

## FRAGMENTACIÓN SELECTIVA DE LOS ENLACES URÓNICOS INTERNOS, PRESENTES EN EL POLISACÁRIDO DE LA *Cedrela odorata*, APLICANDO EL REARREGLO DE HOFMANN–CURTIUS

**María Isabel Bozo de González<sup>1\*</sup>, Maritza Martínez Carrizo<sup>1</sup>, Gladys León de Pinto<sup>1</sup>, María Leal<sup>1</sup>, Mariela Bracho Nava<sup>2</sup>, Jorge Ángel Guio<sup>3</sup>**

1. Centro de Investigaciones en Química de los Productos Naturales, Facultad de Humanidades y Educación, La Universidad del Zulia, Venezuela. Correo electrónico: mibodegon2003@yahoo.es

2. Departamento de Química, Escuela de Bioanálisis, Facultad de Medicina, La Universidad del Zulia, Venezuela. Universidad del Zulia, Venezuela.

3. Laboratorio de Síntesis Orgánica, Facultad Experimental de Ciencias, La Universidad del Zulia, Venezuela.

*Recibido: Marzo 2012; Aceptado: Septiembre 2012*

### RESUMEN

Se aplicó el método endógeno del Rearreglo de Hofmann–Curtius a la goma *Cedrela odorata* (*Meliaceae*) para recabar mayor información acerca de los ácidos urónicos internos presentes en su estructura. La goma purificada, se permitiló y se sometió a la secuencia de reacciones involucradas en dicho rearreglo, para obtener una mezcla de oligosacáridos con residuos pentitoles terminales, seguido de su aislamiento y caracterización mediante RMN y CG–MS, previa derivatización a acetatos de alditoles. El monitoreo de las reacciones se llevó a cabo mediante espectroscopía de infrarrojo. Durante el rearreglo, hubo fragmentación de los xilitoles, obtenidos por modificación de los residuos de ácidos urónicos internos, a gliceroles, perdiéndose así, la información relativa a los carbonos secundarios involucrados en los enlaces uronosil y de los azúcares neutros unidos a dichos residuos ácidos. Por otra parte, la espectroscopía de RMN reveló que la modificación de estos últimos no fue completa. Las condiciones de reacción del rearreglo de Hofmann–Curtius no son las adecuadas para lograr el aislamiento de oligómeros–pentitoles internos de la goma de *C. odorata*.

**Palabras claves:** Meliaceae, *Cedrela odorata*, Rearreglo de Hofmann–Curtius, reacciones endógenas, exudados gomosos.

### ABSTRACT

The Hofmann–Curtius rearrangement was applied to *Cedrela odorata* gum exudate (*Meliaceae*) to obtain major information about the internal uronic acids present in its structure. The purified and permethylated gum, was submitted to the sequence of reactions involve in this rearrangement, to obtain a mixture of terminal pentitol–oligosaccharides, followed by its isolation and characterization using NMR and GC–MS, previous derivatization to alditol acetates. The monitoring of the reactions was carried out by means of infrared spectroscopy. During the rearrangement, there was fragmentation of the xylitol residues, obtained by modification of the internal uronic acids, to glycerols, losing information by his way about the secondary carbons involved in the uronosyl linkages and the neutral sugars linked to them. In additions, the <sup>13</sup>C NMR spectrum revealed that the modification of these internal uronic acids was not complete. The conditions of the reaction of the Hofmann–Curtius rearrangement were not adequate to achieve the isolation of the terminal pentitol– oligomers from *C. odorata* gum.

**Key words:** Meliaceae, *Cedrela odorata*, Hofmann–Curtius rearrangement, endogenous reactions, gum exudates.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los exudados gomosos son sistemas heterogéneos de gran complejidad estructural, excretados por árboles que crecen en regiones tropicales y subtropicales del mundo, como respuesta a una estimulación adecuada, entre ellas, traumatismos en el tallo, remoción de ramas o por la presencia de insectos, bacterias u hongos [1]. Se ha demostrado que estos sistemas, están constituidos, principalmente, por una fracción glucídica y un material proteico, representado por un complejo arabinogalactán–proteína (AGP), glicoproteínas y péptidos [2].

La fracción glucídica, mayoritaria, está representada por un heteropolisacárido ácido,

constituido por azúcares neutros, entre ellos hexosas (galactosa, glucosa y fructosa), pentosas (arabinosa), metilpentosas (ramnosa) y ácidos urónicos (ácido D-glucurónico, su 4-O-metil- $\alpha$ -D-éster y ácido D-galacturónico); estos ácidos urónicos existen en la estructura del polímero parcialmente neutralizados por cationes, entre ellos: calcio, magnesio, potasio y sodio.

