclohexano ( $-\text{CH}_2-$ ); 5.0 ppm una señal compleja (protones de la base del éster); 7.5 ppm un multiplete (protones aromáticos); 10 ppm una señal que integra para 2 protones (hidrógenos de los -COOH, intercambiables con  $\text{D}_2\text{O}$ ).

PREPARACION DEL DIFALATO CIS DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL (IVX).- 1.0 g. (0.0086 moles) del cis 1,4-ciclohexanodiol fue tratado de la misma forma que el isómero anterior, en las mismas condiciones de reacción. El producto fue cristalizado de acetato de etilo, pesó 2.0 g. y un rendimiento de 15.5 % con un p.f. de 222°<sup>(13-16)</sup> I.R. 14a, RMN 14b y E.M. 14c.

I.R.- 3030 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  (aromático); 2950 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ); 1750 y 1730  $\text{cm}^{-1}$  (2 C=O); 1350 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  (C-O); 1260  $\text{cm}^{-1}$  (éster); 960  $\text{cm}^{-1}$  (sustitución orto); 850 (C-C).

R.M.N.- 1.9 ppm un multiplete de los 8 protones del ciclohexano ( $-\text{CH}_2-$ ); 4.9 ppm una señal compleja de los protones de la base del diftalato, 7.4 y 7.8 ppm multipletes de los hidrógenos aromáticos; 10. ppm un doblete que integra para 2 protones (hidrógenos de los  $\text{COOH}$ , intercambiables con  $\text{D}_2\text{O}$ ).

PREPARACION DEL DIURETANO TRANS DEL 1,4-CICLOHEXANO-DIOL (XV).- A 1 g. (0.0086 moles) del trans 1,4-ciclohexanodiol se le adicionaron 3 ml. de isocianato de fenilo (2.62 g; 0.0022 moles), siendo la reacción espontánea, cristalizó por enfriamiento en baño de hielo. Se filtró y el sólido fue purificado disolviendolo en éter de petróleo a aproximadamente 5 ml. Se obtuvo un producto de p.f. 262 con un peso de 1.59 g. y 52 % de rendimiento.<sup>(17-20)</sup> I.R. 15a; RMN 15b y E.M 15c.

I.R.-  $3340\text{ cm}^{-1}$  (N-H);  $1580\text{ cm}^{-1}$  (N-H);  $3030$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  (aromático);  $2950$  y  $2900\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ );  $1500$ ,  $1450$  y  $1380\text{ cm}^{-1}$  (C-H);  $1710\text{ cm}^{-1}$  (C=O);  $1240\text{ cm}^{-1}$  (éster);  $1060\text{ cm}^{-1}$  (C-N);  $690\text{ cm}^{-1}$  (monosustitución en el anillo aromático);  $760$  y  $740\text{ cm}^{-1}$  (C-C).

R.M.N.- 2.5 ppm un multiplete ( $-\text{CH}_2-$ ); 3.4 ppm un singulete (N-H); 4.8 ppm una señal compleja (protones de la base del diuretano); 7.4 ppm un multiplete de los protones aromáticos.

PREPARACIÓN DEL CIS DIURETANO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL (XVI).— 1 g. (0.0086 moles) del cis 1,4-ciclohexanodiol, se trató de la misma forma que el isómero trans con isocianato de fenilo en las mismas condiciones. Se obtuvo 2.04 g. del producto con un p.f. de 187-188° y un rendimiento de 67 %. I.R. 16a, RMN 16b y E.M. 16c.

I.R.— 3340 y 1580  $\text{cm}^{-1}$  (N-H); 3030 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  (aromático); 1705  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 2950 y 2900  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ); 1500, 1450 y 1380  $\text{cm}^{-1}$  (C-H); 1240  $\text{cm}^{-1}$  (éster); 1060  $\text{cm}^{-1}$  (C-N); 920  $\text{cm}^{-1}$  (monosustitución); 770, 760, 747 y 690  $\text{cm}^{-1}$  (C-C).

R.M.N.— 1.8 ppm un multiplete que integra para 8 hidrógenos del ciclohexano ( $-\text{CH}_2-$ ); 3.2 ppm singulete (N-H); 7.6 ppm 1 multiplete de los protones aromáticos; 4.6 ppm protones de la base del diuretano.—

P A R T E   E S P E C T R O S C O P I C A .

Dada la gran importancia en la elucidación de estructuras químicas, las diferencias espectroscópicas, se vio la conveniencia de mencionar las más importantes en I.R. y RMN de los isómeros cis y trans derivados del 1,4-ciclohexanodiol, sin entrar en la discusión sobre el origen de las mismas.

TRANS 1,4-CICLOHEXANODIOL.

I.R.- 950, 1000 y 1075  $\text{cm}^{-1}$

R.M.N.- 1.3 ppm ( $-\text{CH}_2-$ ); 3.2 ppm (protón de la base del alcohol); 4.3 ppm (OH).

CIS 1,4-CICLOHEXANODIOL.

I.R.- 1115, 1138, 970, 825 y 725  $\text{cm}^{-1}$

R.M.N.- 1.5 ppm ( $-\text{CH}_2-$ ); 2.5 ppm (protón de la base del alcohol); 3.9 ppm (OH).

TRANS DIETER TRITILICO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL

I.R.- 1380, 1020, 960, 940 y 1120  $\text{cm}^{-1}$

R.M.N.- 1.1 ppm ( $-\text{CH}_2-$ ); 3.2 ppm (hidrógeno de la base del éter); 6.9-7.1 ppm (protones aromáticos).

CIS DIÉTER TERFENILICO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL.

I.R.- 1380, 1220, 1180, 1000, 940, 960 y 630  $\text{cm}^{-1}$

R.M.N.- 1.0 ppm ( $-\text{CH}_2-$ ); 3.4 ppm protón de la base del éter)  
7.3 ppm (protones aromáticos).

TRANS DIFORMIATO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL.

I.R.- 1730, 1400, 1450, 960, 910, 880 y 885  $\text{cm}^{-1}$

R.M.N.- 1.9 ppm ( $-\text{CH}_2-$ ); 5.1 ppm (protón de la base del di  
formiato); 8.2 ppm (hidrógenos del formiato).

CIS DIFORMIATO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL.

I.R.- 1740, 1400, 1380, 1020, 1040, 920 y 910  $\text{cm}^{-1}$

R.M.N.- 1.8-1.9 ppm ( $-\text{CH}_2-$ ); 5.0 ppm (protones de la base del  
diformiato); 8.0 ppm (hidrógenos del diformiato).

TRANS DIACETATO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL.

I.R.- 1735, 960 y 910  $\text{cm}^{-1}$

R.M.N.- 1.6 ppm ( $-\text{CH}_2-$ ); 2.0 ppm ( $-\text{CH}_3-$ ); 4.7 ppm (protones  
de la base del diacetato).



CIS DIACETATO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL.

I.R.- 1120, 1150, 960, 900 y 1750  $\text{cm}^{-1}$

R.M.N.- 2.8 ppm ( $-\text{CH}_2-$ ); 2.1 ppm ( $-\text{CH}_3-$ ); 4.8 ppm (protón de la base del diacetato).

TRANS DIBENZOATO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL.

I.R.- 1725, 1215, 1180, 1120, 930, 910, 890 y 1030  $\text{cm}^{-1}$

R.M.N.- 2.1 ppm ( $-\text{CH}_2-$ ); 5.2 ppm (protón de la base del dibenzoato); 7.5 y 8.0 ppm (protones aromáticos).

CIS DIBENZOATO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL.

I.R.- 1730, 1150, 1130, 1110, 930, 680 y 660  $\text{cm}^{-1}$

R.M.N.- 1.9 ppm ( $-\text{CH}_2-$ ); 5.1 ppm (hidrógenos de la base del dibenzoato); 7.4 y 8.0 ppm (protones aromáticos).

TRANS DIFITALATO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL.

I.R.- 1700, 1740  $\text{cm}^{-1}$  (2 carbonilos), 1110, 1070, 1040, 1010, 740, 680 y 700  $\text{cm}^{-1}$

R.M.N.- 1.9 ppm ( $-\text{CH}_2-$ ); 5.0 ppm (protón de la base del difitalato); 7.6 ppm (protones aromáticos); 10 ppm ( $-\text{COOH}$ ).

CIS DIFITALATO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL.

I.R.- 1710 y 1750  $\text{cm}^{-1}$  ( 2 carbonilos ); 1130, 1030, 930, 850, 750, 650 y 630  $\text{cm}^{-1}$

R.M.N.- 1.9 ppm ( $-\text{CH}_2-$ ); 4.9 ppm (hidrógenos de la base del diftalato); 7.3 y 7.4 ppm (protones aromáticos); 7.8 ppm ( protones aromáticos); 10. ppm (hidrógenos del (COOH)).

TRANS DITOSILATO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL.

I.R.- 1190, 1175, 910, 880, 690, 560 y 580  $\text{cm}^{-1}$

R.M.N.- 1.8 ppm ( $-\text{CH}_2-$ ); 2.4 ppm ( $\text{CH}_3-\text{Ar.}$ ); 4.6 ppm protones de la base del tosilato); 7.4 y 7.9 ppm (protones aromáticos).

CIS DITOSILATO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL.

I.R.- 1180, 1000, 1020, 1040, 940, 910, 880, 860, 560 y 579  $\text{cm}^{-1}$

R.M.N.- 1.7-1.8 ppm ( $-\text{CH}_2-$ ); 2.45 ppm ( $\text{CH}_3-\text{Ar.}$ ); 4.5 ppm (protones de la base del tosilato); 7.25 y 7.75 ppm ( protones aromáticos).

TRANS DIURETANO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL.

I.R.- 1650, 1060, 900 y 1705  $\text{cm}^{-1}$

R.M.N.- 2.55 ppm ( $-\text{CH}_2-$ ); 3.4 ppm (N-H); 4.7 ppm (protones de la base del diuretano); 7.4 ppm (protones aromáticos).

CIS DIURETANO DEL 1,4-CICLOHEXANODIOL.

I.R.- 1700, 1080, 1090, 1050, 950, 760, 770 y 740  $\text{cm}^{-1}$

R.M.N.- 1.8 ppm ( $-\text{CH}_2-$ ); 3.2 ppm (N-H); 4.6 ppm (protones de la base del diuretano); 7.1 y 6.9 ppm (protones aromáticos).

T A B L A    C O M P A R A T I V A .TRANS 1.4--CICLOHEXANODIOLCIS 1.4--CICLOHEXANODIOLm/e      Abundancia relativam/e      Abundancia relativa.

116	6.4
99	8.7
98	100.
97	12.2
83	21.0
80	7.8
79	6.2
77	4.3
70	10.8
69	11.4
59	6.6
58	16.3
57	16.6
56	1.9
55	8.7
54	6.3
43	3.9
42	1.0
41	1.7

116	6.4
99	1.6
98	25.9
97	15.2
83	26.3
80	40.4
79	27.2
77	12.0
70	25.0
69	29.0
59	23.3
58	100.
57	28.5
56	6.4
55	23.3
54	44.5
43	5.8
42	43.0
41	5.5

TRANS DIFORMIATO DEL  
1,4-CICLOHEXANODIOL.

m/e    Abundancia relativa

172	12.0
126	1.2
98	3.7
81	14.4
80	100.
79	54.2
78	10.3
77	11.1
70	1.0
57	1.2
54	5.1
55	8.3
41	1.4
39	2.3

CIS DIFORMIATO DEL  
1,4-CICLOHEXANODIOL.

m/e    Abundancia relativa

172	12.0
126	4.6
98	4.6
81	19.4
80	100
79	18.5
78	2.3
77	1.3
70	2.3
57	4.1
54	7.8
55	4.6
41	1.8
43	8.0

TRANS DIACETATO DEL  
1,4-CICLOHEXANODIOL

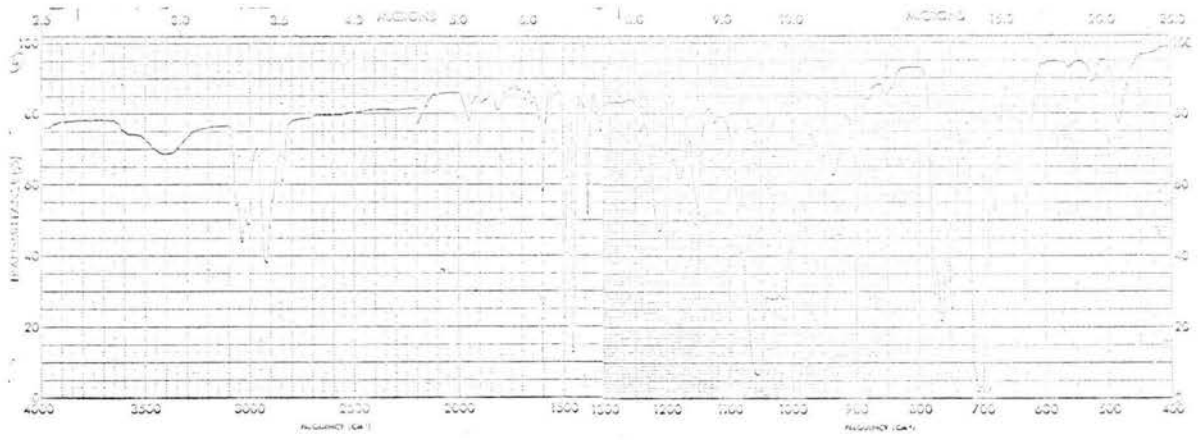
m/e      Abundancia relativa

200	7.0
158	3.9
140	3.7
99	2.7
98	9.3
97	2.0
83	2.6
81	7.4
80	100.
79	35.5
78	7.5
77	3.8
60	5.6

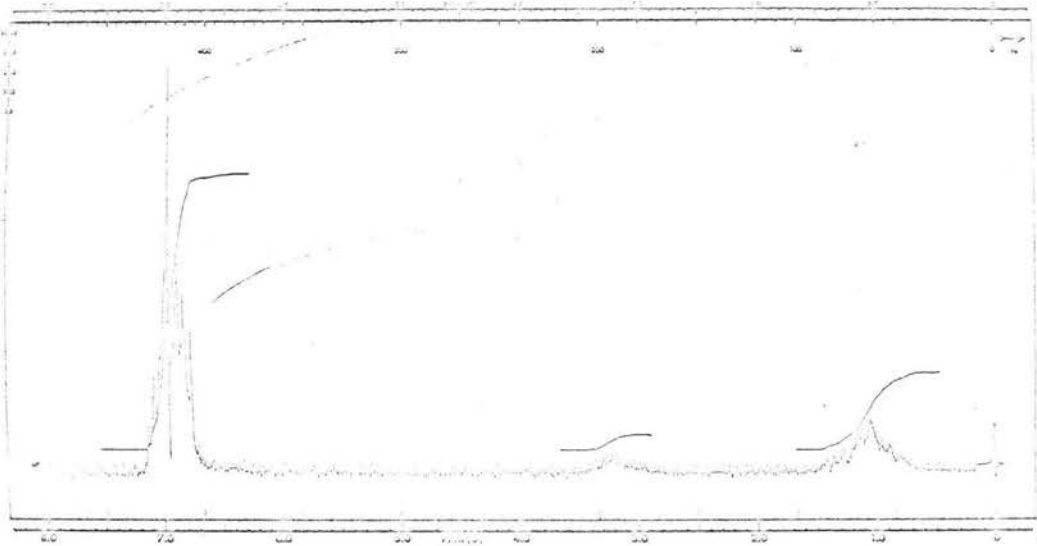
CIS DIACETATO DEL  
1,4-CICLOHEXANODIOL

m/e      Abundancia relativa

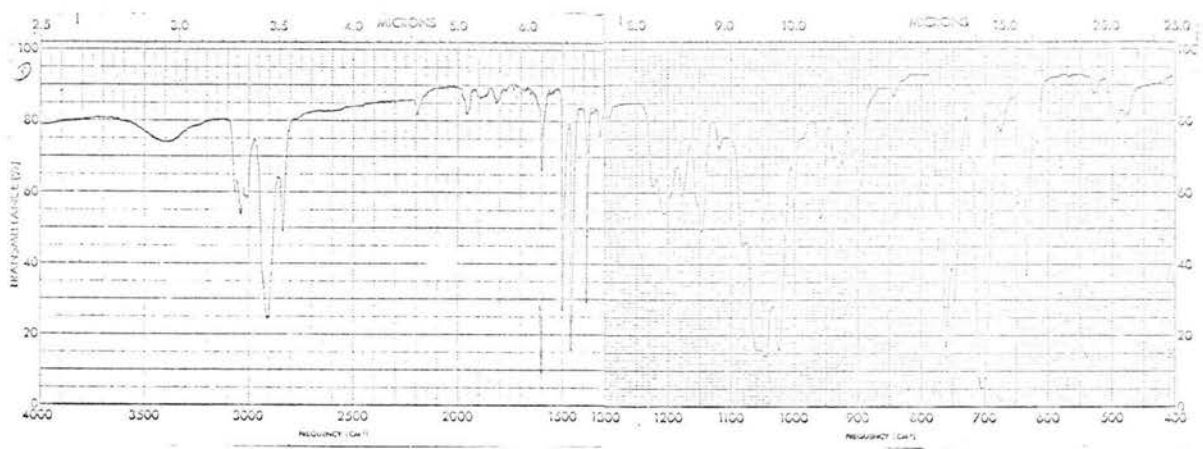
200	9.0
158	2.1
140	4.4
99	2.7
98	16.9
97	4.4
83	2.5
81	16.5
80	100.
79	13.7
78	0.9
77	2.7
60	0.2



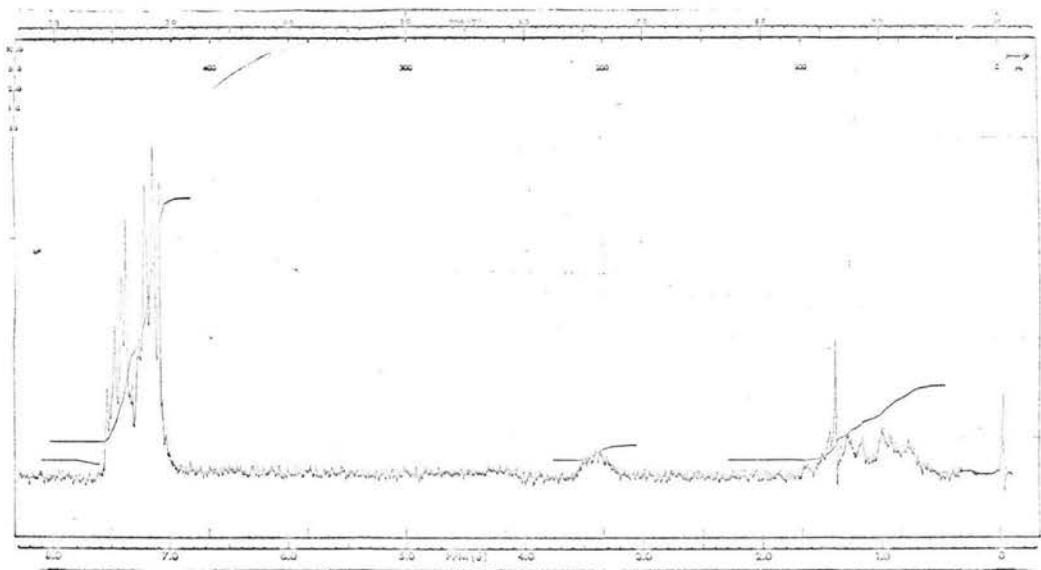
ESPECTRO - Ia.



ESPECTRO - Ib.

