

3- α -HIDROXI-5'-METIL-4-O-DEMETILBARBATATO DE METILO
AISLADO DEL LIQUEN ALECTORIA SCROBICULATA

Patricia Morales B., Juana Robles C., Ana P. de Abram*
Kathleen Gallagher, Carmen Valdez Gauthier**

RESUMEN

En el proceso de purificación de la 5,7-dimetil-1-(metilen-metil-éter)-2-carboxicromona, separada previamente a partir del líquen *Alectoria scrobiculata* se logró aislar un compuesto sólido blanco, soluble en DMSO y etanol, para el cual se propone la estructura de 3- α -hidroxi-5'-metil-4-O-demetilbarbatato de metilo, en base a su comportamiento cromatográfico y sus datos espectrales IR, $^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$.

INTRODUCCION

Dentro de las investigaciones orientadas al estudio de líquenes peruanos, iniciadas en la Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú, se realizó el estudio fitoquímico del líquen *Alectoria scrobiculata* [1].

Entre otros, se logró aislar el compuesto 5,7-dimetil-1-(metilen-metil-éter)-2-carboxicromona, identificado por sus datos espectrales IR, $^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$.

* Pontificia Universidad Católica. Sección Química. Dpto. de Ciencias

** Universidad de New Hampshire, USA.

Este compuesto despertó nuestro interés para realizar reacciones de derivatización paralelamente a estudios de actividad biológica [2]. En el proceso de purificación de la cromona, se detectó y se logró aislar e identificar al dépsido 3- α -hidroxi-5'-metil-4-O-demetilbarbatato de metilo.

PARTE EXPERIMENTAL

Los instrumentos utilizados fueron:

Espectrómetro Infrarrojo, Perkin Elmer 882 (PUCP)

Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear, Bruker AM 360 (Universidad de New Hampshire, USA).

El líquen fue sometido al esquema de separación que se muestra en la Figura 1 [1]:

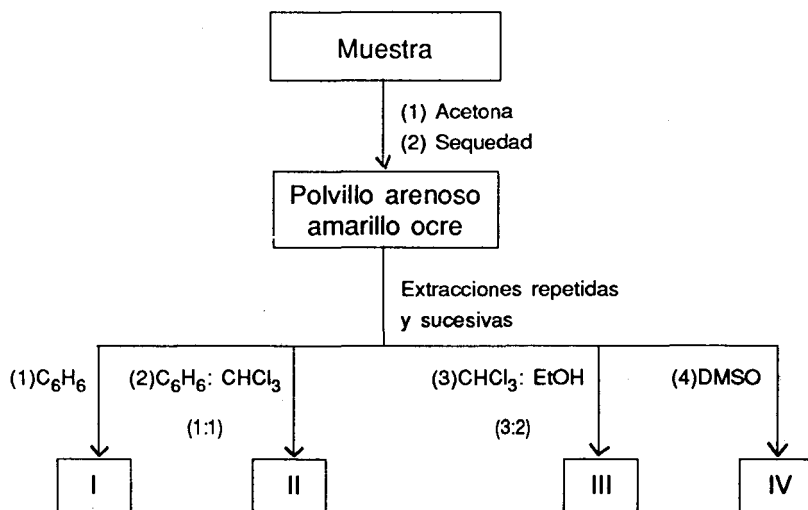


Figura 1. Esquema de separación aplicado en el estudio del líquen *Alectoria scrobiculata*.

La fracción IV se disolvió en DMSO obteniéndose una solución de color marrón - rojizo ; se dejó en reposo y al cabo de cinco días empezaron a aparecer unos gránulos color crema. Estos fueron lavados con etanol y luego sometidos a procedimientos de recristalización para obtener la cromona pura.

Al concentrar la solución etanólica de los lavados, precipitó un sólido en forma de polvo, color blanco, el cual fue purificado y analizado por CCD, utilizando como eluyente el sistema CHCl_3 -MeOH (5:1). Sobre el cromatograma se mostró de color violeta frente a luz de 254 nm y con fluorescencia blanca frente a luz de 366 nm. Este sólido fue sometido a análisis espectroscópico IR, $^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$.

RESULTADOS Y DISCUSION

El sólido de color blanco, soluble en DMSO y etanol, dio un valor de R_f de 41,07 en CHCl_3 -MeOH (5:1). Su comportamiento sobre el cromatograma al ser examinado bajo la lámpara UV de 254 y 366 nm, es característico de los para-dépsidos de las series del orcinol y β -orcinol [3].

El espectro IR (1% KBr) mostró, entre otras, las señales características de grupos OH a 3577 y 3304 cm^{-1} y la señal a 1738 cm^{-1} , característica del carbonilo del enlace éster de los dépsidos [4].

El espectro $^1\text{H-NMR}$ mostró las siguientes señales :

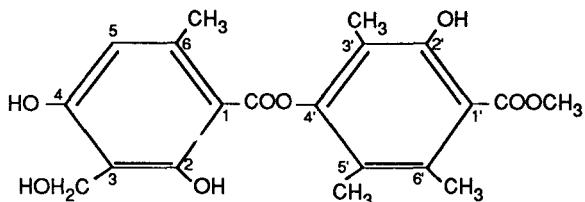
$\delta(\text{ppm})$ (DMSO- d_6): 2,20 (s,3H); 2,45 (s,6H); 2,54 (s,3H); 3,4 (s,3H); 4,6 (s,2H); 6,88 (s,1H); 10,44 (s,3H).

La ausencia de señales en el rango 3,70 - 4,03 ppm indica que los OH no se encuentran metoxilados. En base a los desplazamientos normalmente reportados para los dépsidos [4] y a los estudios biogénéticos que indican que las posiciones 6 y 6' se encuentran siempre sustituidas [5], se puede asignar la señal a 2,20 ppm a un grupo $-\text{CH}_3$ en el C-3', la señal a 2,45 ppm a dos grupos metilo en el C-6 y el C-6', respectivamente; la señal a 2,54 ppm a un grupo metilo en el C-5'; la señal a 3,40 ppm a un grupo $-\text{COOCH}_3$; la señal a 4,60 ppm a un grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$; la señal a 6,88 ppm a un protón aromático correspondiente al C-5 y la señal a 10,44 ppm a tres grupos OH fenólicos.

El espectro de $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) confirmó nuestras anteriores asignaciones, ya que mostró las señales características de los grupos $-\text{CH}_3$ a 21,456 ppm ; la señal a 52,588 ppm, correspondiente al grupo $-\text{COOCH}_3$;

las señales de los carbonos aromáticos entre 94,81 y 152,75 ppm y las señales de los grupos éster en 160,45 y 163,96 ppm.

En base a estos resultados se propone la siguiente estructura:



3- α -hidroxi-5'-metil-4-O-demetilbarbatato de metilo

REFERENCIAS

1. Robles, J. (1990) **Estudio Fitoquímico del Liquen Alectoria scrobiculata**. Tesis para optar el Grado de Bachiller en Ciencias con mención en Química, PUCP, Lima.
2. Morales, E. (1992) **Aislamiento de Sustancias Liguénicas y su Estudio Químico**. Tesis para optar el Grado de Magister en Química, PUCP, Lima.
3. Vicente, C. (1975) **Fisiología de las Sustancias Liguénicas**. Ed. Alhambra S. A., Madrid.
4. Huneck, S. (1985) **Studies in Organic Chemistry 20 - Natural Products Chemistry**. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam.
5. Elix, J., Whitton, A. (1984) **Progress in the Chemistry of Organic Natural Products 45**. Springer-Verlag, Nueva York.