El aislamiento de oligosacáridos ha permitido profundizar en el conocimiento de las estructuras internas de estos polímeros complejos [3]. Por otra parte la aplicación de métodos endógenos específicos se ha utilizado para complementar los estudios estructurales realizados mediante el uso de la metodología química clásica para el estudio de carbohidratos [4].

Las reacciones endógenas específicas (Método de Decarboxilación–Acetoxilación, Rearreglo de *Hofmann–Curtius* y la Reacción de la 5-hexenosa), constituye un grupo de secuencia de reacciones químicas, que persiguen en primer lugar, modificar estructuralmente los residuos de ácidos urónicos internos y posteriormente, romper selectivamente los enlaces uronosil, dejando libres los oligosacáridos internos para su aislamiento y caracterización [5]. Se han aplicado con éxito en el estudio de los polisacáridos ácidos presentes en la mucina de *Drosera binata* y *Drosera capensis* [6], en las gomas de *Anogeissus leiocarpus* [7], *Acacia senegal* [8], *Khaya ivorensis* [9] y *Anadenanthera colubrina* [10], en arabinoglucuromananes extracelulares de *Nicotinia tabacum* y en polisacáridos aislados de *Fusarium sp.* [11].

*Cedrela odorata* (Meliaceae), árbol diseminado en las zonas bajas del *Oriente y Occidente de Venezuela*, exuda una goma clara y transparente, muy soluble en agua. La preparación de una serie de productos degradados, obtenidos por hidrólisis ácida, degradaciones de *Smith* sucesivas, y las evidencias espectroscópicas han demostrado que los ácidos urónicos están presentes, tanto en el núcleo, como en las ramificaciones de la estructura del polisacárido [12].

La reacción de decarboxilación– acetoxilación de la goma de *C. odorata* demostró, que el carbono 4 (C-4), de los residuos de ácidos urónicos, probablemente se encuentran involucrados en los enlaces uronosil internos, sin embargo, durante la reacción se perdió información acerca de los azúcares internos unidos a este carbono secundario [7].

El objetivo de esta investigación es aplicar otro método endógeno específico, el Rearreglo de *Hofmann–Curtius*, a fin de precisar y recabar mayor información acerca de los ácidos urónicos internos presente en la goma de *Cedrela odorata*.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

**2.1. Origen y colección de la muestra.** Los especímenes seleccionados, ubicados en el *Consejo de Ciruma, Municipio Miranda del Estado Zulia*, fueron identificados taxonómicamente como *Cedrela odorata* L., por la Licenciada *Carmen Clamens*, botánica taxonomista de La

*Universidad del Zulia.* La producción de goma se estimuló mediante la práctica de heridas, realizadas a nivel del tronco, en época no lluviosa. La goma se recolectó, en períodos variables (8–15 días), después de su producción (Enero–Marzo, 2008).

**2.2. Purificación de las gomas.** La goma colectada (3 g), se limpió manualmente y se disolvió en agua destilada (100 mL). La solución se filtró, a través de gasa y papel *Whatman* N° 41 y se dializó, contra agua de chorro circulante (48 h) para la remoción de productos de bajo peso molecular. La goma purificada se obtuvo por liofilización (*Liofilizador Labconco Freeze-Dryer* 8), a presión y temperatura controladas, previa congelación mediante una mezcla frigorífica acetona–hielo seco.

**2.3. Rearreglo de *Hofmann–Curtius*.** El Rearreglo de *Hofmann–Curtius* para carbohidratos involucró tres etapas: metilación, saponificación y modificación del residuo ácido.

**2.3.1.– Metilación de las gomas purificada.** La goma purificada (300 g) se metiló secuencialmente según las metodologías descritas por *Haworth* [13], y *Purdie e Irvine* [14].

**2.3.2. Saponificación de los productos permetilados.** El polisacárido permetilado (200 mg), proveniente de la goma en estudio se saponificó a temperatura ambiente (25°C) con hidróxido de sodio (20%, pH 12, 24 horas). El producto saponificado se ajustó a una acidez determinada (pH 4) por la adición de ácido sulfúrico (6 N). Se extrajo con cloroformo caliente y se secó sobre sulfato de sodio anhidro (24 horas). El extracto se filtró, redujo en volumen y precipitó con éter de petróleo para obtener un precipitado blanco amarillento como producto permetilado ácido.