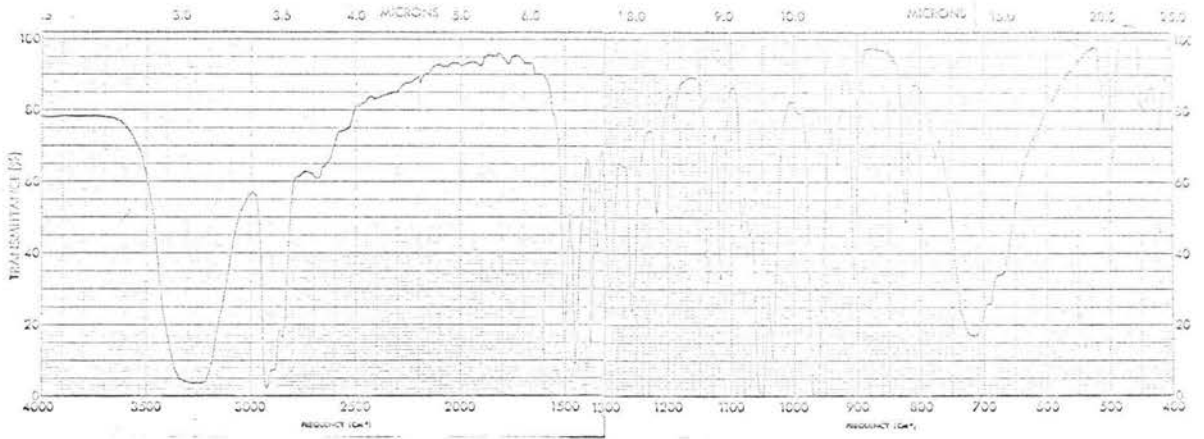


E S P E C T R O 2a.

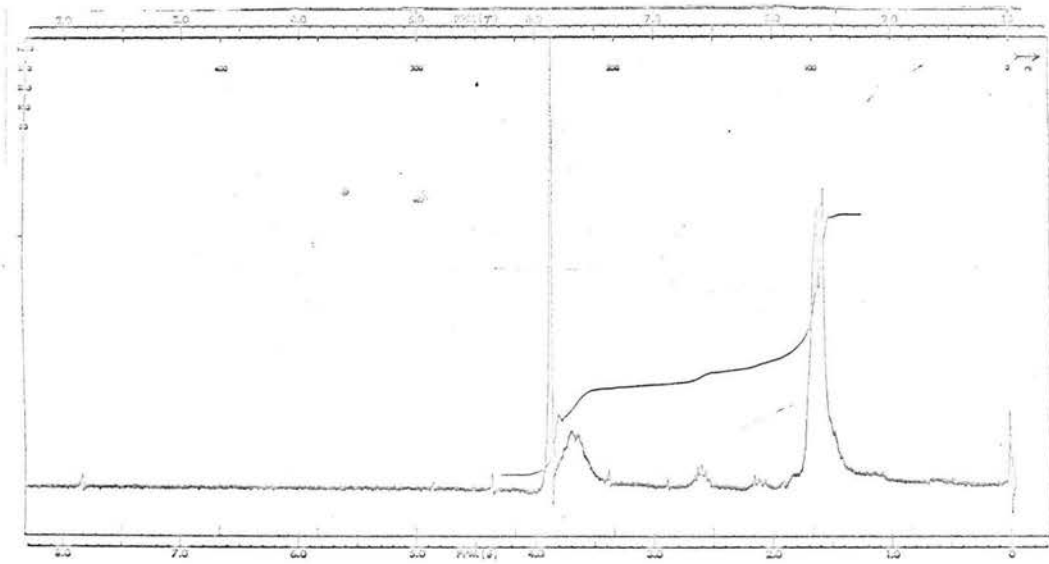


E S P E C T R O 2b.

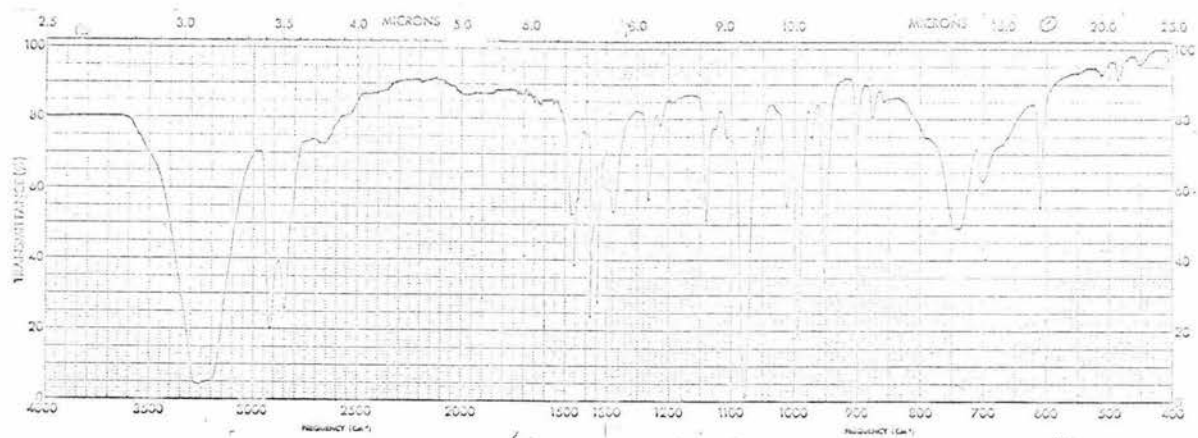




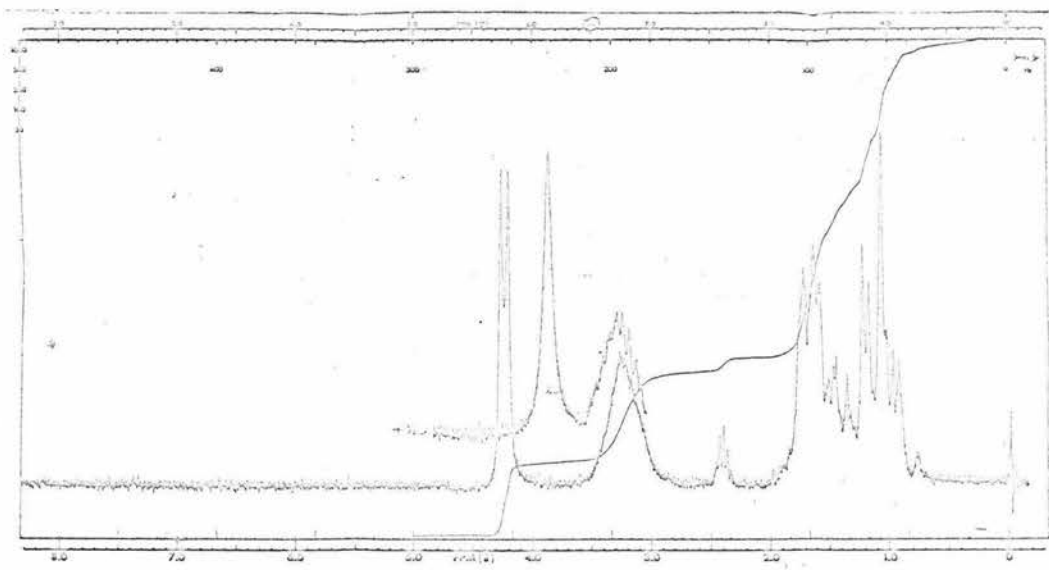
ESPECTRO 3a.



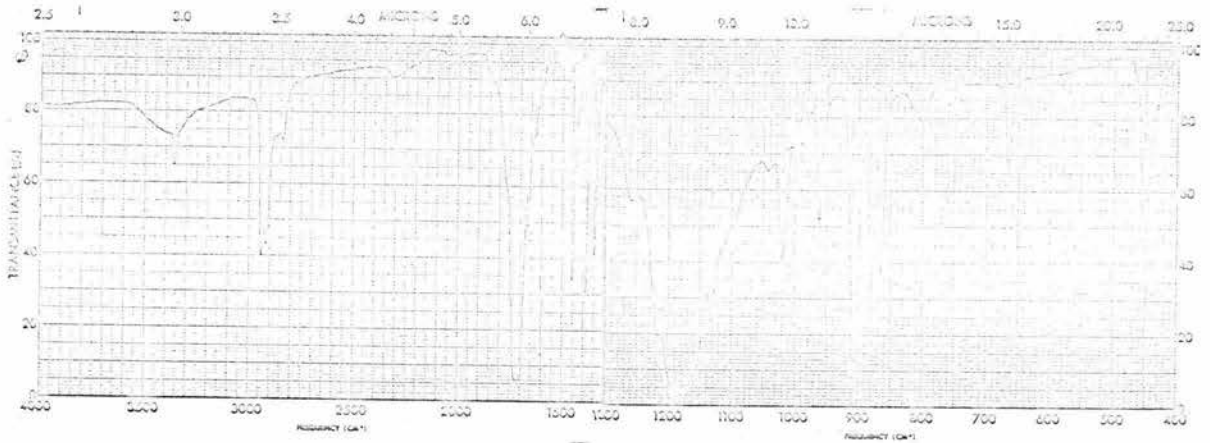
ESPECTRO 3b.



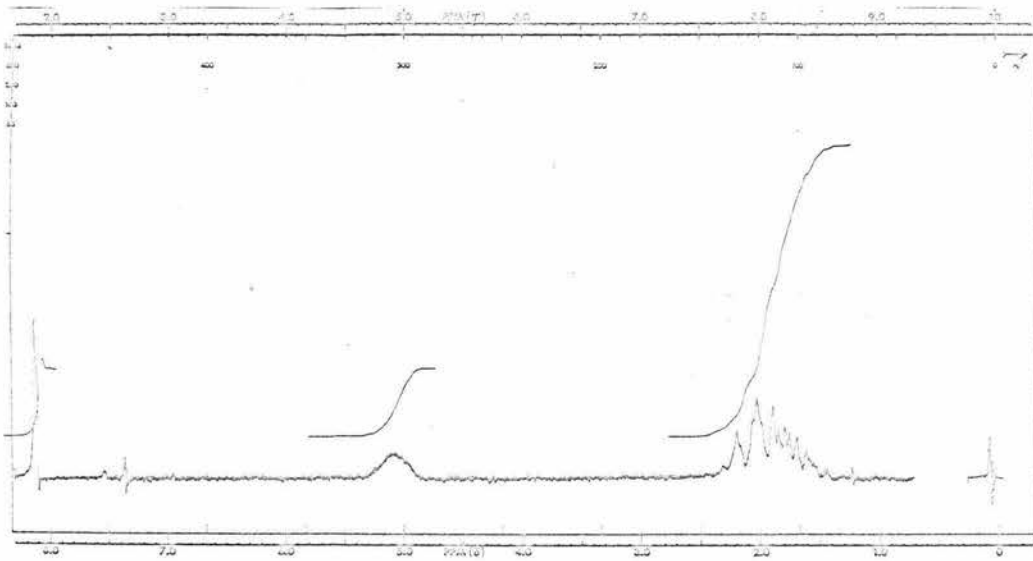
ESPECTRO 4a.



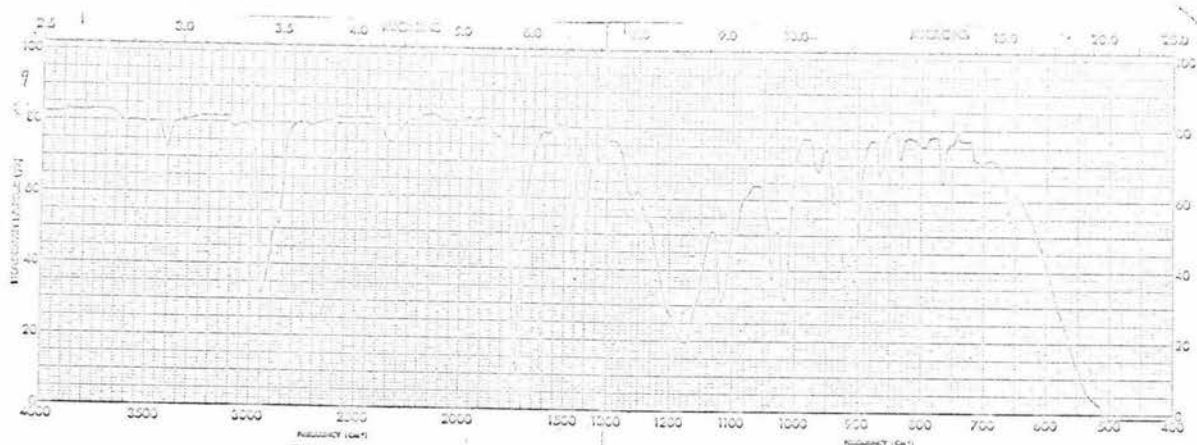
ESPECTRO 4b.



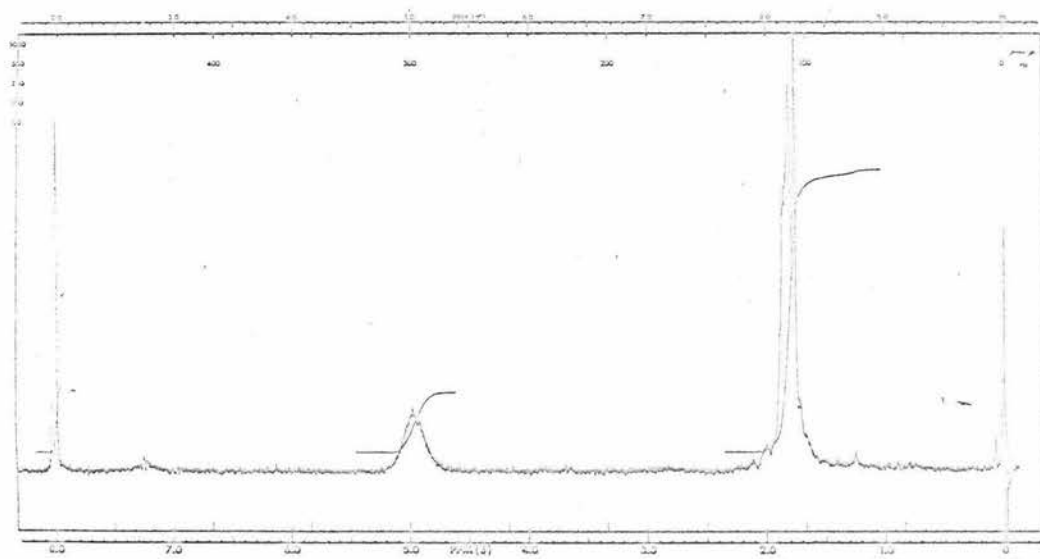
ESPECTRO 5a.



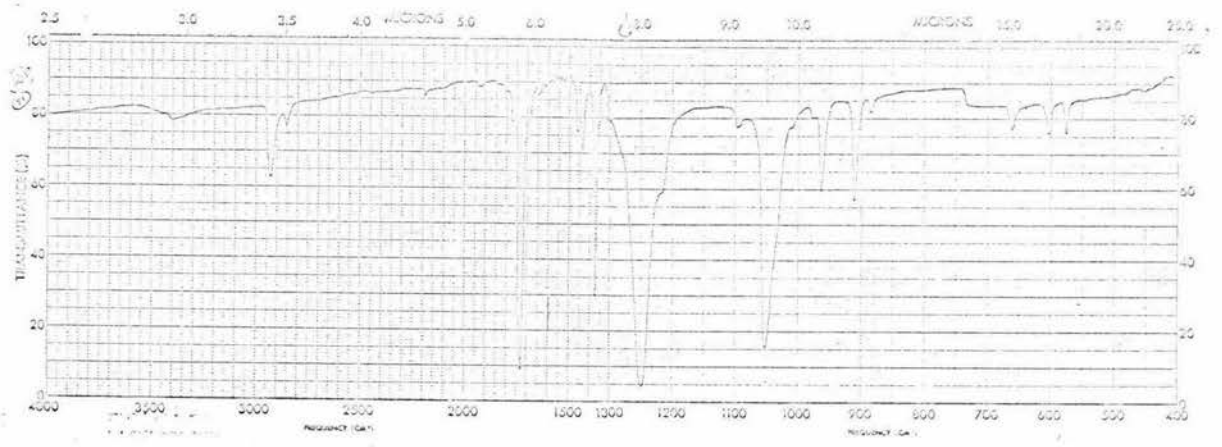
ESPECTRO 5b.



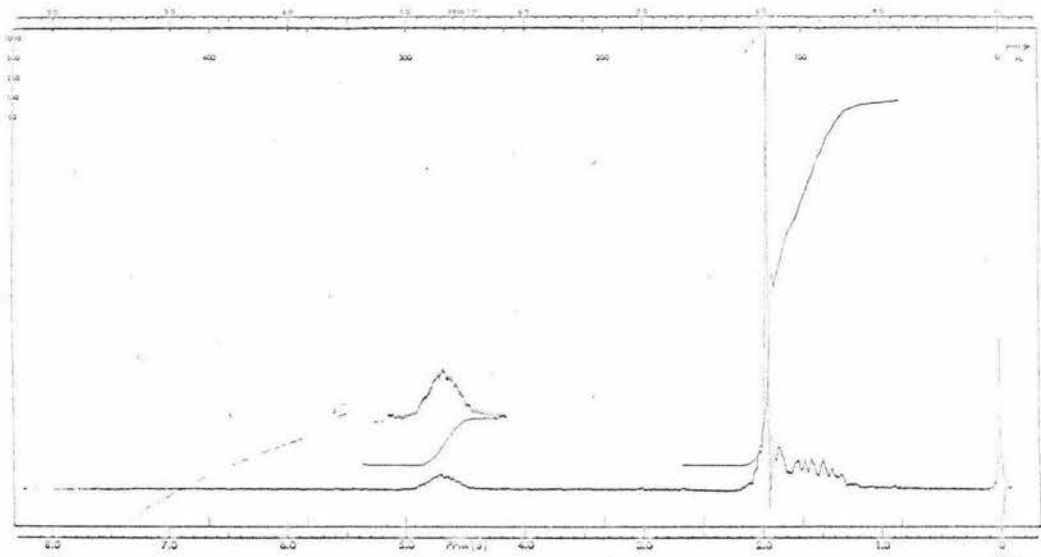
ESPECTRO Ga.



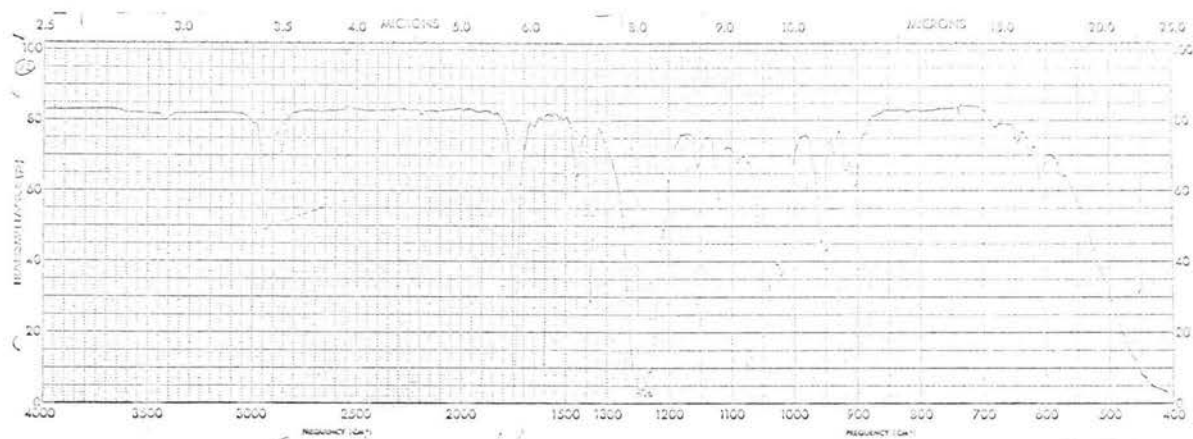
ESPECTRO 6b.



