

ESPECTROS DE MASAS DE ALGUNOS DERIVADOS DE PIMARANES

TOMASZ M. STAWIŃSKI

Departamento de Biofísica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas (ENCB)
Instituto Politécnico Nacional, México

MARIO DE LA PARRA G.

División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)

Resumen: En este trabajo se reportan cinco espectros de masas de algunos derivados de pimaranes, compuestos que muestran actividad farmacológica. Los datos obtenidos de espectros confirman el carácter insaturado de los compuestos en la posición $C_{14}-C_8$.

MASS SPECTRA OF SOME PIMARANE DERIVATIVES

Abstract: In this paper we are reporting five mass spectra of some pimarane derivatives, compounds with pharmacological activity. The obtained data confirm the unsaturated character of the compounds in the $C_{14}-C_8$ position.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos de origen natural muestran muy frecuentemente gran actividad biológica. Los pimaranes naturales obtenidos de la planta *Piquería trinervia in.* (Jiménez, 1980) fueron reportados como compuestos biológicamente activos. En el mismo trabajo se reportó el método de aislamiento y datos sobre actividad farmacológica de dos compuestos naturales, trinervina y methyltrinervina. Sin embargo, escasos datos espectrofotométricos no permitieron establecer la estructura de los compuestos, y sugirieron la existencia de doble enlace en la posición C_7-C_8 . En un trabajo anterior (Stawiński, 1985) hemos reportado los espectros de masas de cuatro compuestos naturales y sintetizados a partir de la trinervina, demostrando que los naturales obtenidos por el camino que ha descrito Jiménez, poseen el esqueleto de pimaranes con el doble enlace en la posición

$C_{14}-C_8$. Estos datos se confirmaron por los espectros de los compuestos sintetizados. En este trabajo reportamos cinco compuestos sintetizados a partir de la trinervina, confirmando la estructura característica para los compuestos del grupo de pimaranes.

METODOLOGÍA

Los espectros de masas se corrieron utilizando el equipo de *DuPont 500 B* con doble fuente iónica ET/QI, a energía de electrones de 70 eV y la temperatura de la fuente iónica a 190°C. Los compuestos fueron sintetizados según la metodología descrita por Jiménez y De la Parra (De la Parra, 1981).

RESULTADOS

En las figuras 1 a 5 se presentan los espectros obtenidos para los compuestos: isotrinervina (1), trimethyl-ether de trinervina (2), acetato de trinervina

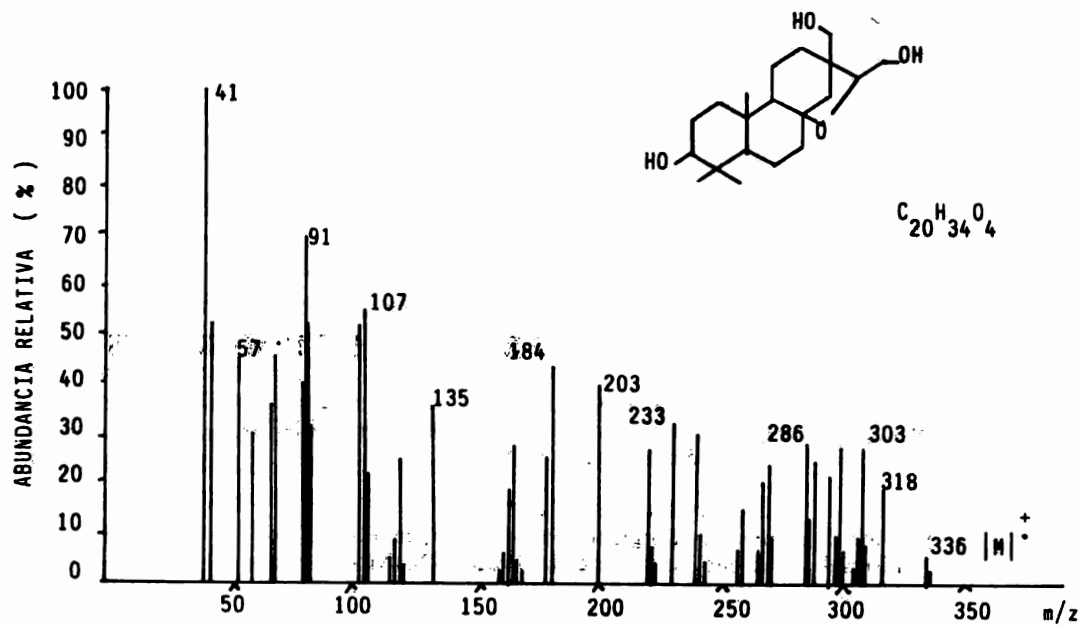


Fig. 1. Espectro de masa de isotrinervina (1).