### **2.3.3. Modificación del residuo ácido constituyente de las gomas.**

**2.3.3.1. Preparación del cloruro de ácido a partir del producto permetilado.** El cloruro de ácido se preparó a partir del producto permetilado ácido de la goma estudiada. La muestra saponificada (50 mg), se trató con dimetilformamida (2 mL), y con cloruro de tionilo (2 mL). La mezcla de reacción se calentó bajo reflujo continuo (60°C, 30 minutos), en presencia de benceno seco (2 mL, 60°C, 30 minutos). La muestra, bien tapada, se mantuvo en reposo (25°C, 24 horas), en la campana de extracción. El cloruro de ácido de cada muestra, se extrajo con benceno seco, varias veces y se redujo en volumen hasta la obtención de un aceite marrón, que posteriormente cristalizó (30 mg). El producto se disolvió en diclorometano (1 mL), se precipitó con éter de petróleo (100 mL) y se obtuvo como un precipitado marrón.

**2.3.3.2. Preparación de la amida.** Este producto se preparó a partir del cloruro de ácido (30 mg). La muestra se disolvió en diclorometano (2 mL), se añadió una solución acuosa de hidróxido de amonio (25%, 2 mL) a baja temperatura, para evitar la hidrólisis posterior del producto [15]. La agitación mecánica facilitó la reacción (25°C, 5 horas). La mezcla de reacción se secó con sulfato de sodio anhidro (24 horas), filtró y se redujo en volumen hasta sequedad.

**2.3.3.3. Preparación del éster de amida (carbamato).** El carbamato se preparó a partir de la amida (130 mg), por adición de alcohol terbutílico (8 mL), piridina (0,2 mL) y tetracetato de plomo (700 mg). La mezcla de reacción se calentó bajo reflujo (15 h), se diluyó con alcohol terbutílico (10 mL), se filtró y concentró a un volumen menor (1mL). El producto se separó por cromatografía de columna, utilizando una fase adecuada (*Sephadex LH-20*) y diclorometano como eluyente, para obtener el carbamato purificado.

**2.3.3.4. Obtención de la mezcla de oligosacáridos.** El carbamato purificado (50 mL) se mezcló con ácido fórmico (98%, 2 mL, 25°C, 4 horas), extrajo con diclorometano y se redujo en volumen. Posteriormente, se añadió borohidruro de sodio (75 mg) en agua (2 mL, 15 horas). El exceso de reactivo se eliminó con ácido acético (10 mL) y se añadió la resina intercambiadora *Amberlite IR-H<sup>+</sup>* (pH 5). La solución se lavó varias veces con metanol (20 mL), para eliminar el exceso de ácido acético, por condensación en un rotavapor *Büchi RE-110*, conectado a un sistema de vacío a temperatura adecuada (30°C) y se obtuvo la mezcla de oligosacáridos permetilados con residuos de pentitol terminal (5 mL).

**2.4. Aislamiento de oligosacáridos permetilados con residuos pentitoles terminales [7].** El aislamiento de los oligosacáridos permetilados, con residuos pentitoles terminales, comprende varias etapas.

**2.4.1. Benzoilación de la mezcla de oligómeros.** La mezcla de oligosacáridos permetilados (50 mg), se disolvió en piridina (2 mL), se agregó cloruro de benzoílo (0,25 mL, 0°C) y se mantuvo a temperatura adecuada (25°C, 24 horas). La mezcla de reacción se enfrió mediante la adición de hielo y se colocó en un baño de agua fría. La extracción se llevó a cabo con diclorometano (100 mL). La capa orgánica se lavó varias veces con bicarbonato de sodio y se redujo a sequedad hasta eliminar el disolvente en el rotavapor.

**2.4.2. Cromatografía de gel-filtración a columna abierta.** La mezcla de oligosacáridos benzoilados obtenidos en la etapa anterior se separó mediante una columna de vidrio (27 x 1,3 cm), empacada con *Sephacryl S-400-HR* empleando etanol como eluyente. El perfil de elución de la mezcla de oligosacáridos correspondiente a las gomas en estudio, se obtuvo a 258 nm. Las diferentes fracciones de los oligosacáridos obtenidos se aislaron y caracterizaron.

**2.4.3. De-o-benzoilación de los oligómeros aislados [7].** Los oligosacáridos benzoilados aislados, se trataron con metóxido de sodio recién preparado [disolución de sodio metálico (43 mg) en metanol grado HPLC (1 mL)]. Se añadió la resina intercambiadora *Amberlite IR-H<sup>+</sup>*, filtró y se redujo en volumen, para obtener los oligosacáridos de-o-benzoilados.