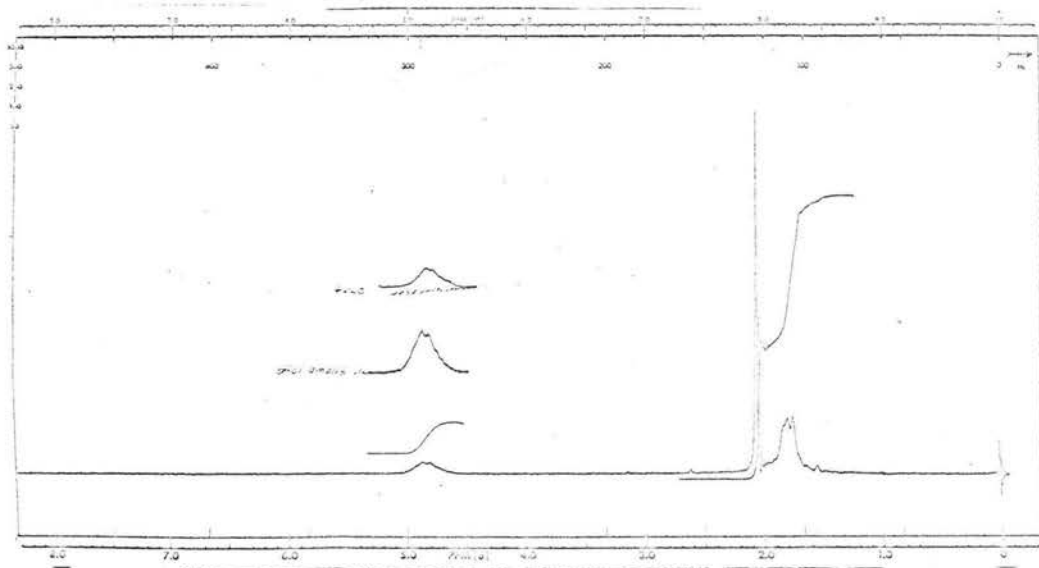
ESPECTRO 7a.



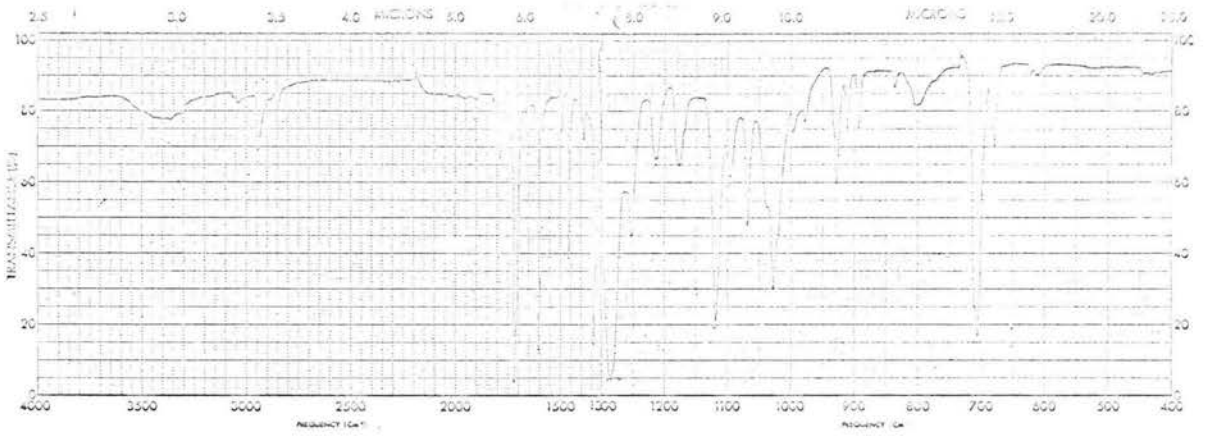
ESPECTRO 7b.



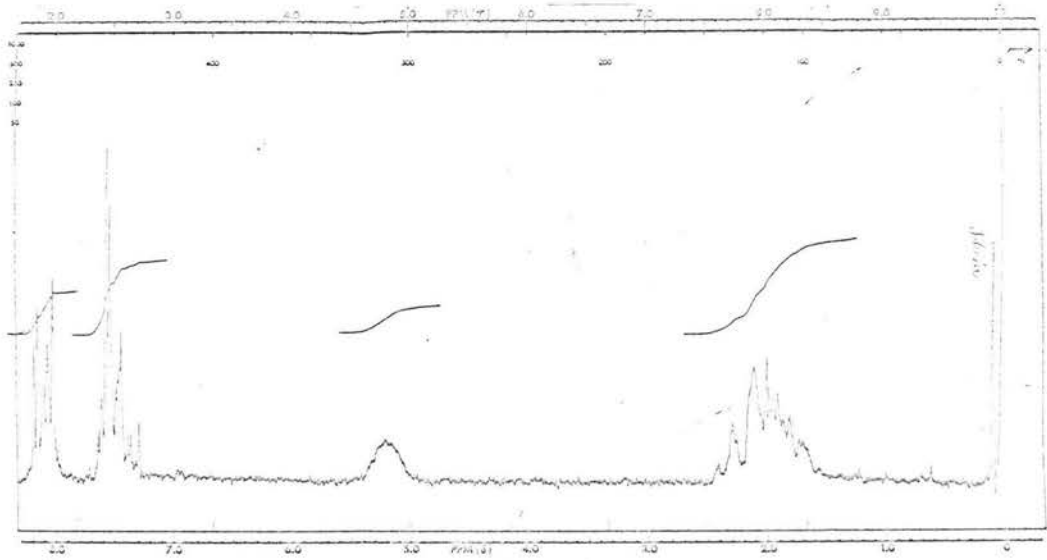
ESPECTRO 8a.



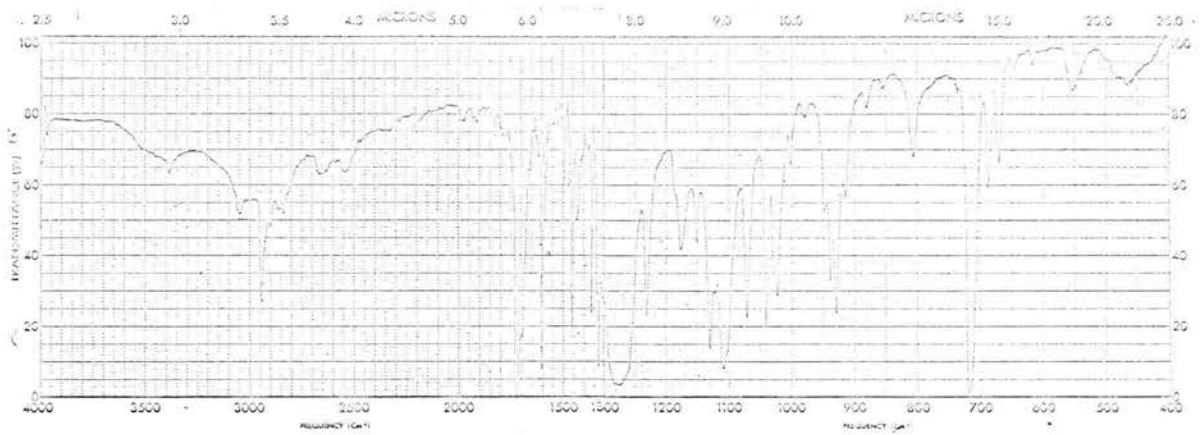
ESPECTRO 8b.



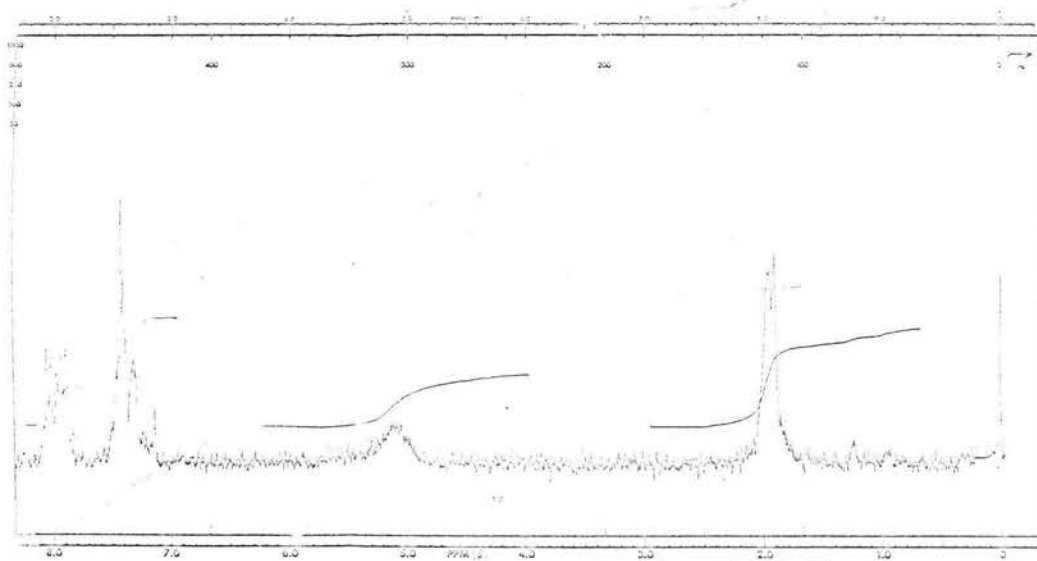
E S P E C T R O 9a.



E S P E C T R O 9b.

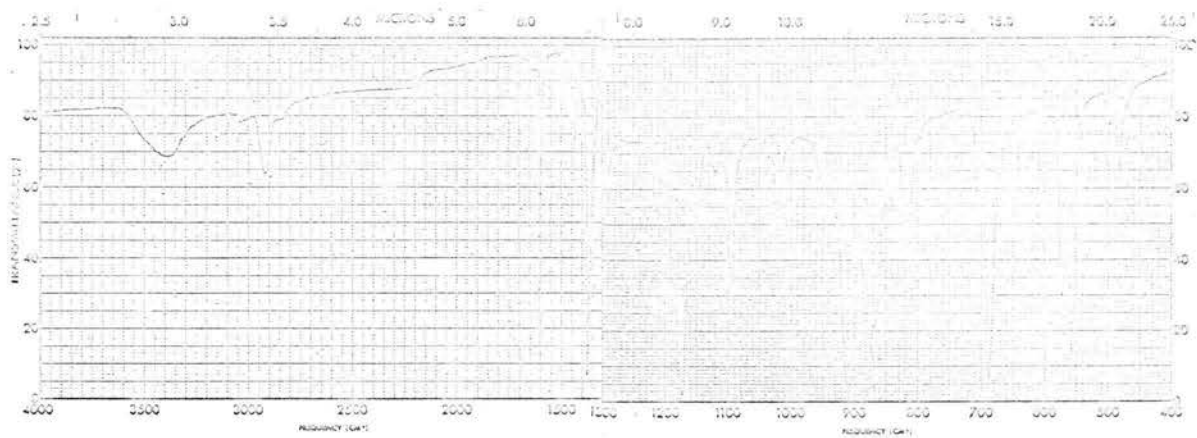


E S P E C T R O 10a.

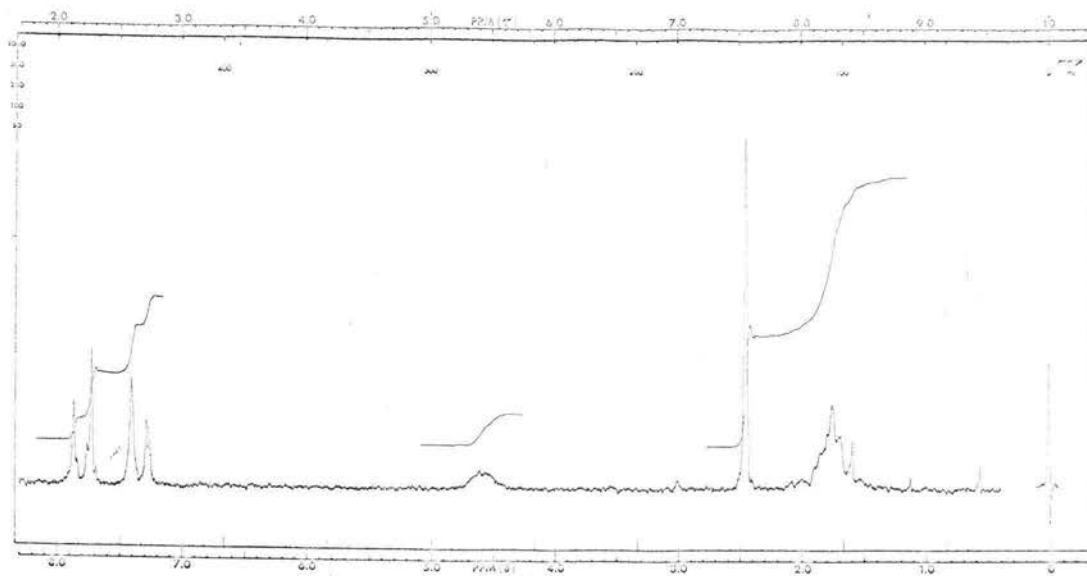


E S P E C T R O 10b.





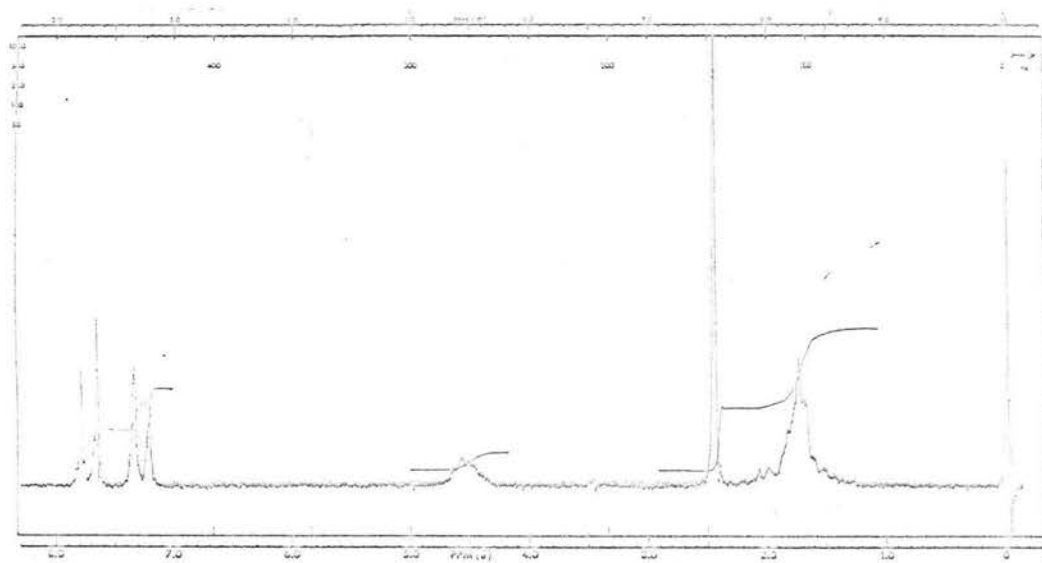
ESPECTRO 11a.



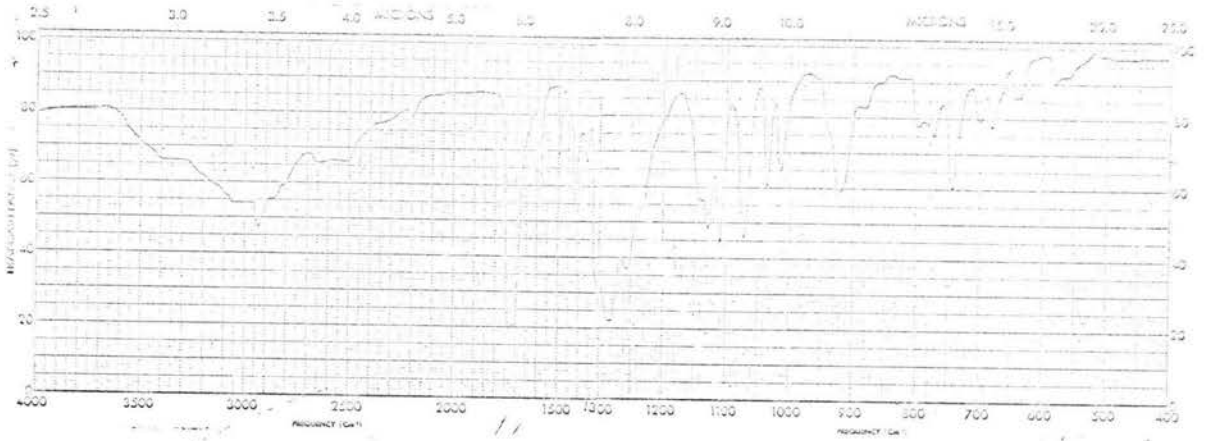
ESPECTRO 11b.



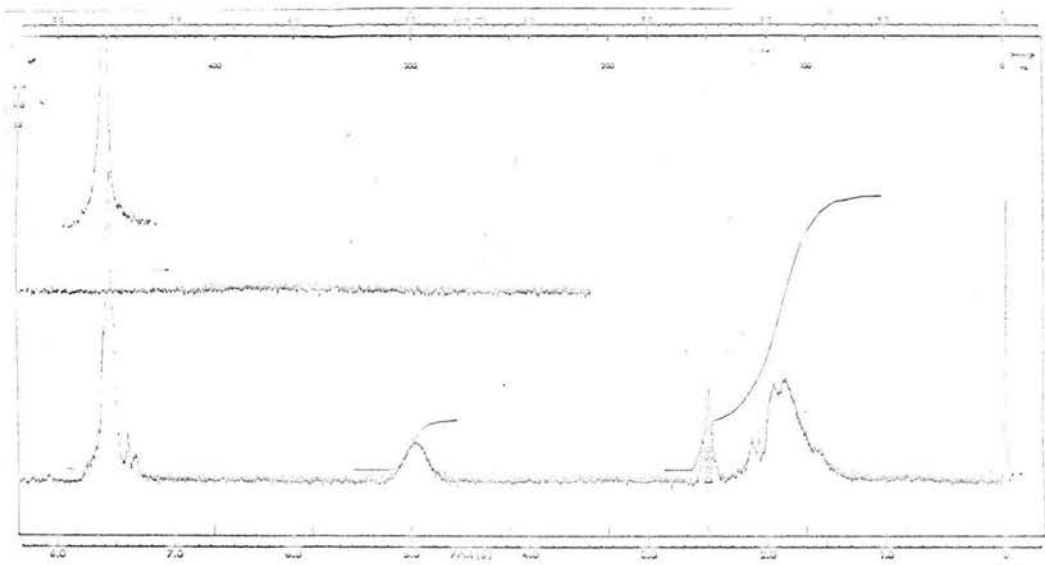
ESPECTRO 12a.



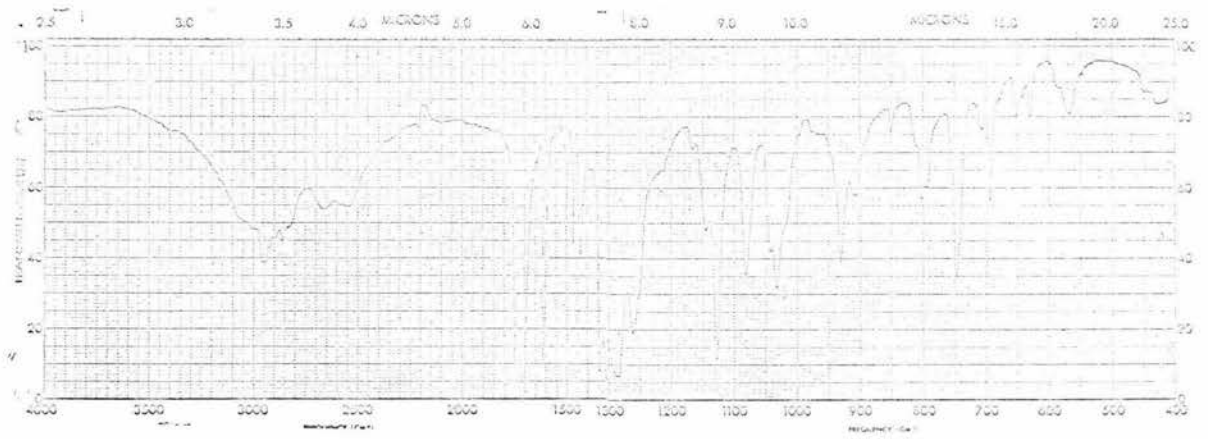
ESPECTRO 12b.