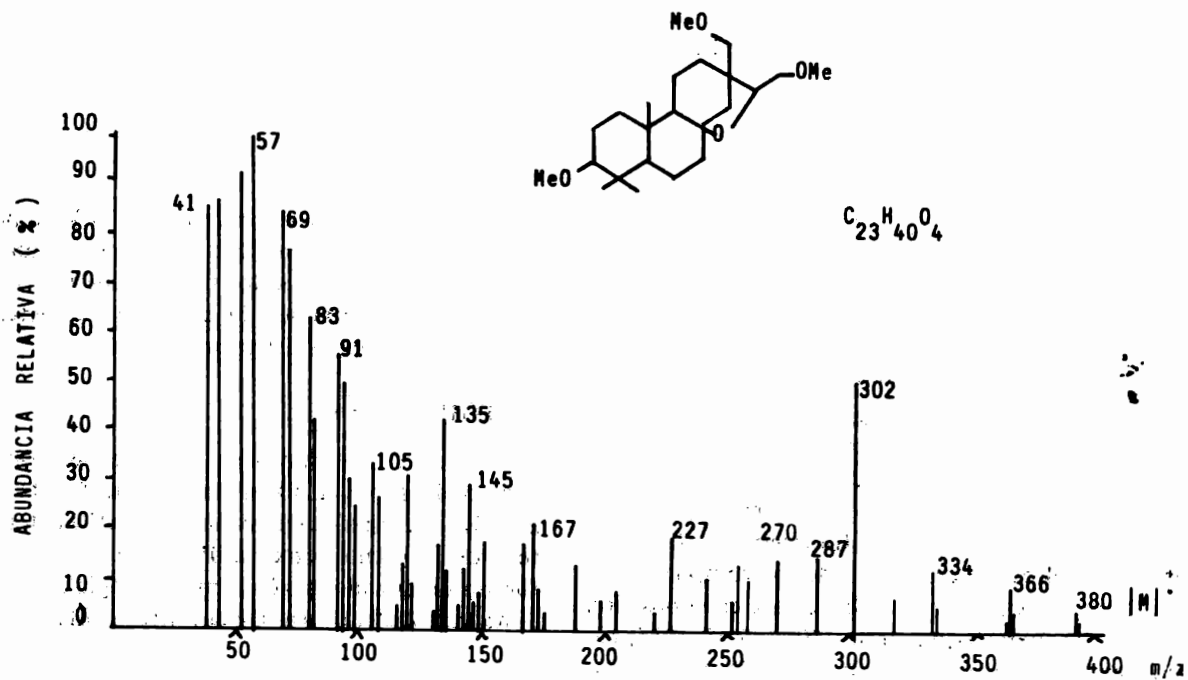


Fig. 2. Espectro de masa de trimethyl-ether de trinervina (2).

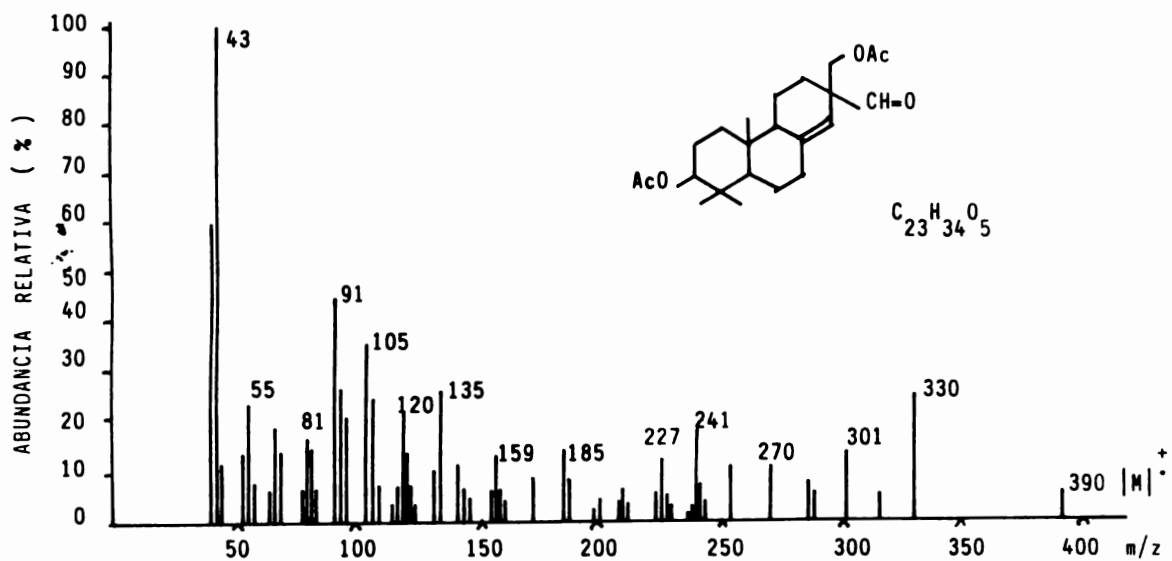


Fig. 3. Espectro de masa de acetato de trinervina (3).