**2.5. Caracterización de los oligosacáridos aislados mediante GC-MS.** Los oligosacáridos aislados, después de la aplicación del Rearreglo de *Hofmann-Curtius*, se caracterizaron por

cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa (CG–MS). La aplicación de esta técnica requiere la preparación de los acetatos de alditoles correspondientes (derivados volátiles), preparados según lo describe la literatura [4].

**2.5.1. Análisis de los acetatos de alditoles (CG–MS).** Las mezclas de acetatos de alditoles obtenida para cada oligómero, se inyectaron en un cromatógrafo de gases *Agilent Technologies 7890A GC System* acoplado a un espectrómetro de masas *Agilent Technologies 5975 Inertxl EL/CL MSD* (GC–MS), provisto de una columna (250 μm x 0,25 μm) ID. *Agilent 19091S–433* revestida con HP–5MS 5% fenil metil silos: 400.46169 como fase estacionaria. Se utilizó como gas portador helio a una velocidad de flujo de 1 mL/min. Las temperaturas del inyector y de la interfase se fijaron en 250 y 280°C, respectivamente. La temperatura del horno se incrementó desde 70 hasta 300°C a una velocidad de 10°C/min. El intervalo de masa registrado fue de 30 hasta 550 m/z.

**2.6. Caracterización de los oligosacáridos aislados por espectroscopia de rmn (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) unidimensional.** Los oligosacáridos aislados por la aplicación del Rearreglo de Hofmann–Curtius se caracterizaron, así mismo, mediante espectroscopia de RMN unidimensional, utilizando un espectrómetro *Avance DRX–400* operado a 399.944 y 100.572 MHz para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, respectivamente. El estudio incluyó además, la técnica DEPT–135. Las muestras de los oligosacáridos (50–100 mg) se disolvieron en agua deuterada (0,5–1,0 mL); los datos se acumularon a una temperatura de 25°C. Los datos se reportaron en ppm (δ) utilizando el tetrametilsilano (TMS) como estándar externo.

**2.7. Espectroscopia de infrarrojo (I.R.).** El seguimiento de cada una de las reacciones químicas involucradas en el Rearreglo de *Hofmann–Curtius*, se hizo por espectroscopia de i.r. Se usó un espectrofotómetro de infrarrojo con *Transformada de Fourier*, modelo FTIR–8300, marca *Shimadzu*. Las muestras originales, permetiladas y saponificadas se disolvieron en cloroformo, mientras que las amidas y los derivados benzoilados se disolvieron en metanol y diclorometano, respectivamente.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El espectro de infrarrojo (i.r.) de la goma original de *C. odorata* muestra las vibraciones de tensión y flexión (cm<sup>-1</sup>) características de los grupos funcionales presentes en la estructura de este heteropolisacárido ácido (Tabla 1, Figura 1). La goma purificada se permetiló como requisito indispensable para la aplicación del Rearreglo de *Hofmann–Curtius*. La permetilación garantiza que la modificación estructural se lleve a cabo específicamente a nivel de residuos de azúcares ácidos internos (ácidos urónicos) (–COOH). Los grupos hidroxílicos libres (–OH) de los azúcares (anillos piranósidos y furanósidos) involucrados en la estructura del polisacárido, se transforman en éteres, los cuales no participan en las reacciones sucesivas. La desaparición de la banda ancha (3.500),

característica de los grupos hidroxílicos ( $-OH$ ) de los azúcares (anillos piranósidos y furanósidos) involucrados en la estructura del polisacárido y la presencia de la banda de carbonilo de éster (1.716) en el espectro de i.r., son indicadores espectroscópicos que demuestran el éxito de la permetilación (Figura 2). La banda del carbonilo es poco intensa, debido probablemente a que las moléculas de ésteres, tienden a adoptar una conformación en el equilibrio, en la cual el momento dipolar del enlace carbonilo ( $C=O$ ), se encuentra disminuido [16]. Los efectos estéricos podrían también contribuir con este hecho, debido a la complejidad del polímero [17]. El proceso de permetilación se llevó a cabo varias veces para garantizar el rendimiento adecuado que garantizara el desarrollo satisfactorio de las etapas sucesivas que constituyen el Rearreglo de *Hofmann–Curtius*.

Tabla 1. Vibraciones de alargamiento y flexión características de la goma original de *Cedrela odorata*.