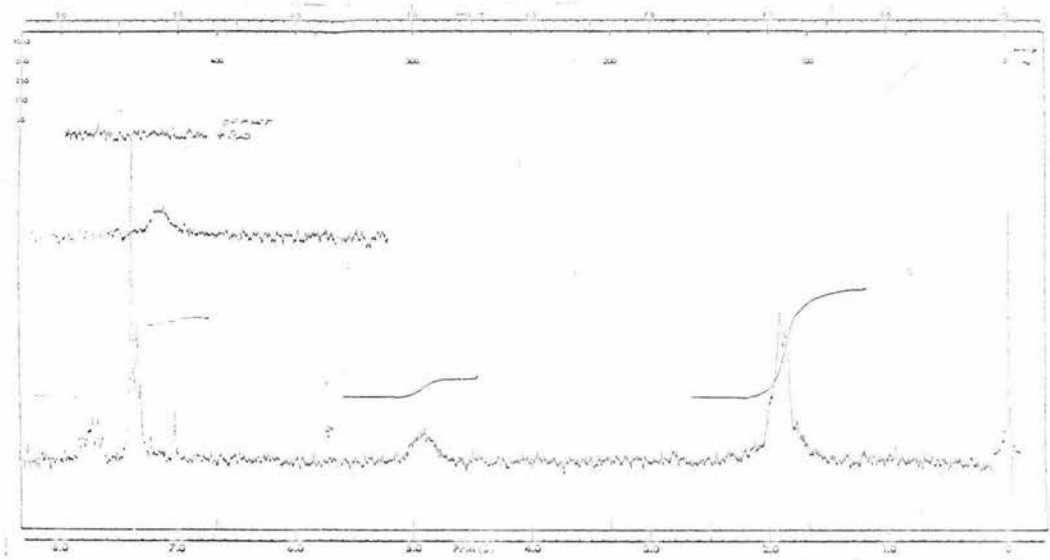
ESPECTRO 13a.



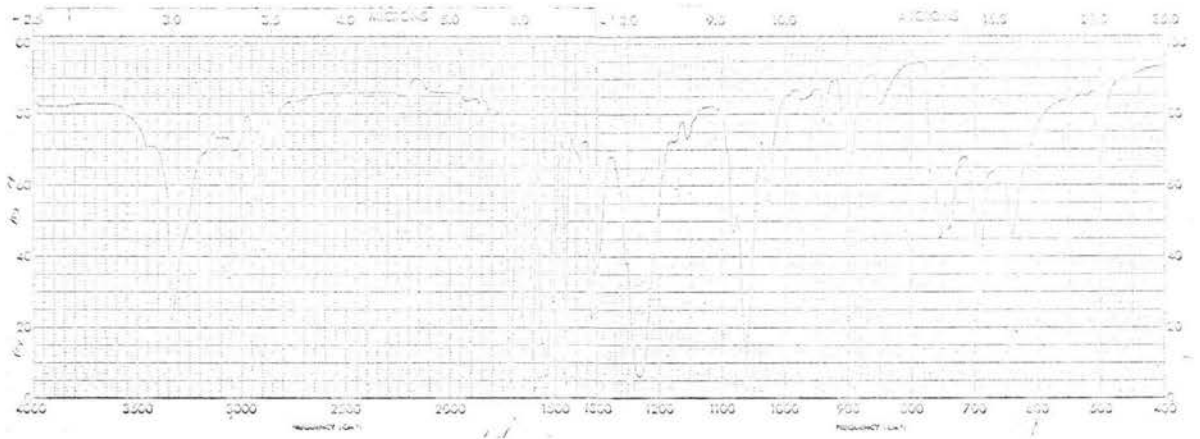
ESPECTRO 13b.



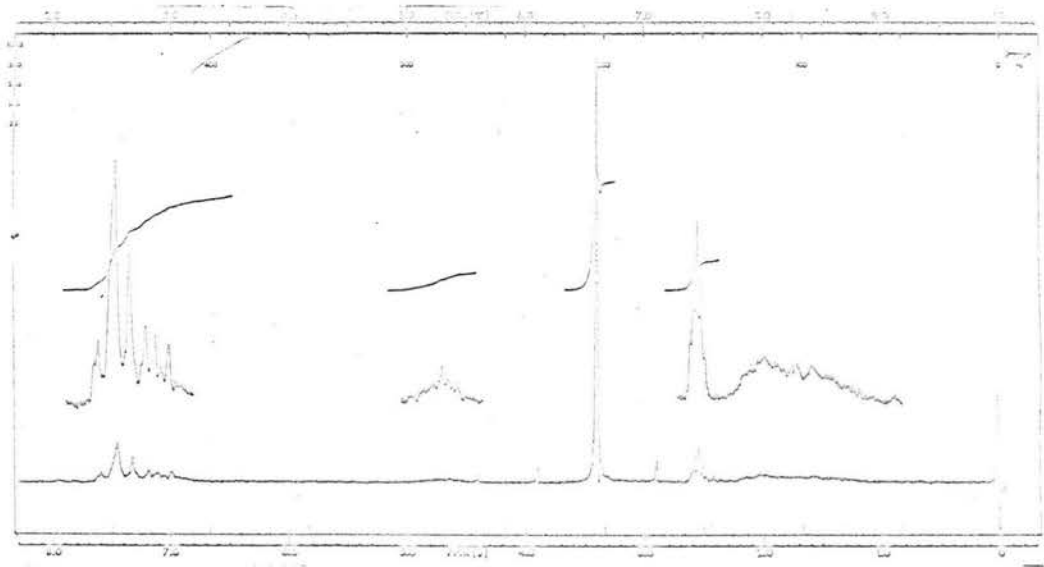
ESPECTRO 14a.



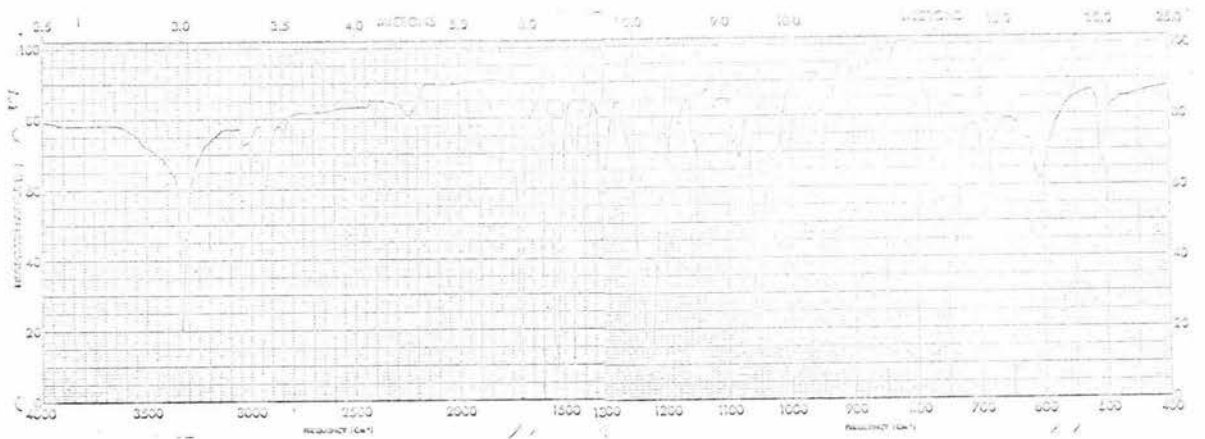
ESPECTRO 14b.



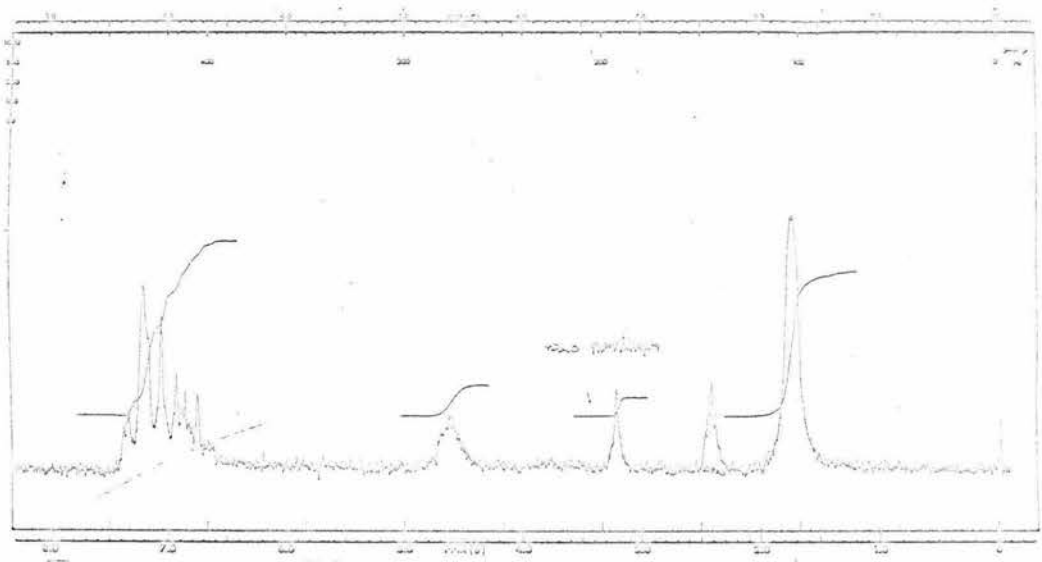
ESPECTRO 15a.



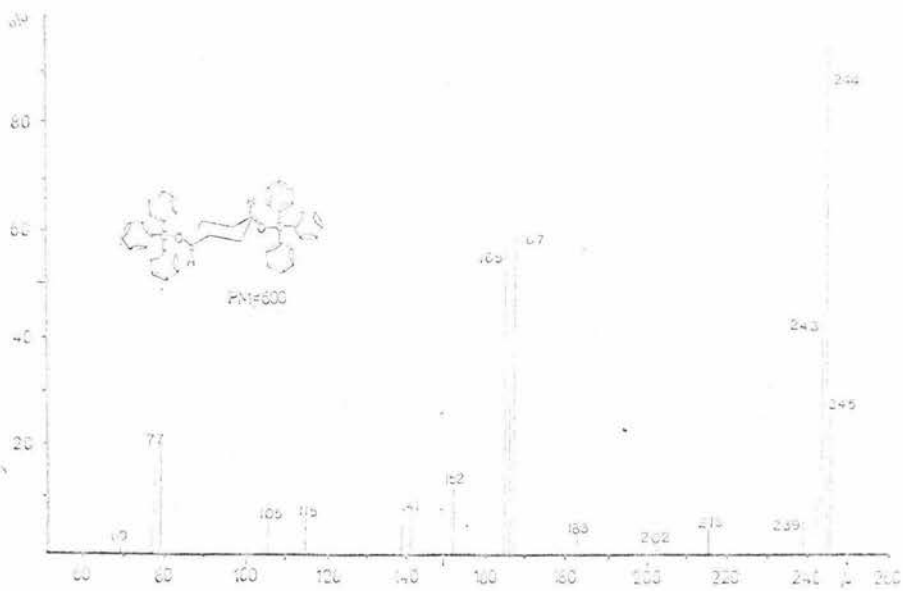
ESPECTRO 15b.



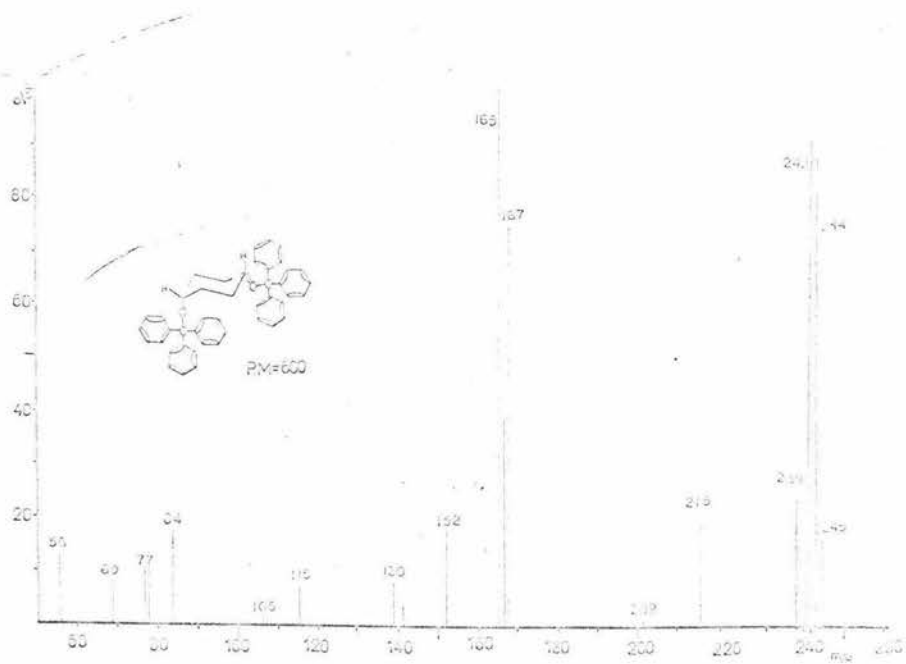
ESPECTRO 16a.



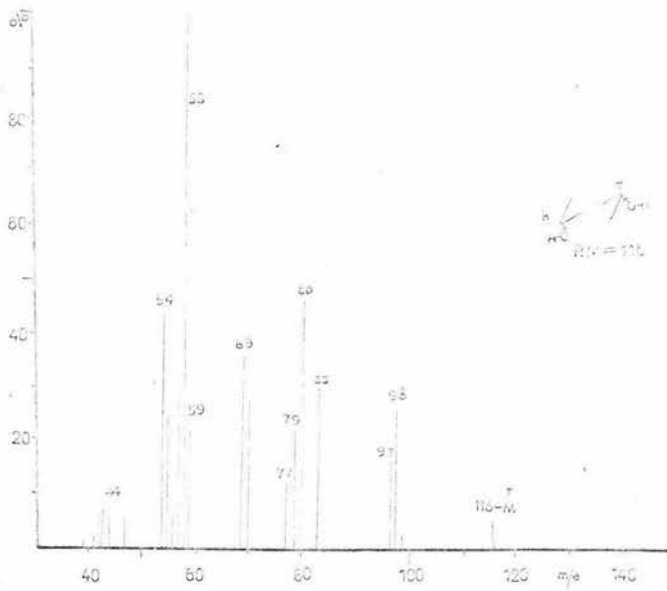
ESPECTRO 16b.



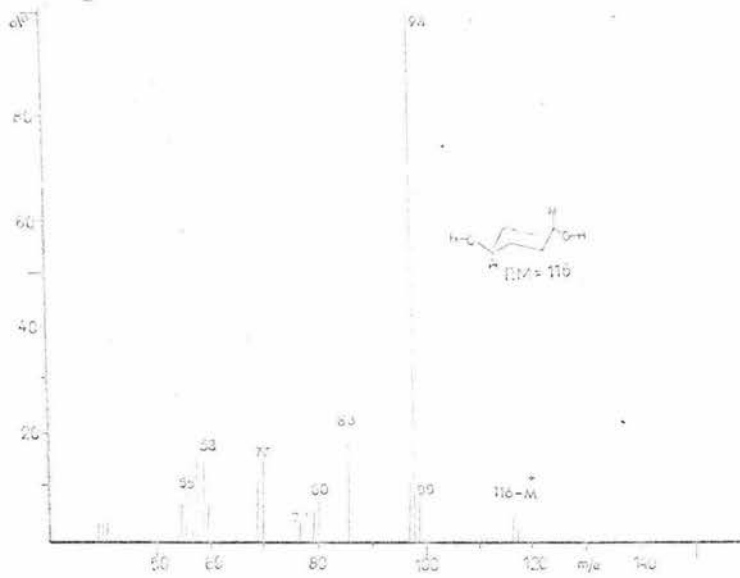
ESPECTRO 1c.



ESPECTRO 2c.

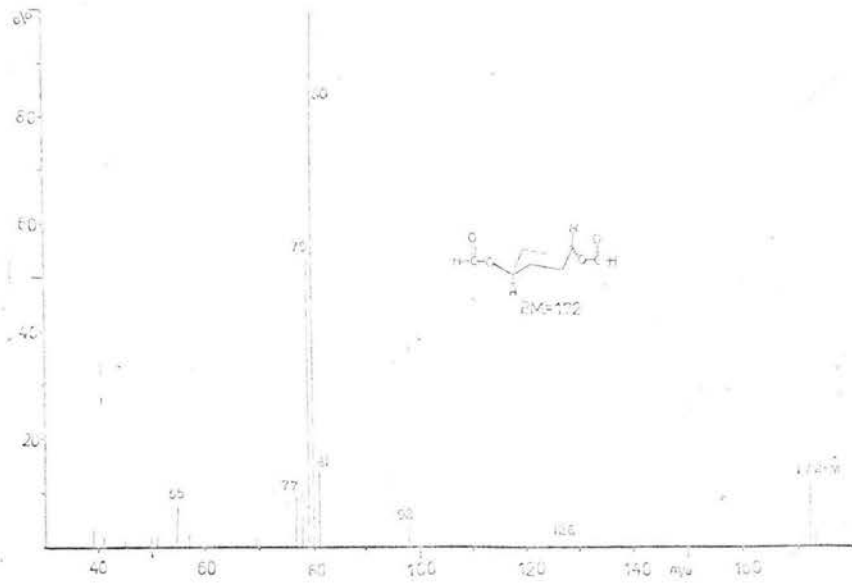


ESPECTRO 3c.

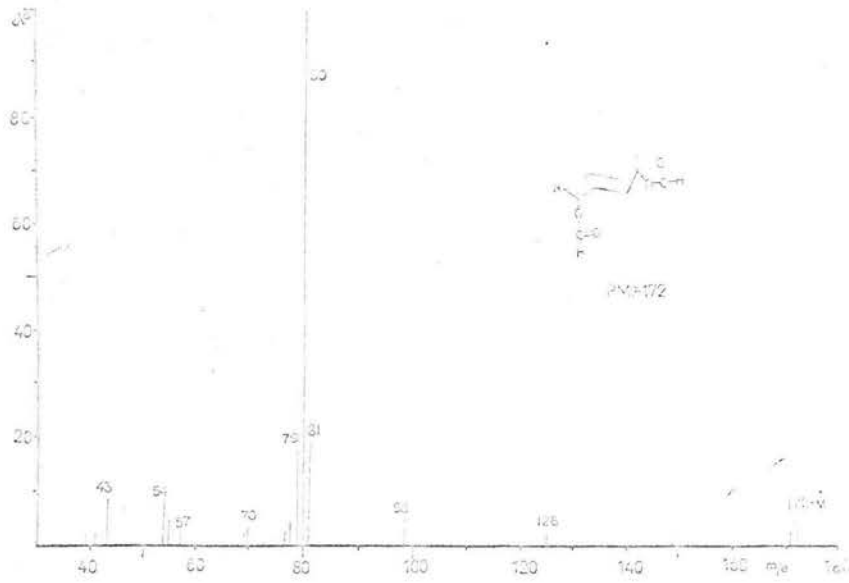


ESPECTRO 4c.