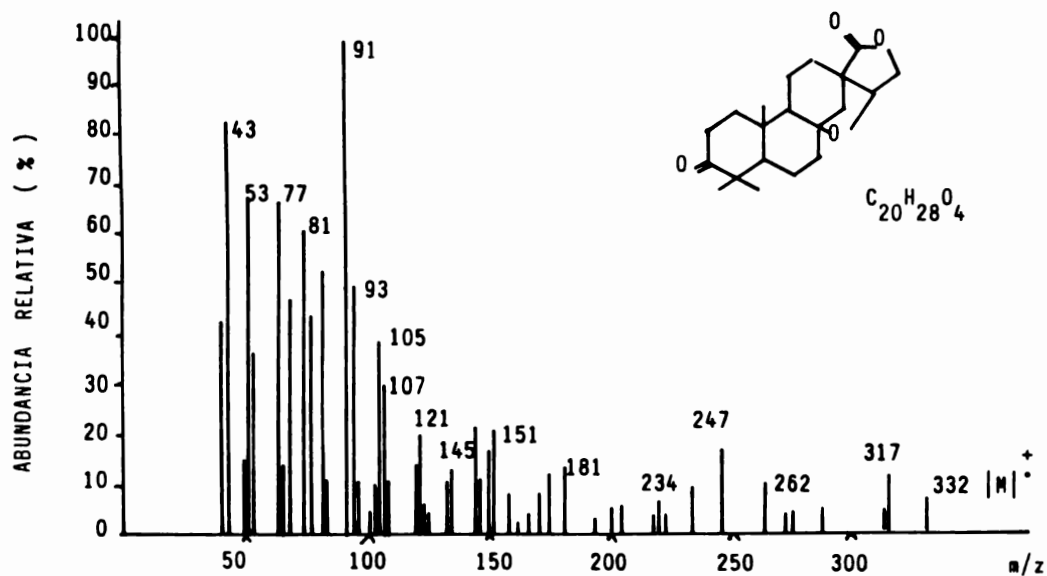


Fig. 4. Espectro de masa de lactona de trinervina (4).

(3), lactona (4) y acetonido (5). En la figura 6 se presenta el compuesto natural trinervina. Los iones más importantes de los compuestos investigados se presentan en la tabla 1.

TABLA 1. Las señales más importantes en los espectros de derivados de trinervina.

<i>m/z</i>	Compuesto				
	1	2	3	4	5
	intensidad relativa (%)				
41	100		57		50
43			100	78	50
53				70	
55			20		50
57		100			
67			15	65	
69		85		46	46
71		76			
72					50
81			12	52	32
91	70(b)	50(b)	16(b)	100(b)	28(b)
93	53	35	23	50	22
95	33	24			
105	51	32	29	37(d)	38(d)
107	56	28	25	29	29
109					21
120			20		
121				20	
122					24
135	37	38	24		
143				31	
145		39			17
151				31(a)	34(a)
167	27				
175				14	14
184	43				
185			11		
187			9		24
203		41			
233	30				
241	30		14(c)		
244					100
270		15			
286	23				
288		15			68
300	28				
302		50			
303	27				
315			7		
318	18				
330			24		
332				8 M ⁺	5
334	5 M ⁺				
362					5 M ⁺
380		6 M ⁺			
390			5 M ⁺		

DISCUSIÓN

Todos los espectros presentan iones moleculares suficientemente intensos para poder determinar en forma directa el peso molecular de los compuestos. La intensidad es de 5 a 8% de abundancia relativa. La única confusión se presenta en el espectro de isotrinervina donde el peso molecular es de 338 y el espectro muestra el ion molecular a 336. La diferencia de dos unidades de masas atómicas se explica en este caso por la inestabilidad del puente de oxígeno en la estructura y la presencia de grupos hidroxilo en la vecindad más próxima al puente. Casos parecidos fueron reportados por otros autores (Nakanishi, 1971). Los caminos de fragmentación presentados por series iónicas corresponden al patrón de fragmentación reportado para compuestos tipo pimaranes (Nakanishi, 1971; Kalinovsky, 1970). La presencia de los grupos hidroxilo en el compuesto (1) se demuestra por la presencia de la serie iónica $|M-18|^{+}$. En el caso de methyl derivada (2) se observa la serie iónica $|M-31|^{+}$ que corresponde a la fragmentación $|M-OCH_3|^{+}$ y en competencia con ésta existe la serie $|M-15|^{+}$ correspondiente a iones-fragmento $|M-CH_3|^{+}$. Los espectros de todos los compuestos demuestran la fragmentación común como el resultado del rompimiento del enlace 9-10 dando como ion-fragmento el ion (a) (ver tabla 1). El rearrreglo de McLafferty en el anillo C produce la serie iónica (c) (ver tabla 1). Los compuestos 3-one (4) y (5) tienen la fragmentación característica para el rompimiento del enlace 2-3 produciendo en efecto el ion común (d) $m/z = 105$ (Enzel, 1966). El rompimiento del enlace 1-10 produce una serie de iones aromáticos alrededor de $m/z = 91/93$ (Nakanishi, 1971). La confirmación más característica de la estructura tipo pimaranes (doble enlace $C_{14}-C_8$) se debe a la ausencia del ion $m/z = 148$. Este ion es característico para los diterpenos con el enlace insaturado en la posición C_7-C_8 (Enzel, 1965; Aiyar, 1970).