Grupos Funcionales Reportados	Bandas de vibración ( $\text{cm}^{-1}$ ) Observados	<i>C. odorata</i>
$-OH$	<b>3.500–3.300</b>	<b>3.500</b>
$-C-H$ (alargamiento)	<b>1.380–1.370</b>	<b>1.375</b>
<b>1460–1375</b>	<b>1.460</b>	<b>1.460</b>
$-C=O$ (alargamiento)	<b>1.750–1.650</b>	<b>1.656</b>
$-C-O$ (alargamiento)	<b>1.260–1.050</b>	<b>1.080</b>

\* Fuente: Ralph J. Fessenden y Joan S. Fessenden. Química Orgánica. Segunda Edición 1983. Grupo Editorial Iberoamericana, S.A. de C.V.

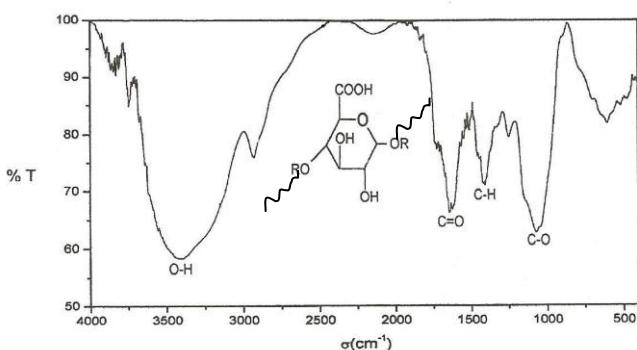


Figura 1. Espectro de i.r. de la goma original de *Cedrela odorata*

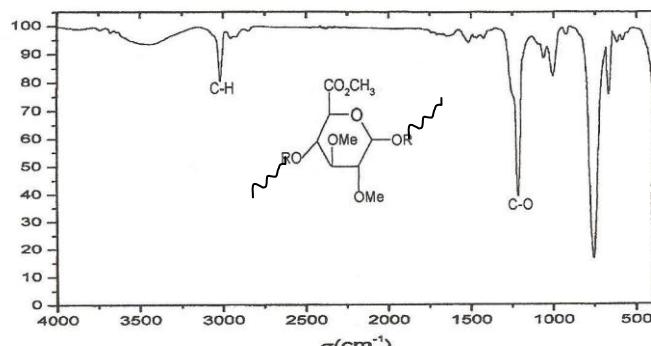


Figura 2. Espectro de i.r. de la goma permetilada de *Cedrela odorata*

La reacción de saponificación del producto permetilado de las muestras investigadas se evidenció por la aparición de las bandas de vibración de alargamiento característica del  $-OH$  (3.500) y del grupo carbonilo de ácido (1.750) en el espectro de i.r. (Figura 3). Este proceso de deesterificación, permitió regenerar los grupos carboxílicos presentes en la estructura, mientras los grupos eterificados permanecieron inalterados ( $-OCH_3$ ). Se observó también un pico de  $C=O$  de poca intensidad en el equilibrio, probablemente debido a que el momento dipolar del enlace

carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ), se encuentra disminuido [16]. Los efectos estéricos podrían también contribuir con este hecho, debido a la complejidad del polímero [17].

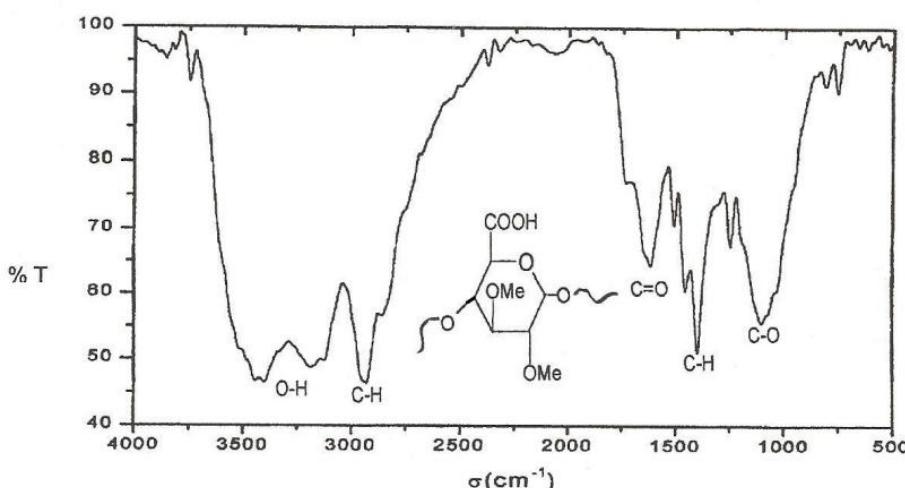


Figura 3. Espectro de i.r. de la goma saponificada de *Cedrela odorata*.