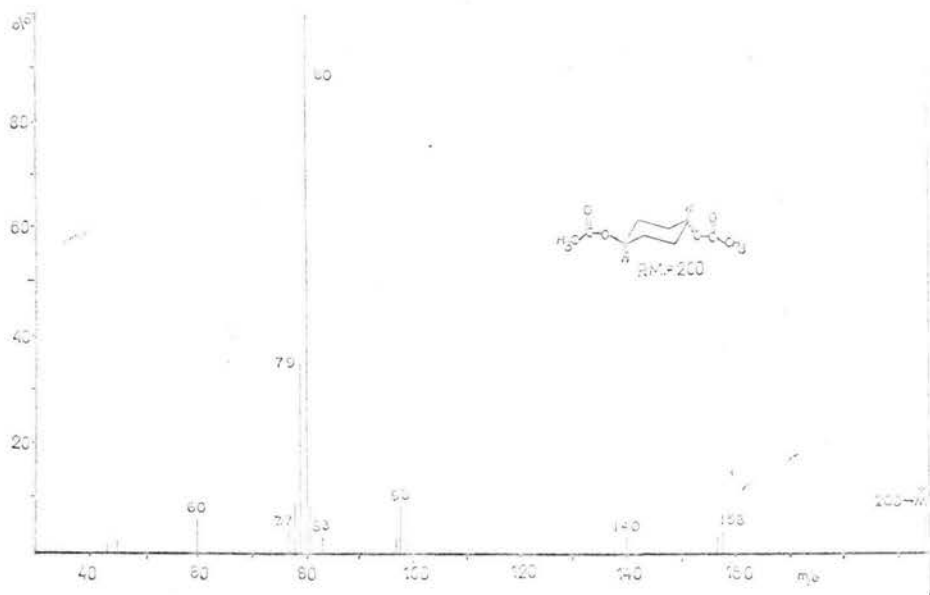




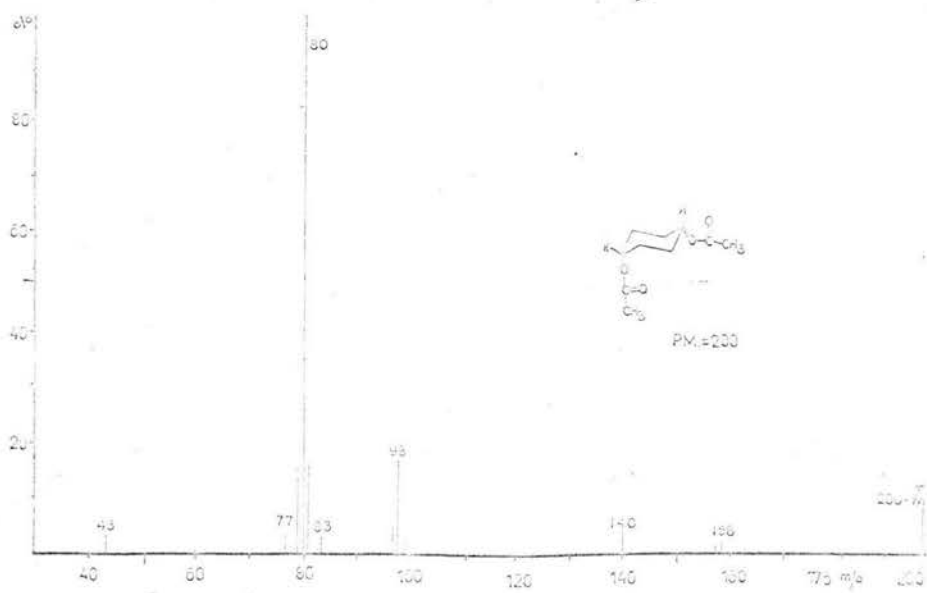
5 a



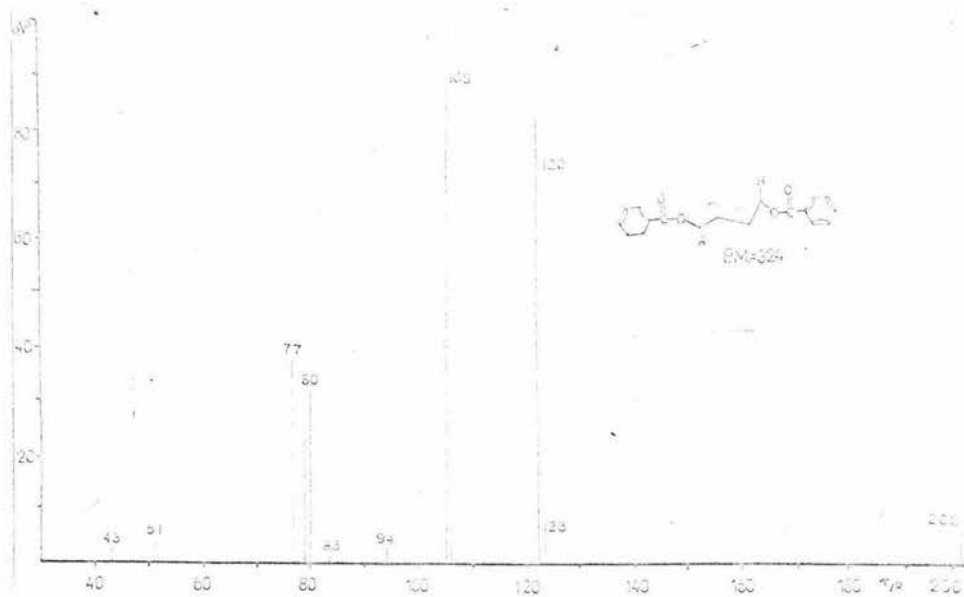
5 b



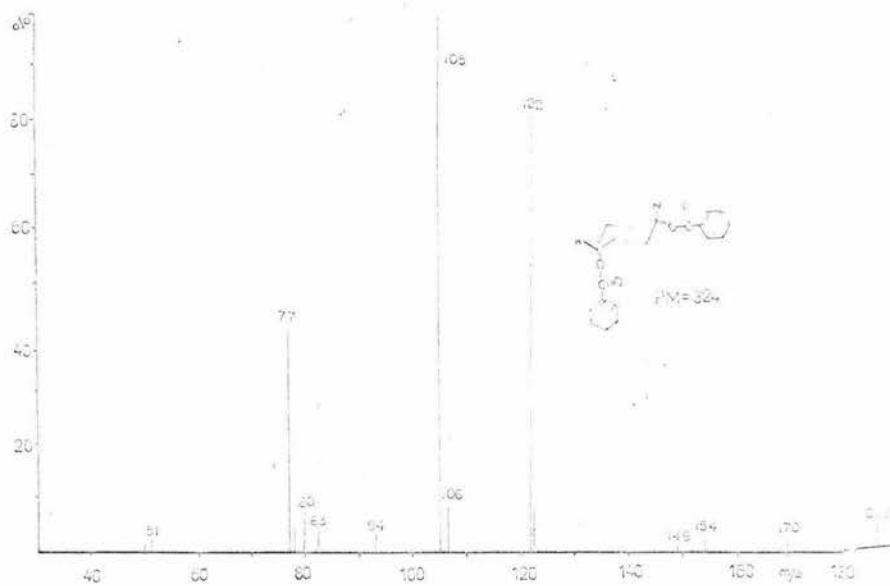
ESPECTRO 7c.



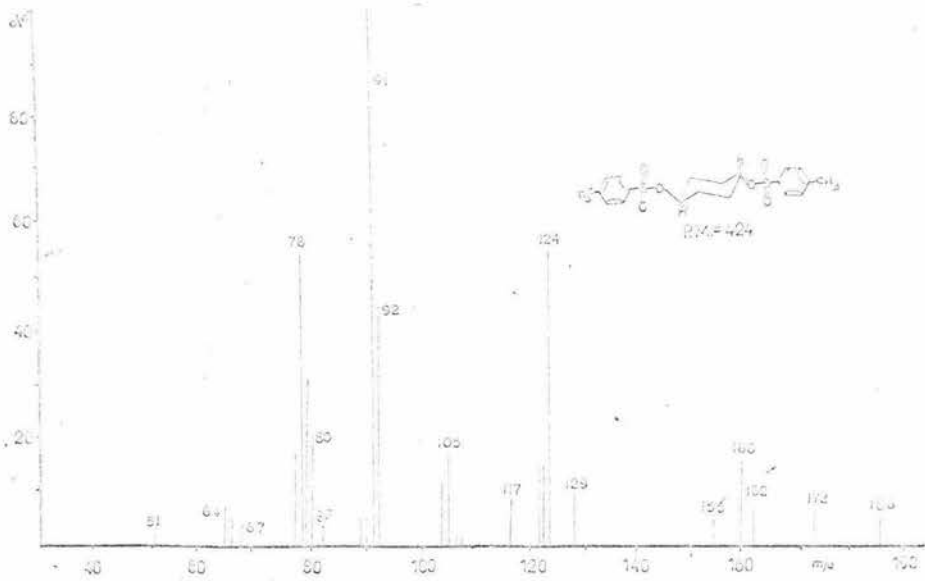
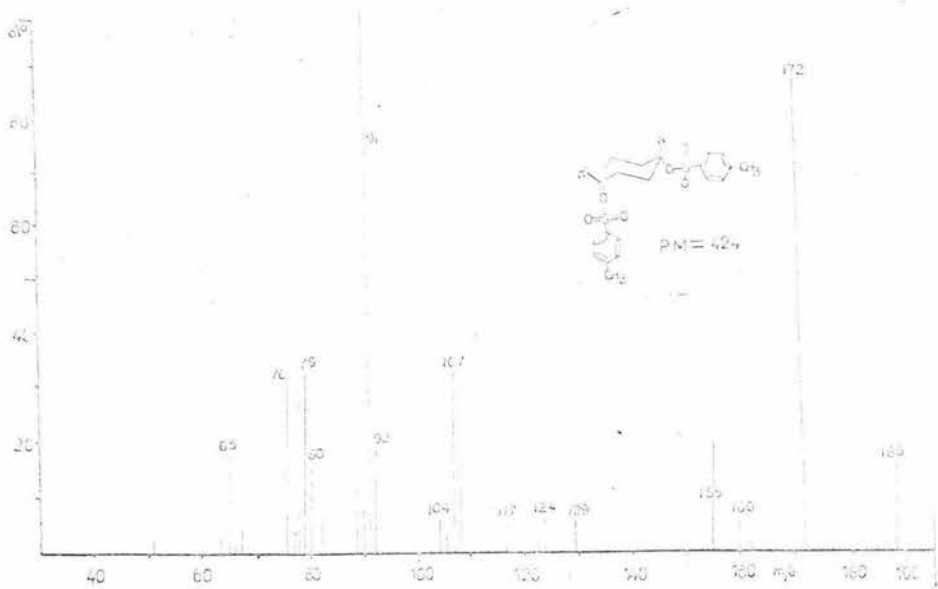
ESPECTRO 8c.

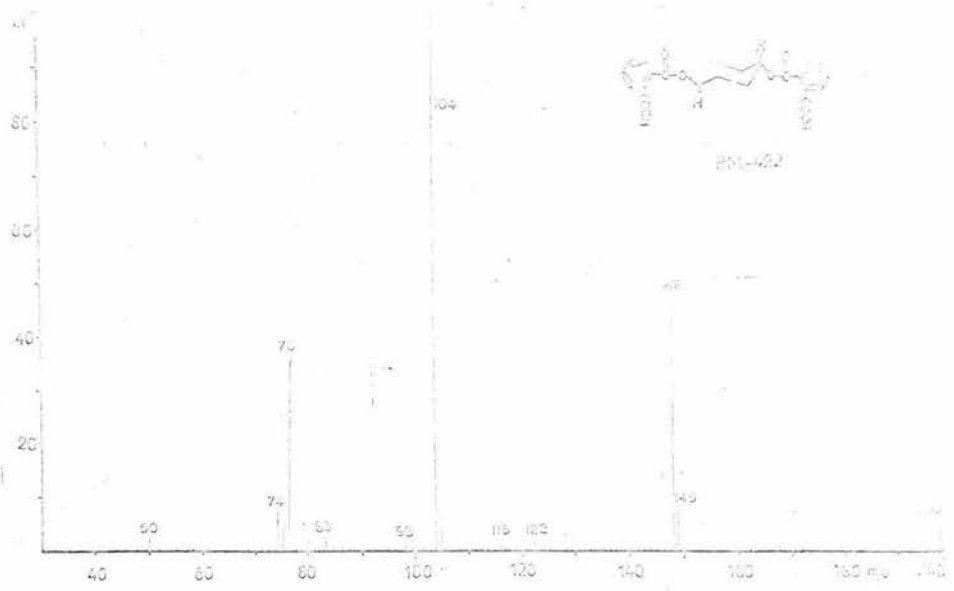


ESPINO 9c.

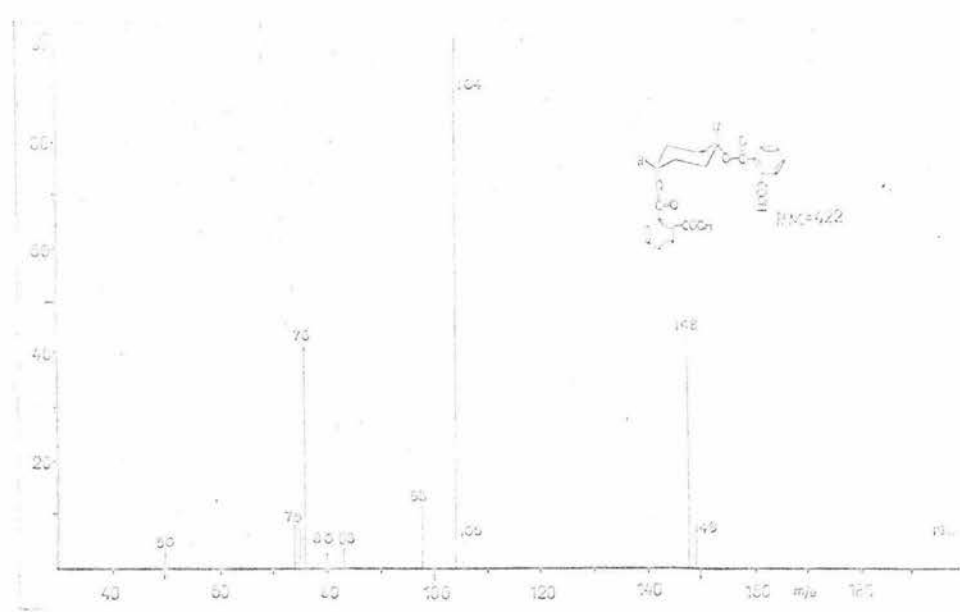


ESPINO 10c.

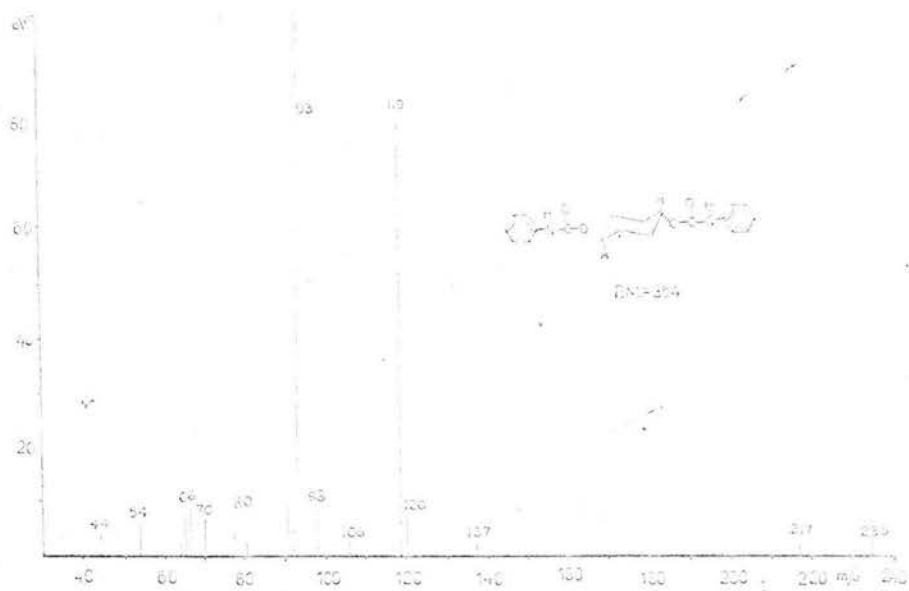
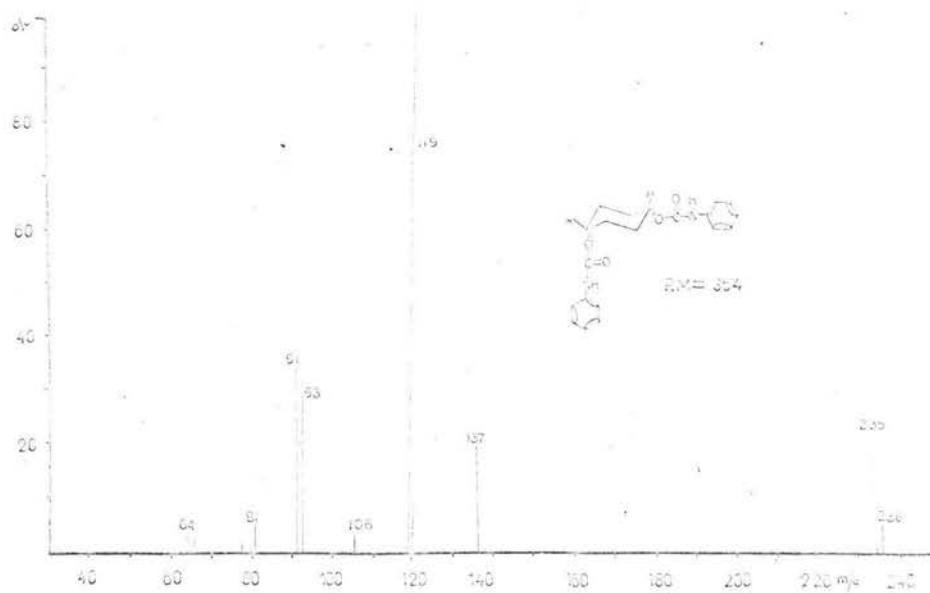
ESPECTRO 11c.ESPECTRO 12a.



ESPECTRO 13a.



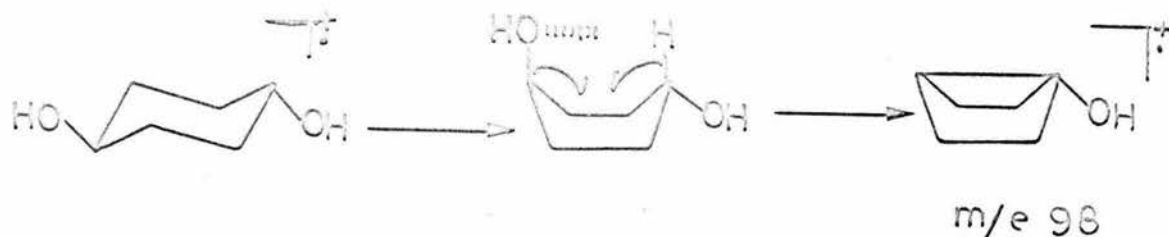
ESPECTRO 14a.

ESPECTRO 15c.ESPECTRO 16c.

## DISCUSION Y RESULTADOS.

La discusión de los espectros de masas que presentamos, versará sobre el análisis comparativo entre uno y otro isómero, a través de la interpretación de los mecanismos de fragmentación que sufren cada uno de ellos. El análisis crítico de la influencia del tamaño del sustituyente, en los patrones de fragmentación y la mayor o menor abundancia relativa de un determinado fragmento proveniente de diferentes isómeros, será parte fundamental de nuestra discusión.

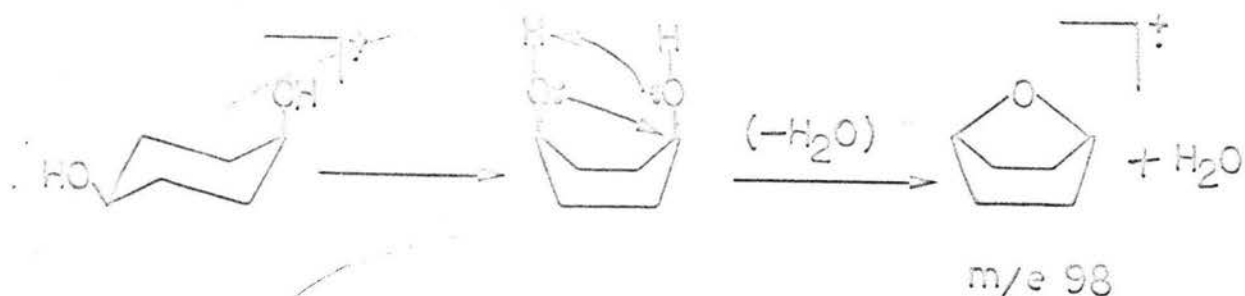
En el espectro de masas del *trans* 1,4-ciclohexanodiol (espectro 4c), observamos que el pico base de  $m/e$  98 se genera cuando el compuesto pasa de la conformación de "silla" a la conformación de "bote" para perder una molécula de agua ( $M-18$ ;  $H_2O$ ) de acuerdo con el siguiente esquema:



Es posible que el fragmento de  $m/e$  98, también se forme a través de un estado cíclico de epóxido del ciclohexano. Evidencias en este sentido, se encuentran en los estudios realizados por C.G. MacDonald, J.S. Shannon y Galina Sugow.<sup>(21)</sup>

En el caso del isómero *cis* 1,4-ciclohexanodiol (espectro 3c), posiblemente el mecanismo de formación del fragmento de

m/e 98 se dá de la siguiente manera:



En los estudios realizados por G.G. MacDonald y colaboradores,<sup>(21)</sup> no se informa de ninguno de los demás fragmentos de los isómeros cis y trans, como también no se demuestran tablas ni gráficas de los espectros y no se hace ninguna referencia a una comparación de la fragmentación entre los 2 isómeros.