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos confirman plenamente la estructura de los compuestos permitiendo clasificarlos al grupo de pimaranes (doble enlace en la posición $(C_{14}-C_8)$).

BIBLIOGRAFÍA

1. Jiménez Estrada, M. Congreso de IUPAC. Monterrey, México, 1979.

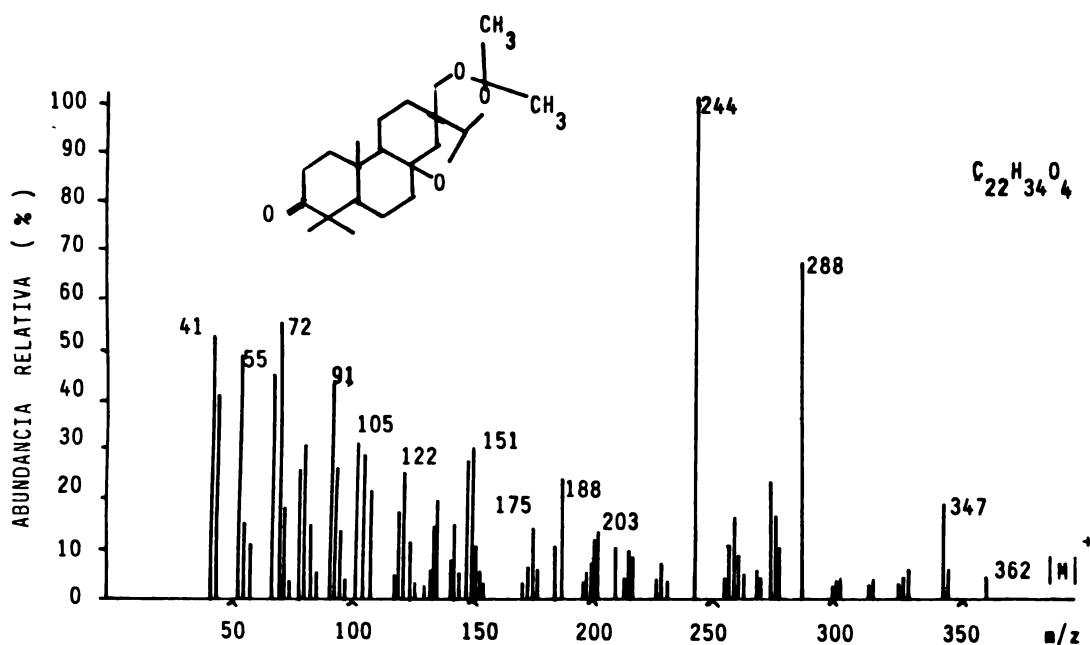


Fig. 5. Espectro de masa de acetonido de trinervina (5).

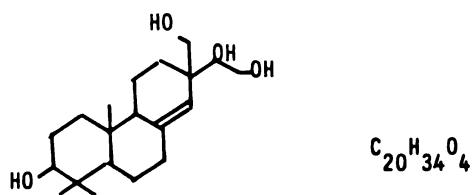


Fig. 6. Fórmula estructural de trinervina.

2. Stawiński, T.M. y M. de la Parra G. *Org. Mass Spectrom* (en prensa).
3. Kalinovsky, A.I. *et al. Org. Mass Spectrom.* 3.1393 (1970).
4. Nakanishi, K. *et al. Phytochem.* 10.1617 (1971).
5. Enzel, C.R. y R. Ryhage *Arkiv. Kemi* 23.367 (1965).
6. Aiyar, V.N. y T.R. Seshadri. *Tetrahedron Letters* 26.5275 (1970).
7. Enzel, C.R. y S.R. Wallis. *Tetrahedron Letters* 233 (1966).