Se prepararon cloruros de ácido a partir de la goma permetilada y saponificada de *C. odorata*. Los halogenuros de ácido son los más reactivos de todos los derivados de ácidos, debido a que, el ión halogenuro es un buen grupo saliente y unido al carbono positivo de un grupo carbonilo se desplaza más fácilmente que cuando está unido a un carbono alquílico. La reacción tiene dos etapas, la primera es la adición del nucleófilo al grupo carbonilo seguida por la eliminación del ión cloruro; el resultado de esta reacción es una sustitución acil nucleofílica [17]. En el espectro de i.r. de esta etapa se encuentran bien definidas las bandas de amida (Figura 4). Se destaca una banda intensa (3.400), característica de las vibraciones de alargamiento de N–H de amida, que aparece probablemente solapada con la correspondiente al grupo O–H debido a la humedad del producto. La banda I intensa (1.700) debido a la presencia del grupo carbonilo de amida, se observa a un desplazamiento menor que la banda correspondiente al ácido (1.750) en el espectro anterior (Figura 3), también se observan las bandas de flexión de N–H (banda II de amida a 1.652) (Figura 4).

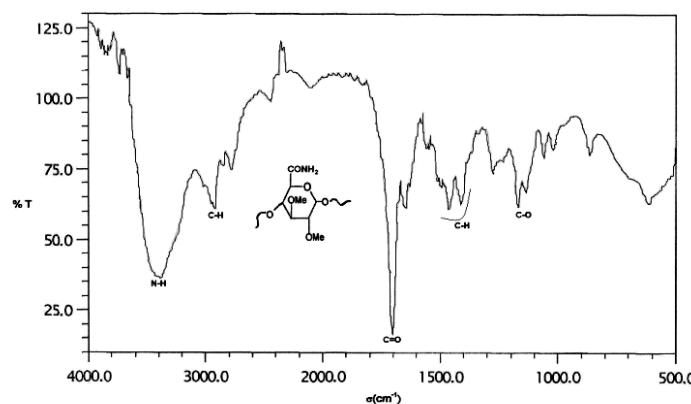


Figura 4. Espectro de i.r. de la goma amidificada de *Cedrela odorata*.

En los espectros de la goma permetilada, saponificada y amidificada aparece la banda de vibración del carbonilo de éster de amida (carbamato), a una frecuencia mayor (1.740) y desaparece de la banda I del carbonilo de amida (1.700) como indicadores del éxito de este proceso (Figura 5). La obtención del carbamato representa el Rearreglo de *Hofmann–Curtius*.

Las mezclas de oligómeros obtenidas con residuos pentitoles terminales se logró, mediante una reducción con borohidruro de sodio. Los derivados adecuados de los oligómeros pentitoles se prepararon por benzoilación para hacer posible su detección en el UV ( $\lambda_{\text{máx}}$  258 nm).

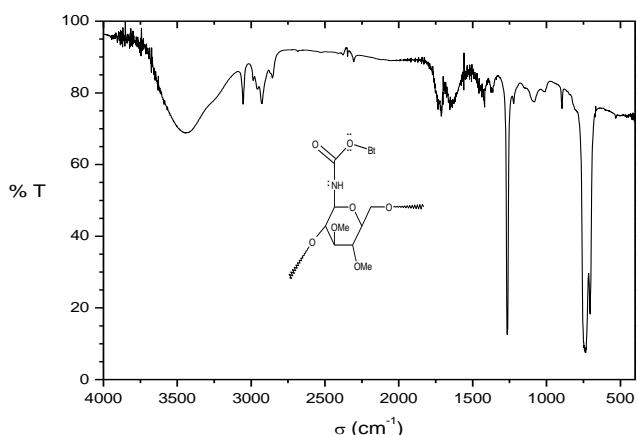


Figura 5. Espectro de i.r. del éster de amida (carbamato) de *Cedrela odorata*.

El perfil de elución de la mezcla de oligómeros benzoilados de la goma de *C. odorata* (Figura 6), se obtuvo por cromatografía de exclusión (gel-filtración). Se observó la presencia de cuatro oligómeros principales, con un volumen de elución comprendido entre 18 a 100 mL. El volumen muerto se determinó con *Blue Dextran* ( $\lambda_{\text{máx}}$  625 nm). Los oligómeros aislados se de-o-benzoilaron por un tratamiento adecuado con metóxido de sodio recién preparado. Una porción se utilizó para su análisis mediante espectroscopía de RMN y la otra, para la preparación los acetatos de alditoles correspondientes.