Es importante señalar que la pérdida de agua, también se daría a costa de los 2 átomos de hidrógenos de los grupos funcionales OH. Así informan los trabajos de R.H Shapiro y colaboradores,<sup>(22)</sup> cuando trabajan con 1,4-ciclohexanodíoles deuterados (OD). Hacemos notar que estas investigaciones, se limitan a indicar la pérdida de agua y no entran en la discusión de ningún otro fragmento del compuesto.

Existe la posibilidad de una deshidratación 1,2 para generar el fragmento de m/e 98 también.





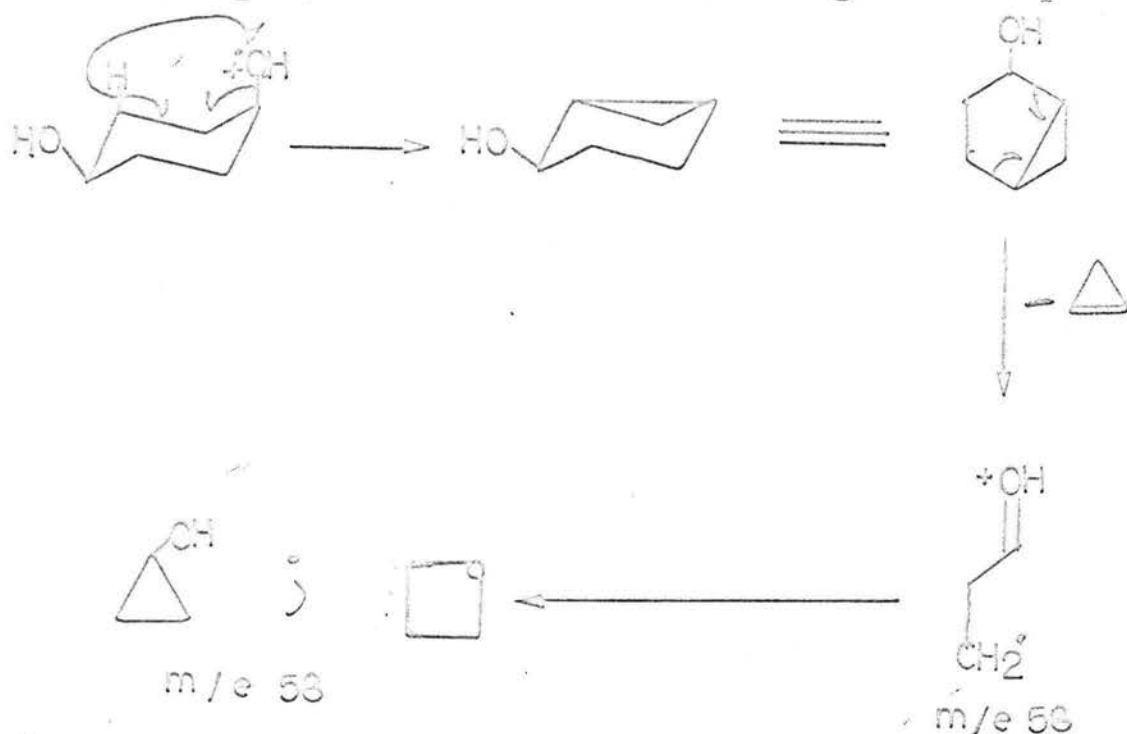
Como se puede observar en el isómero trans, los dos grupos funcionales  $\text{OH}$  no quedan frente a frente, evitando así la interacción que acarrearía una pronunciada inestabilidad por causa del alto estado energético.<sup>(23)</sup> La mayor pérdida de agua en el isómero trans en una relación de 3:1 se debe a la poca interacción que presenta; así revelan estudios realizados por R.H. Shapiro y colaboradores.<sup>(22)</sup> Esta evidencia es notoria, cuando observamos el fragmento originado por la pérdida de agua en el isómero cis que presenta solamente una abundancia relativa de 25.9 %, en cuanto en el isómero trans es el pico base (100 %).

Posiblemente la formación del fragmento de m/e 98 en el isómero cis, pase a través del epóxido del ciclohexano cuando el compuesto se encuentra en la conformación de "bote", en esa situación presentaría los 2 sustituyentes frente a frente el uno del otro en posición "diaxial", generando un alto estado energético. Posiblemente debido a estas condiciones que la deshidratación sea menor en el isómero cis.

La formación del fragmento de m/e 58 (pico base), en el isómero cis, parece que se formó cuando el compuesto asume la conformación de "silla", perdiendo una molécula de agua con la contribución de un átomo de hidrógeno de la posición 3 del ciclohexano; para posteriormente verificar una ruptura clásica alfa al  $\text{OH}$ .<sup>(24)</sup>

El mecanismo envolvería intermediariamente la formación de un anillo de tres miembros en el ciclohexanol para

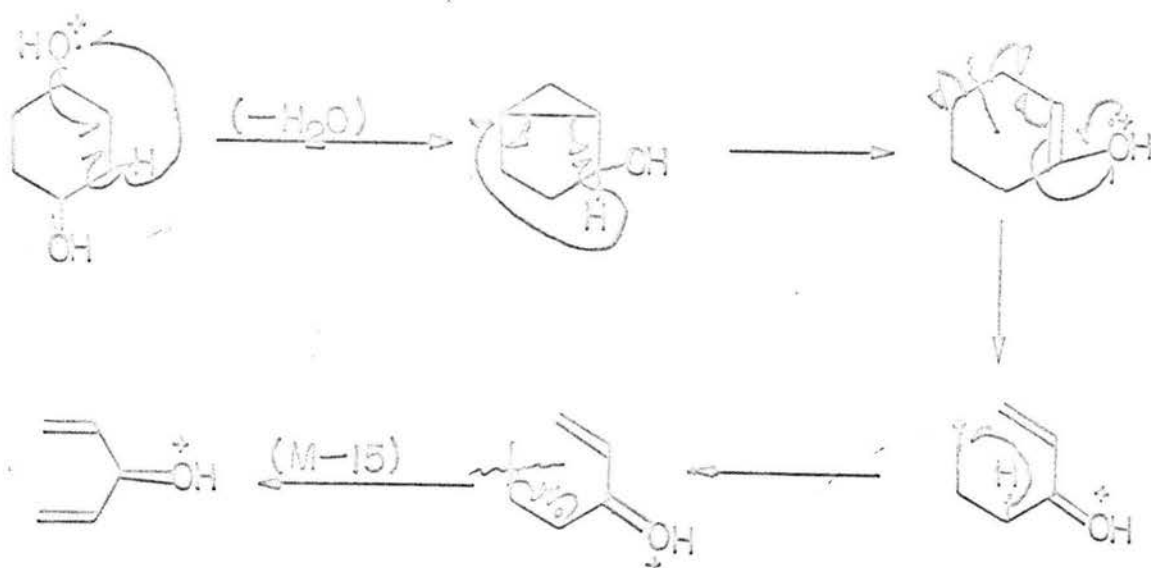
posteriormente perder ciclopropeno y dar lugar a la formación del pico base de acuerdo con el siguiente esquema:



En este tipo de fragmentación, no significa que se tenga que excluir obligatoriamente el mecanismo cíclico (epóxido del ciclohexano). La posibilidad de deshidratación 1,3 es muy común en los ciclohexanoles, según informaciones de los trabajos de C.G. MacDoanld y colaboradores.<sup>(21)</sup> La explicación para este fenómeno, sería posiblemente que en el caso del isómero cis, siga ese camino por causas esencialmente estéricas.

A partir del fragmento de m/e 98 en el isómero trans, obtenemos el fragmento de m/e 83 con una abundancia relativa de 21 %, comparada 25.3 % del mismo fragmento proveniente del isómero cis. Se puede decir que la mayor abundancia del fragmento proveniente del isómero cis, se deba a la pre

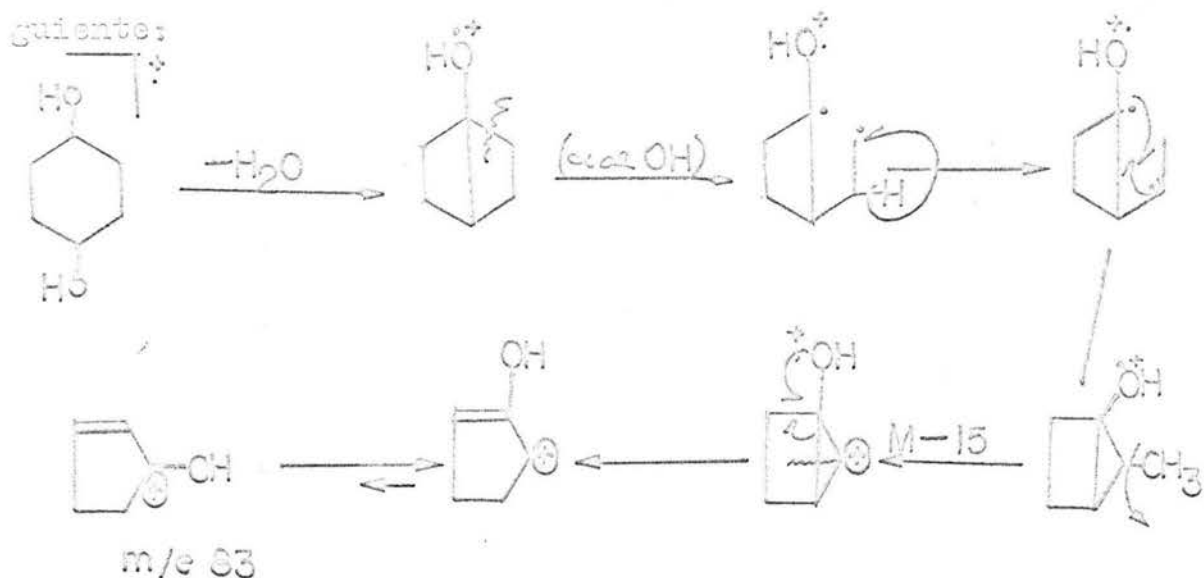
ausencia de ligaduras de carácter olefínico en el fragmento. El posible mecanismo de formación sería el siguiente:



m/e 83

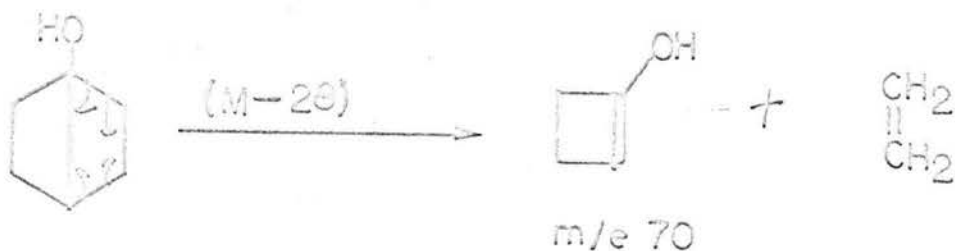
Según estudios realizados por M.Karen y colaboradores,<sup>(25)</sup> este mecanismo es muy común en los ciclohexanoles disustituídos 1,2: sin que esto signifique que el fenómeno no se dé en los ciclohexanoles disustituídos 1,4.

En el caso del isómero trans, observamos que existe una ruptura clásica alfa al OH, en las moléculas cíclicas y esto está de acuerdo con los postulados de la regla no. 6 de las pautas generales de fragmentación por Espectrometría de Masas.<sup>(26 y 27)</sup> Inicialmente se produce un reordenamiento que motiva la expulsión de 15 unidades de masa (M-15; CH<sub>3</sub>-), y el mecanismo posiblemente se dé pasando intermediariamente por un ciclopentanol ionizado como muestra el esquema si

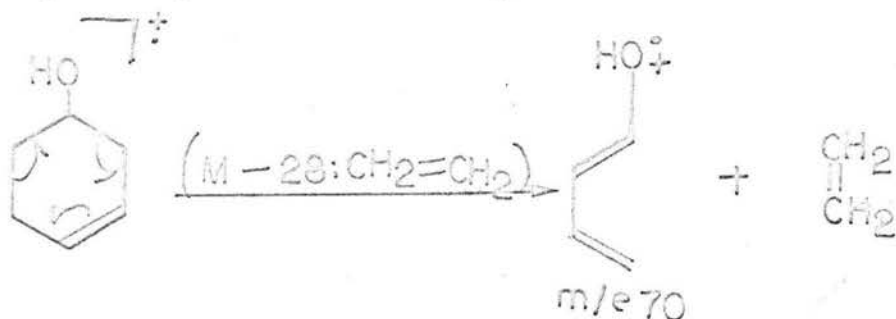


Es importante mencionar, que la primera estructura resultante de la deshidratación del 1,4-ciclohexanodiol con una m/e de 98 es muy común. Evidencias en este sentido nos muestran los trabajos realizados por Paul D. Woodgate y colaboradores,<sup>(28)</sup> y en forma particular en las investigaciones realizadas por G.L Larsen, W.K. Musker y Carl Djerassi,<sup>(29)</sup> en compuestos como el 1,4-bis-ciclohexyl-trimetilsilanos.

En el isómero trans la formación del fragmento de m/e 70, con una abundancia relativa de 10.8 %, parece que proviene de la pérdida de un fragmento neutro (eteno), del fragmento de m/e 98.

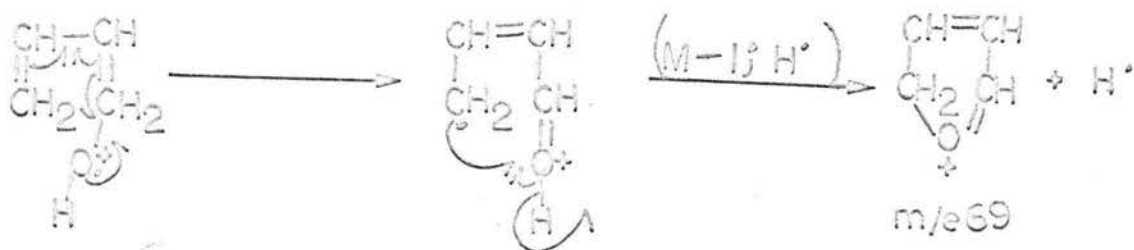


La abundancia relativa del mismo fragmento, proveniente del isómero cis 25 %, es posible que se deba fundamentalmente a la estabilidad mayor que le confieren las dos dobles ligaduras conjugadas. La pérdida de 28 unidades de masa (M-28), parece que se produce de la siguiente forma:

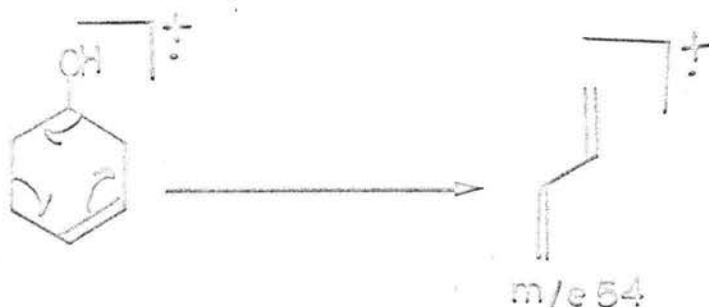


Este tipo de mecanismo es fácilmente evidenciado en los ciclohexanoles disustituídos 1,2; según puede desprenderse de los trabajos realizados por M. Karen y colaboradores.<sup>(25)</sup>

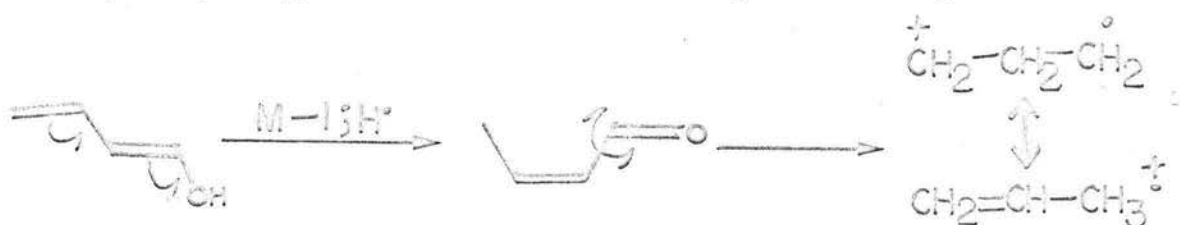
Es importante mencionar que la mayor abundancia relativa del fragmento de m/e 69 (29 %), en el isómero cis, se deba fundamentalmente a la presencia de la ligadura olefínica. La formación de este fragmento parece que pasa por un intermedio de tipo furano con 2 dobles ligaduras conjugadas y el mecanismo posible talvés se dé así:



La formación del fragmento de m/e 54, más abundante en el isómero cis, se verifica posiblemente a través de un reordenamiento inverso al que se da en la formación del fragmento de m/e 70; el mecanismo sería el siguiente:



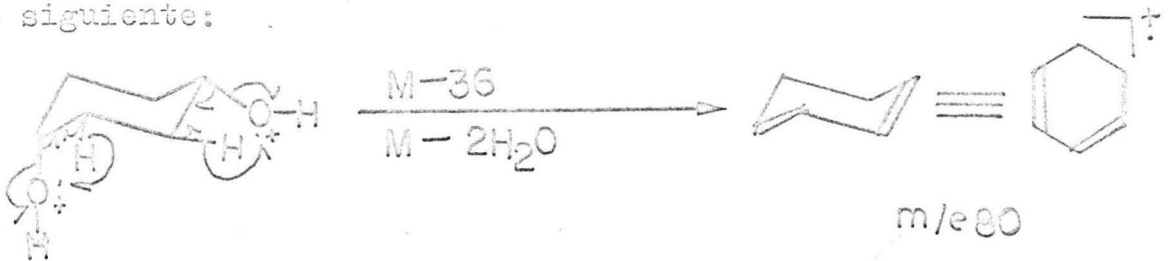
La presencia marcada del fragmento de m/e 42 en el isómero cis, con una abundancia relativa de 43 %, parece que proviene a través de un mecanismo muy favorecido, donde el fragmento de m/e 70 pierde una molécula de monóxido de carbono (M-28; CO), de acuerdo con el siguiente esquema:



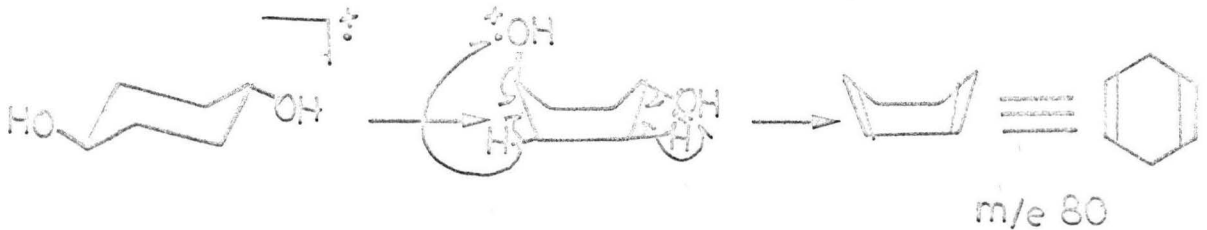
En el isómero trans, este mismo fragmento presenta una abundancia relativa de 1.0 %, en relación al fragmento de mayor masa (pico base); ésta es la razón para no discutir el mecanismo de su formación; también por lo poco significativo que resulta en la elucidación de los mecanismos de fragmentación.

La abundancia relativa muy alta (40.4 %), del fragmento de m/e 80 en el isómero cis, comparada con una abundancia relativa de 7.8 % en el isómero trans, posiblemente de

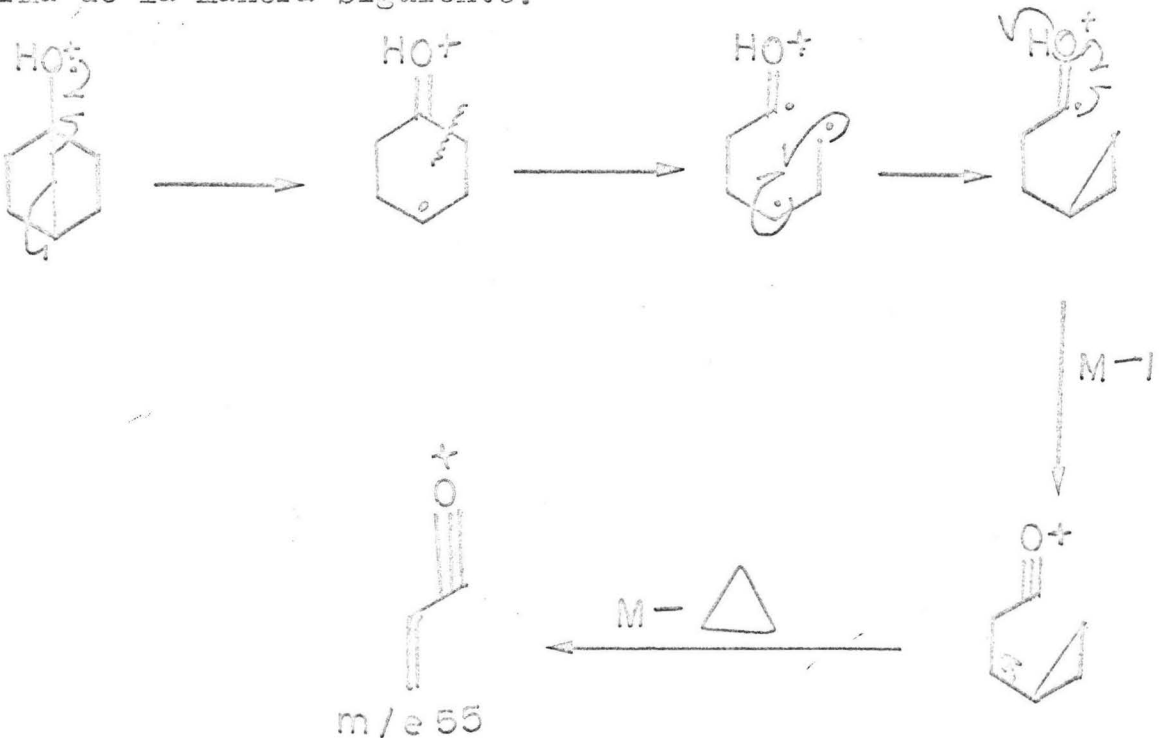
a la conformación que presenta. En este caso, el isómero cis adquiere la conformación de "silla" de acuerdo con el esquema siguiente:



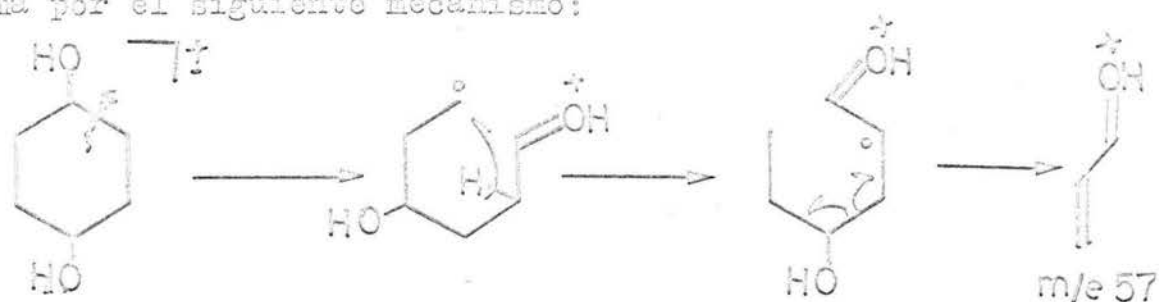
En el isómero trans, parece que el fragmento de m/e 80 se forma en la conformación de "bote", de acuerdo con el siguiente esquema:



La formación del fragmento de m/e 55, posiblemente se forma de la manera siguiente:



El fragmento de m/e 57 en el isómero cis, con una abundancia relativa de 28.5 %, comparada con 16.6 % del mismo fragmento proveniente del isómero trans, parece que se forma por el siguiente mecanismo:

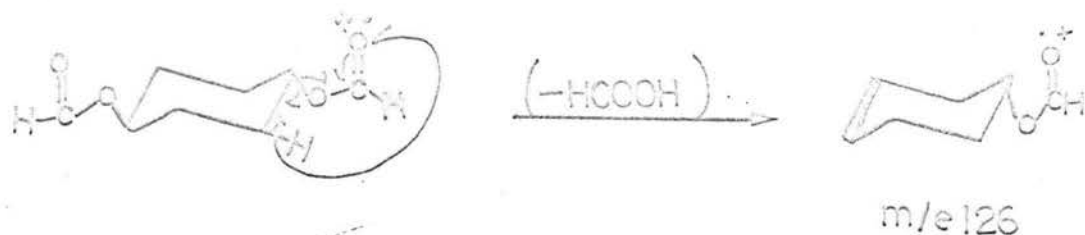


Es importante indicar que la diferencia en abundancia relativa, se debe fundamentalmente a causas de naturaleza espacial. En el isómero cis el fragmento precursor parece que es el pico base que se ioniza; en cambio, en el isómero trans, proviene de un mecanismo poco favorecido. Es importante hacer notar, que al terminar el estudio de los mecanismos de fragmentación de los isómeros cis y trans del 1,4-ciclohexanodiol, vemos que el factor estérico como directo responsable e los distintos mecanismos que se producen, en pocas palabras, comanda y dirige el camino a seguir.

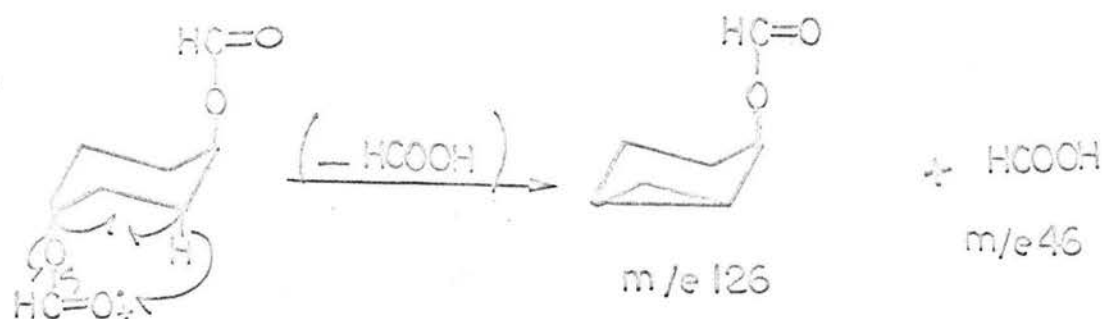
En el caso de la fragmentación de éster trans diformiato del 1,4-ciclohexanodiol (espectro 5c), observamos que se caracteriza por la pérdida de ácido fórmico y lo hace preferentemente en la conformación de "silla", contribuyendo para esto un protón de la posición 2 del ciclohexano. La pérdida del ácido fórmico se evidencia nítidamente por la presencia inmediata del fragmento de m/e 126 que presenta una abundancia relativa de 1.2 %. El probable mecanismo envolvería la pérdida



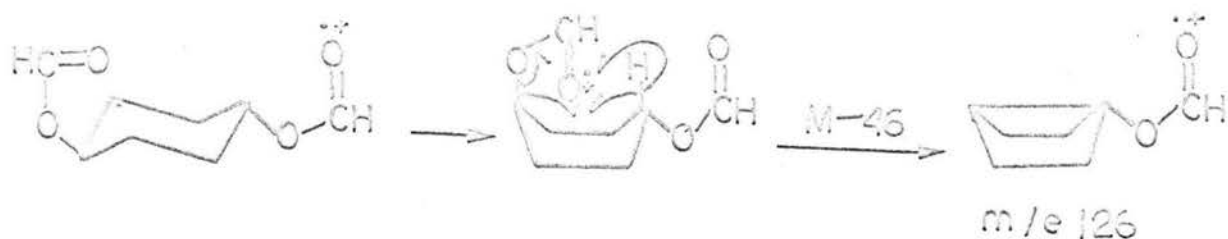
de 46 unidades de masa de acuerdo con el siguiente esquema:



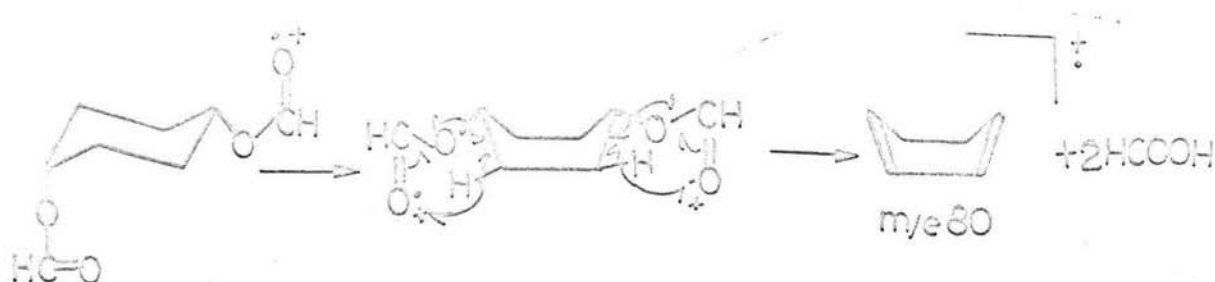
Es también posible que se verifique la pérdida de ácido fórmico, con la contribución de un átomo de hidrógeno de la posición 3 del ciclohexano. Esto se da cuando los 2 sustituyentes se encuentran en posición "diaxial"



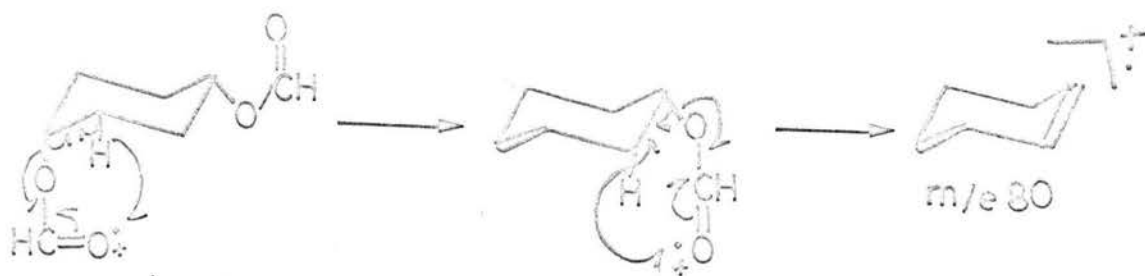
La posibilidad de pérdida de ácido fórmico del compuesto, en la conformación de "bote", con la contribución de un protón de la posición 4, se evidencia en el siguiente esquema:



En el caso del diformiato cis del 1,4-ciclohexanodiol (espectro 6c), el compuesto inicia preferentemente su fragmentación en la conformación de "bote", cuando los 2 sustituyentes se encuentran en la posición más favorecida, es decir, diecuatoriales. La pérdida de ácido fórmico, se da con la contribución de hidrógenos de las posiciones 2 y 5 del ciclohexano, generando el pico base de m/e 80 de la siguiente forma:



Es posible también que el compuesto se fragmente en la conformación de "silla", pese a la interacción 1,3 que presenta y la haría también con la pérdida de dos moléculas de ácido fórmico, generando una olefina con 2 dobles ligaduras de m/e 80 (pico base); al mismo tiempo que da lugar a la formación del fragmento de m/e 126 con una abundancia relativa de 4.6 %.



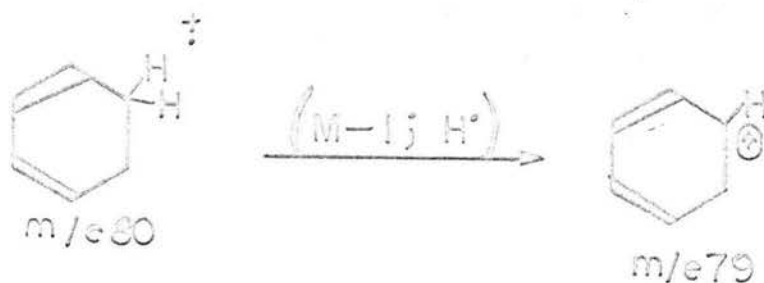
A.G. Sharkey y colaboradores,<sup>(30)</sup> informan que en los diacetatos cíclicos hay una pérdida inicial de ácido acético, de la misma forma que estamos planteando la pérdida de ácido fórmico. Posteriores estudios de Williams R. Shermann y colaboradores,<sup>(31)</sup> evidencian que la pérdida del ácido correspondiente se da de la manera planteada, sin entrar en discusión de ningún otro fragmento del compuesto.

En el isómero trans la formación del pico base de m/e 80, posiblemente se da de la siguiente manera:

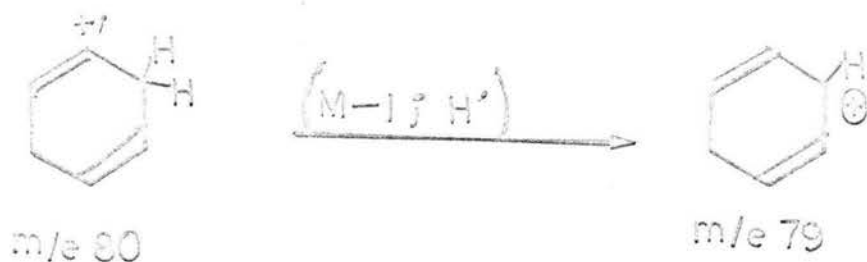


En la conformación de "bote" genera la misma olefina.

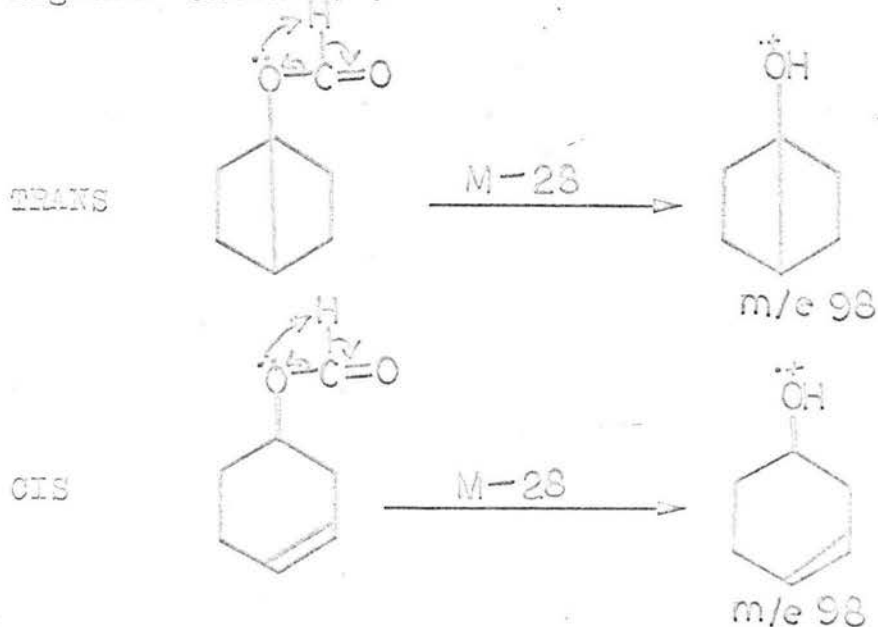
La formación del fragmento de m/e 79, con una abundancia relativa de 54.2 % en el isómero trans, comparada con 18.5 % del mismo fragmento proveniente del isómero cis, nos indica que el fragmento precursor del isómero cis, lleve posiblemente dos dobles ligaduras conjugadas y el mecanismo de formación posiblemente se dé así:



En el isómero trans, la pérdida de una unidad de masa se daría también por el mismo mecanismo anteriormente descrito, fenómeno muy común en Espectrometría de Masas es la pérdida de M-1.

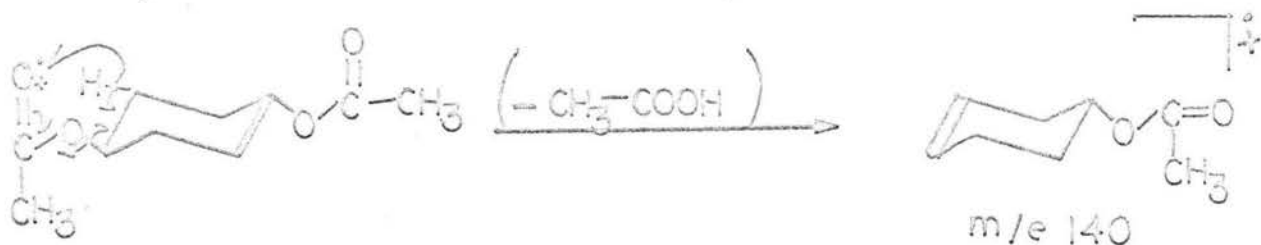


En ambos isómeros, la formación del fragmento de m/e 98 con una abundancia relativa de 3.7 % en el isómero trans, comparada con 4.6 % del mismo fragmento proveniente del isómero cis, se daría a través de una ruptura clásica alfa al carbonilo, involucrando la migración de un átomo de hidrógeno del grupo formil al oxígeno puente provocando la pérdida de 28 unidades de masa. El fragmento resultante en el isómero cis presenta una ligadura olefínica.

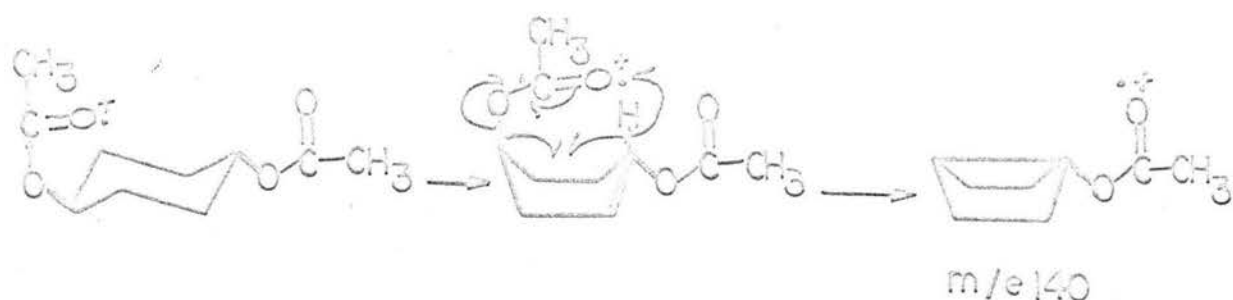


La formación de los fragmentos de  $m/e$  78 y 77, se debe posiblemente a la pérdida aguda de 2 unidades de masa ( $M-1$ ); ( $M-1$ ), del fragmento de  $m/e$  79 y esto puede ser que se verifique de la misma forma que el fragmento de  $m/e$  80, que perdía una unidad de masa, por otra parte es un fenómeno muy común en Espectrometría de Masas.

Al analizar el mecanismo de descomposición del diacetato trans del 1,4-ciclohexanodiol (espectro 7c), vemos que el fragmento de mayor estabilidad (pico base), presenta una  $m/e$  de 80 de la misma forma que lo hacían los diacetatos cis y trans. Esta analogía posiblemente se deba a la similitud en cuanto se refiere, al inicio de la fragmentación por la pérdida del ácido correspondiente ( en nuestro caso la pérdida del ácido acético). La posibilidad de que el compuesto inicie su fragmentación en la conformación de "silla" es más factible por causa del impedimento espacial, es así, que genera el fragmento de  $m/e$  140 con una abundancia relativa de 3.7 %.