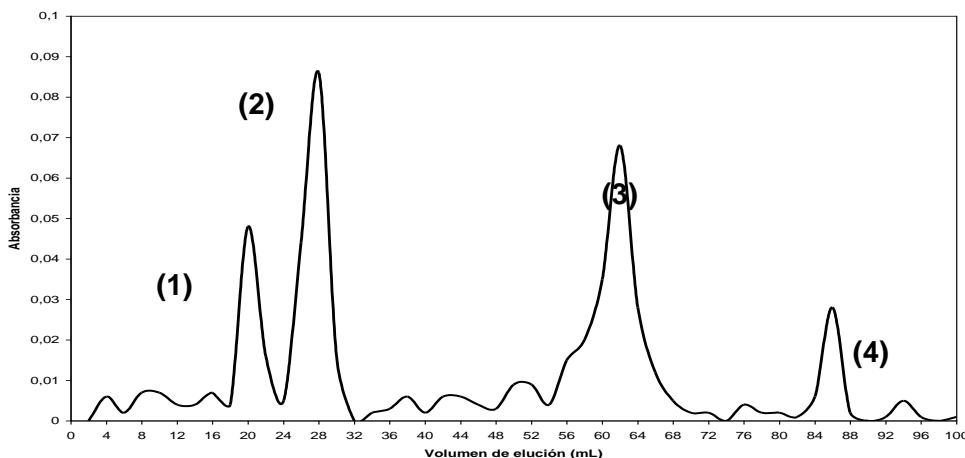


Figura 6. Perfil de elución de la mezcla de oligómeros pentitoles.

- ❖ Fase estacionaria: *Sephadex S-400-HR* (columna de vidrio de 27,5 cm x 1 cm).
- ❖ Fase móvil: Etanol absoluto. Volumen muerto ( $V_0$ ) = 16 mL.

El análisis de los acetatos de alditoles de los oligómeros obtenidos (véase la Tabla 2), evidenció la presencia de un pico (8,24 minutos) assignable al ácido benzoico, obtenido como producto secundario en la etapa de de-o-benzoilación. Por otra parte, la aparición de un pico (10,25 minutos) (Figura 7), en la mayoría de los oligómeros aislados, assignable al triacetato de glicerol, podría indicar que durante la secuencia de reacciones se fragmentaron gran parte de los residuos de xilitoles, obtenidos por modificación de los ácidos urónicos internos. Estos datos de metilación no permitieron distinguir el carbono secundario del residuo ácido involucrado en el enlace uronosil, así mismo, no fue posible obtener la información relativa a los azúcares unidos a este residuo; algunos pudieron ser eliminados durante la secuencia de reacciones a la cual fue sometido el polisacárido y/o por volatilización, al ser inyectados en el cromatógrafo de gases. Se observó además, en la mayoría de los cromatogramas realizados la aparición de un pico assignable a pentacetatos de xilitol (13,36 minutos), lo cual sugiere que algunos residuos de ácido modificados probablemente experimentaron de-o-metilación durante la primera etapa (hidrólisis) y luego acetilación, durante la preparación de los acetatos de alditol. Por otra parte, aunque los espectros de RMN ( $^{13}\text{C}$  y DEPT-135) mostraron poca resolución, en ellos destacó la señal a campo bajo (175 ppm), assignable al carbonilo de ácido (C=O), lo cual sugiere que la modificación de estos grupos no fue completa al aplicar el rearreglo de *Hofmann-Curtius*.