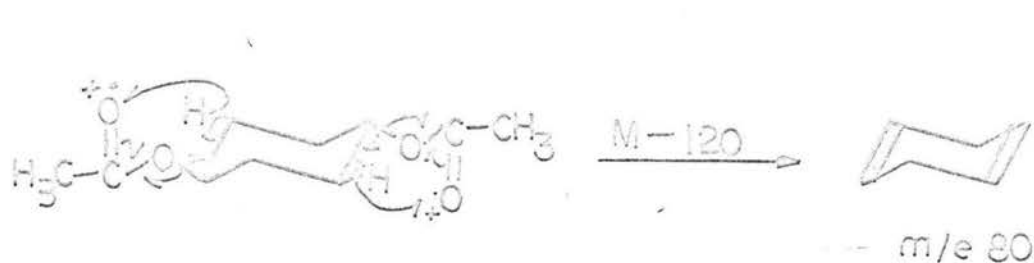


Es posible también, que el compuesto asuma la conformación de "bote" y que con la contribución de un protón de la posición 4 provoque la pérdida de ácido acético, de acuerdo con el siguiente esquema:

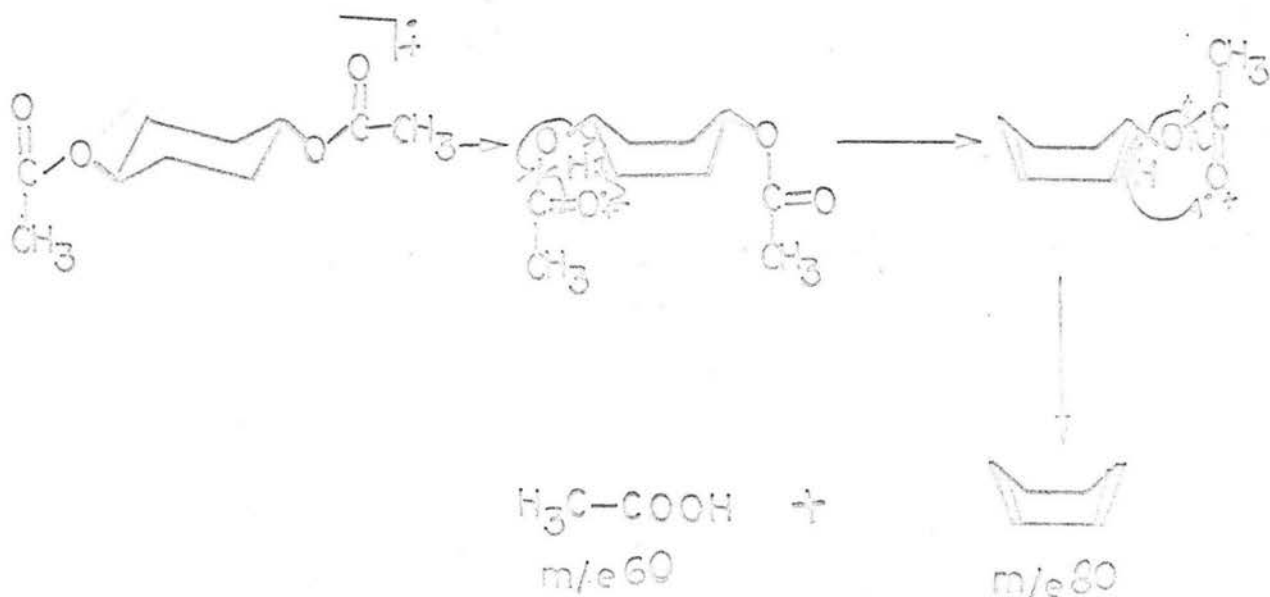


Posterior estudio sobre la pérdida del ácido acético, realizados por A.G. Sharkey y colaboradores,<sup>(30)</sup> en diacetatos cíclicos y disustituídos, confirman que evidentemente el primer paso es la pérdida de ácido acético.

La formación del pico base de m/e 80 en el isómero trans, parece que se da por causa de una pérdida doble del ácido acético y consecuentemente, dando lugar a la formación de una olefina con 2 dobles ligaduras. La conformación que preferentemente adopta es la de "silla", sin que esto signifique que no se pueda realizar en la conformación de "bote".



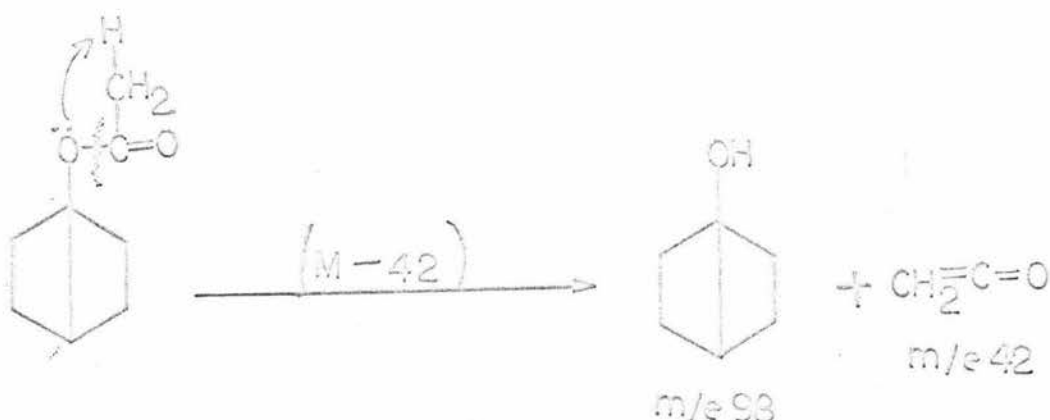
Contrariamente a lo que sucede en el isómero trans, en el cis diacetato del 1,4-ciclohexanodiol (espectro 8c), el pico base de m/e 80, parece que se forma cuando el compuesto adopta la conformación de "bote", cuando los 2 sustituyentes se encuentran en posición diecuatorial generando la olefina correspondiente. Es así que se forma también el fragmento de m/e 140, con una abundancia relativa de 4.4 %; ligeramente mayor que en el isómero trans. El probable mecanismo es el siguiente:



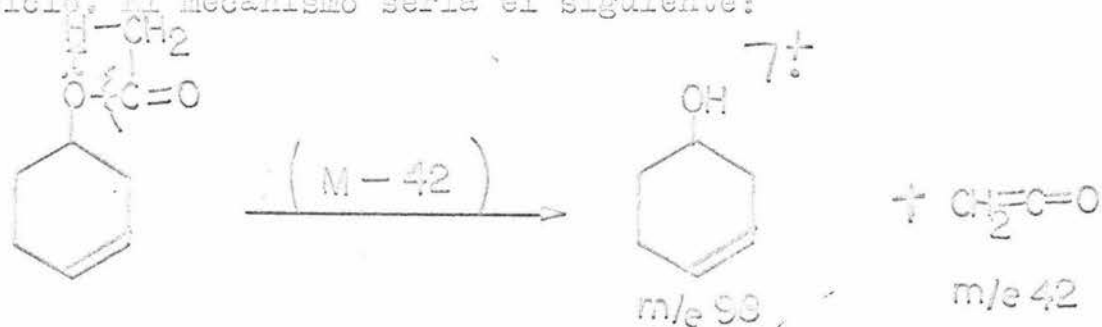
Es importante mencionar que en el espectro ampliado del isómero cis, se encuentran mínimos trazos de ácido acético, que al parecer sufren rápidamente una ruptura clásica alfa al carbonilo en los ácidos con la consecuente pérdida de 17 unidades de masa ( $M-17$ ; OH) y dan lugar a la formación del fragmento de m/e 43, que se encuentra en mayor abundancia en el isómero trans. Este es lógico ya que en los ciclohexanodiolos la pérdida de agua se da en una proporción de 3:1 favorable al isómero trans, consecuentemente la pérdida de







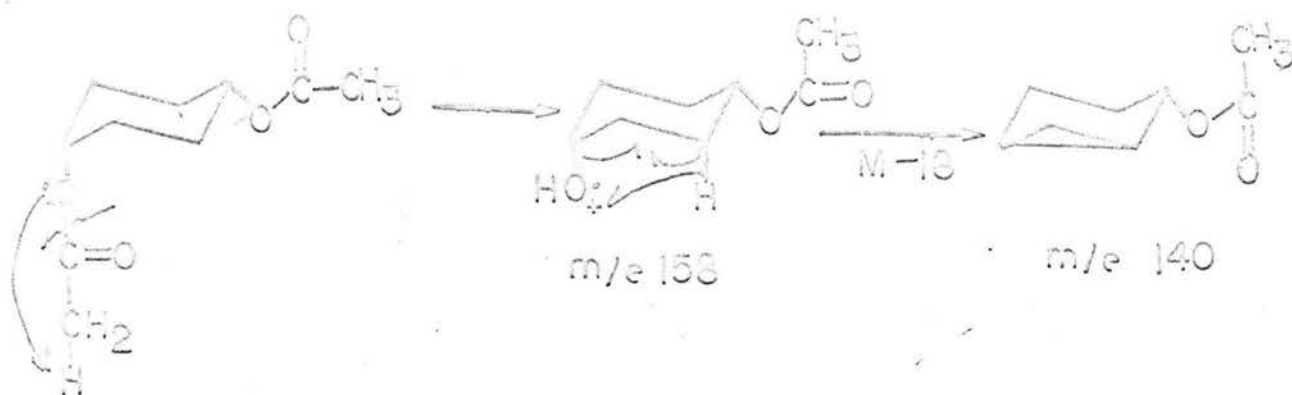
En el caso del isómero cis, la formación del mismo fragmento con una abundancia relativa de 16.9 %, se formaría a través del mismo mecanismo anterior, dando como resultado utro fragmento del mismo peso; pero con una doble ligadura en el ciclo. El mecanismo sería el siguiente:



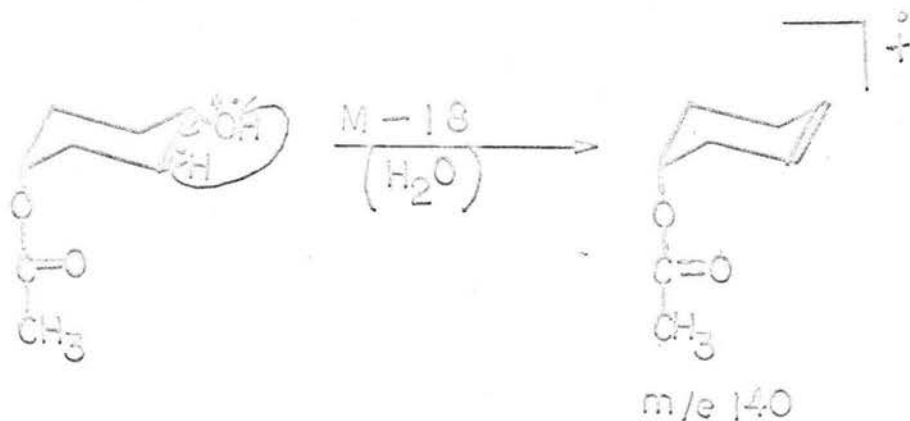
La mayor abundancia relativa del fragmento de m/e 98 en el isómero cis, se justifica por la presencia de la doble ligadura, que en alguna forma le confiere una relativa estabilidad. En cambio, en el fragmento proveniente del isómero trans, hay un puente 1,4 que le confiere cierta tensión. Es importante observar que el factor espacial se hace más notorio en los diacetatos que en los diformatos y esto es lógico, dado el cambio que se produjo en la molécula ( un hidrógeno por un metilo).

El fragmento de m/e 158, con una abundancia relativa

de 3.9 % en el isómero trans y 2.1 % en el isómero cis, se formaría por una ruptura clásica acil-oxígeno. El probable mecanismo sería el siguiente: -



La diferencia en abundancia relativa, se explicaría por la mayor estabilidad que le confieren los sustituyentes en posición diecuatorial, en el caso del isómero trans y axial-ecuatorial cuando se trata del isómero cis. Es posible también que el fragmento de m/e 140, se origine por una deshidratación del fragmento de m/e 158; de acuerdo con el siguiente mecanismo de fragmentación.



La formación del fragmento de m/e 83, con una abundancia relativa de 3.0 % en ambos isómeros, se haría por el mismo mecanismo que estudiamos ampliamente en los diformatos cis y trans y confirmados por los estudios de H. Karen y colaboradores, (25) en compuestos como el 1,2-ciclohexano diol.

La formación del fragmento de m/e 79 en los diacetatos y en los diformatos sigue el mismo mecanismo. En el caso del isómero trans diacetato, éste fragmento presenta una abundancia relativa de 35.5 % comparada con 13.7 % del fragmento proveniente del isómero cis. La explicación para esta mayor abundancia sería que el precursor en el caso del isómero cis es el pico base que se encuentra más estabilizado por causa de las ligaduras internas.

CONCLUSIONES.

- 1.- Se proponen 6 mecanismos de fragmentación, por Espectrometría de Masas, para los isómeros cis y trans del 1,4-ciclohexanodiol y sus derivados diformatos y diacetatos respectivamente.
- 2.- Se elucidan los 6 mecanismos propuestos.
- 3.- Se observa que la estereoquímica comanda definitivamente la fragmentación en uno u otro sentido, en cada isómero que se tenga.
- 4.- La ausencia del estudio de los mecanismos de fragmentación de los compuestos cis y trans dibenzoatos, ditosilatos, diftalatos, diuretanos y diéteres tritílicos, se debe fundamentalmente a que sufren una descomposición térmica antes de llegar a la cámara de ionización. Los espectros registrados corresponden según parece a la molécula incompleta.
- 5.- Se cree que la ausencia del ion molecular, en estos 10 compuestos, se deba fundamentalmente a la pirólisis que sufren y en parte también al elevado peso molecular de algunos de ellos, aproximadamente 600.
- 6.- Se hacen notar las principales diferencias espectrocópicas de los 16 compuestos ( 8 cis y 8 trans ). En el

I.R. la ubicación de las principales bandas de absorción y en R.M.N. el desplazamiento químico de los protones de la molécula.

- 7.- Se determinan 6 gráficas de los compuestos en estudio, no informadas en la literatura.
- 8.- Se acompañan las tablas comparativas de los 6 isómeros estudiados, no informadas también en la bibliografía.
- 9.- Puede realizarse un estudio profundo de ésteres isómeros cis y trans simétricos y disustituídos por Espectroscopía de I.R. ; R.M.N. y E.M. En el caso del I.R. el desplazamiento de la banda del carbonilo (C=O) provocado por la influencia del tamaño de los sustituyentes. En R.M.N. se analizaría el desplazamiento químico del protón de la base del éster, también provocado por las mismas causas. En E.M. puede demostrarse la rigidez de los isómeros cis y trans.
- 10.- Para constatar la viabilidad de estos mecanismos, sería conveniente marcar con deuterio las posiciones apropiadas de la molécula.
- 11.- Para un futuro trabajo sobre estos mismos compuestos, convendría realizar ensayos a temp. inferiores a  $135^{\circ}\text{C}$ , hasta que la molécula no de muestras de la más mínima descomposición.

12.- Al trabajar con estos compuestos, si fuera posible, debe utilizarse un sistema de introducción directa de la muestra, con el objeto de evitar la pirólisis y realizar una fragmentación completa de la molécula.



BIBLIOGRAFIA.

- 1.- McLafferty, W. Freud. Interpretación de los Espectros de Masas. Pags. 99-100; Barcelona España. Editorial Reverté S.A. 1969.
- 2.- McLafferty, W.F. Anal. Chem. 34; 2 (1962)
- 3.- McLafferty, W.F. Anal. Chem. 31; 477 (1959)
- 4.- McLafferty, W.F. Anal. Chem. 34; 26 (1962)
- 5.- Budzikiewicz, Djerassi and Williams, Mass Spectrometry of Organic Compounds. Pags. 107-111 San Francisco, California EEUU. Editorial Holden-Day Inc. (1967)
- 6.- Budzikiewicz, Djerassi and Williams. Mass Spectrometry of Organic Compounds. Pags. 107-111 San Francisco, California EEUU. Editorial Holden-Day Inc (1967)
- 7.- Owen, L.N. and Robins P.A. J. Amer. Chem. Soc. 320; (1949)
- 8.- Senderens, J.B. et Boulenc, J. A. Comp. Rend. 173, 1365 (1921)
- 9.- Coops, J. W. Dieske et Aten. A. Rev. Trav. Chim. 57; 303-315 (1938)
- 10.- Vogel. A. Practical Organic Chemistry. 3<sup>er</sup> Ed. pag. 385
- 11.- Charles, Moreau, M. ( Palfrey, L and Rothstein, B. ) Comp. Rend. 186; 1007-8 (1928)
- 12.- Perrine, D. and White, C. Williams. J. Amer. Chem. Soc. 69; 1592 (1947).

- 13.- Noice, D. S. ; Woo, G. I. ; Thomas, B. R. J. Org. Chem. 251; 260 (1960)
- 14.- Palfrey, M.L. et Tothstein B. Comp. Rend. 189; 188-9 (1929)
- 15.- Nicolet, Ben H. y Sacks, Jacob J. Amer. Chem. Soc. 47; 2348 (1925)
- 16.- Goggans, James F. and Copenhaver, J. E. J. Amer. Chem. Soc. 61; 2909 (1940)
- 17.- Dewey, Bartlett E. and Witt, F. Norman Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12; 459 (1940)
- 18.- Shriner, L. Ralph, Fuson, Reynold C., Curtin, David Y. The Systematic Identification of Organic Compounds. pages. 241-249, 5<sup>th</sup> Ed. HEUU, Editorial John-Wiley & Sons, Inc. 1964.
- 19.- Koeko, F. Rev. Trav. Chim. 54; 505 (1935)
- 20.- Van Ginkel, J. G. Rev. Trav. Chim. 149-164 (1942)
- 21.- MacDonald, C.G. , Shannon, J. S. and Sugowds Galina. Tetra-  
hedron Letters No. 13 pages. 807-814 (1963)
- 22.- Shapiro, R.H., Levine S. P. and Dumfield, A.H. Organic  
Mass Spectrometry, pages. 155 ; 383-388 (1971)
- 23.- Sasaki, S. , Itasaki, Y., Abe, H., Nakanishi, K., Suga, T., Shishihori, T. and Matsuura T. Organic Mass Spectrometry, pages. 62-63 (1969)
- 24.- Djerassi, Williams and Budzikiewicz, Mass Spectrometry of  
Organic Compounds. page. 115-116, Holden-Day Inc. San Fran-  
cisco, California HEUU. 1967.-



- 25.- Karen, M., Strong and Carl Djerassi. Organic Mass Spectrometry. pages. 631-639 (1969)
- 26.- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Spectrometry Identifications of Organic Compounds. Cap. 28, New. York. EMU. J. Wiley and Sons Inc. (1963)
- 27.- Beynon, J. E. Mass Spectrometry and Its Applications to Organic Compounds. pages. 29-33; 163-165. Cap. 8 y 9, New. York Ed. Elsevier Publishing Company (1960)
- 28.- Woodgate, D. Paul, Gray, T. Robin and Carl Djerassi; Organic Mass Spectrometry, pag. 257-271 (1970)
- 29.- Larsen, G. L. , Musher, W.K., Gray, T. Robin and Carl Djerassi, Organic Mass Spectrometry, page. 973-991 (1970)
- 30.- Sharkey, A.G., Schulz, J.L. and Friedel, R.A. Anal. Chem. 31; 87 (1959)
- 31.- Shermann, R. Williams, Millers C. Nancy and Goodwin, E. Sally Organic Mass Spectrometry, pages. 829-840 (1970)
- 32.- McLafferty, F.W. and Gohalke, R.S. Anal. Chem. 31; 2076 (1959)
- 33.- Beynon, F, and Holmes, J.L. Organic Mass Spectrometry , pages. 541-548 (1972).-