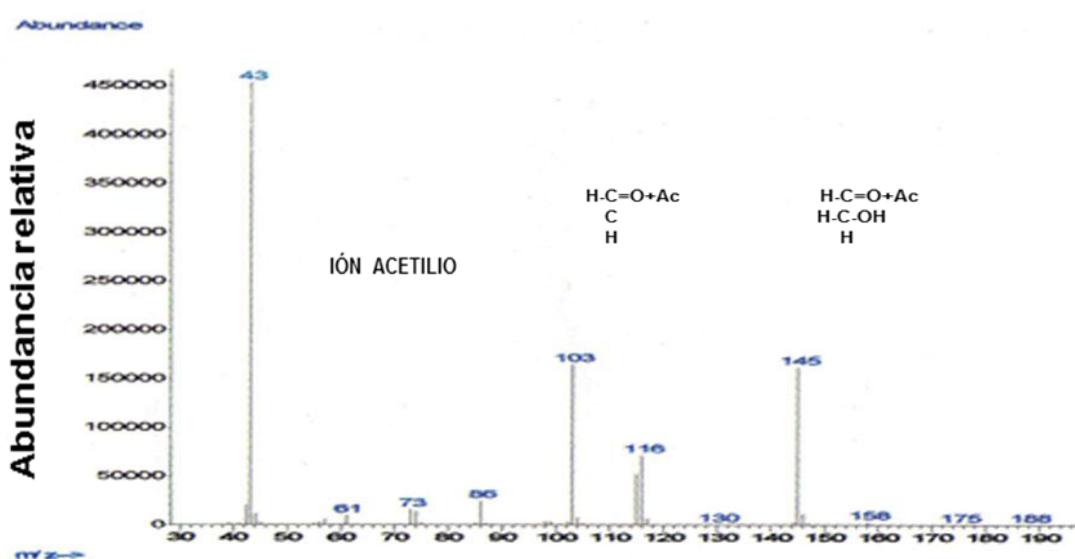


Figura 7. Patrón de fragmentación del triacetato de glicerol (Tr = 10,25 minutos).

Tabla 2. Análisis de los acetatos de alditoles (gc-ms) de los oligómeros pentitoles aislados de la goma de *Cedrela odorata*.

<i>T<sub>R</sub></i> (min)	Oligosacárido	Acetato de alditol	Patrón de fragmentación ( <i>m/z</i> )
8.24	1 y 2	Ácido benzoico	39, 45, 51, 77, 105 (pico base), 122 ( $M^+$ )
10.25	1, 2, 3 y 4	Triacetato de glicerol	43 (pico base), 73, 86, 103, 145,
13.36	1	Pentaacetato de xilitol	43, 51, 63, 75, 89, 115, 127, 144 (pico base), 186

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos sugieren que algunos de los residuos de xilitoles terminales, obtenidos por modificación de los ácidos urónicos internos, pudieron experimentar fragmentación a gliceroles, y en otros casos, la reducción de los grupos ácidos pudo ser incompleta aplicando el Rearreglo de *Hofmann–Curtius* y por lo tanto, no se logró obtener información acerca del carbono secundario de los residuos de ácidos urónicos internos involucrados en el enlace glucosídico, ni de los azúcares neutros unidos a los mismos. Las condiciones de reacción del rearrreglo de *Hofmann–Curtius* no son las adecuadas para lograr el aislamiento de oligómeros–pentitoles internos de la goma de *C. odorata*.

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] Jones JKN, Smith F, *Adv. in Carb. Chem.*, **4**, 243 (1949)
- [2] Sidding NE, Osman ME, Al-Assaf S, Phillips GO, Willians PA, *F. Hydrocolloids*, **19**, 679 (2005)
- [3] Graterol E, Mesa L.M, Rodríguez de Valero S, Ortega J, Avila D, León de Pinto G, *Afinidad*, **62** (518), 302 (2005)
- [4] Bozo de González MI, León de Pinto G, Martínez M, Michelena de Báez E, Ángel J, *CIENCIA*, Vol. **12** (3), 215 (2004)
- [5] Aspinall GO, *Acc. Chem. Res.*, **20**: 114 (1986)
- [6] Aspinall GO, Puvanesarajah V, *Carb. Res.*, **131**, 53 (1984)
- [7] Aspinall GO, Puvanesarajah V, *Can. J. C. Chem.*, **61**, 1864 (1983)
- [8] Aspinall GO, Knebl MC, *Carb. Res.*, **157**, 257 (1986)
- [9] Aspinall GO, Khondo L, Kinnear J, *Carb. Res.*, **179**, 211 (1988)
- [10] Delgobo CL, Philip AJ, Gorín A, Tischer MI, *Carb. Resch.*, **320**, 167 (1999)
- [11] Jirabara T, Kaoru T, Shojiro I, *J. Biochem.* **111**, 236 (1992)
- [12] González de Troconis N, Martínez M, León de Pinto G, Bahsas, *CIENCIA* **9** (2), 285 (2001).
- [13] Haworth HN, *J. Chem. Soc.* **107**, 8 (1915)
- [14] Purdie e Irvine, *J. Chem. Soc.*, **83**, 1021 (1903)
- [15] Shriner RL, Fuson RC, Curtin DY “Identificación sistemática de compuestos orgánicos”. Editorial Limusa, S.A. de C.V. Grupo Noriega Editores. Undécima edición. Balderas 95, México, D.F. Capítulo 20, p. 691 (1995)
- [16] Marcano D, Cortes L “Química Orgánica”. Editorial Reverté Venezolana. Tomo 2, Caracas, Venezuela. p. 629 (1982)
- [17] Fessenden R, Fessenden J “Química Orgánica”. Segunda Edición. Grupo Editorial Iberoamericana, S.A. de C.V. (1983)