

ESTUDO QUÍMICO DE LIQUENS.VII - SOBRE OS COMPONENTES DA PARMELIA HABABIANA

Professor Ed P. Carrazoni
Departamento de Química, UNICAP

O autor estudando o líquen Parmelia hababiana isolou dois depsídeos, atranorina e tenuiorina, uma depsidona, norlobaridona, além do 2,4-dihidroxi-3,6-dimetilbenzoato de metila, estrutura monômera dos depsídeos e depsidonas.

Parte experimental

Método A:

Parmelia hababiana (60g) foi extraída com éter de petróleo em Soxhlet durante 24 horas.

A solução etérea obtida foi concentrada em banho-maria e a vácuo a um terço do volume original sendo em seguida, extraída com uma solução aquosa de bicarbonato de sódio a 5%. A solução aquosa obtida foi tratada com uma solução de ácido clorídrico a 3% até pH 5, colocando-se o conjunto no refrigerador durante 24 horas. Não havendo formação de cristais, extraiu-se, em seguida, com clorofórmio. Lavou-se a solução cloroformica com água destilada, secando-a com sulfato de sódio anidro. Evaporação à secura não forneceu resíduo.

Em seguida, a solução etérea foi extraída com uma solução aquosa de carbonato de sódio a 5%, e a solução aquosa obtida foi acidificada com ácido clorídrico a 3% até pH 5 e colocada no refrigerador durante uma noite. Não havendo precipitação, a solução aquosa foi extraída com clorofórmio. A solução cloroformica foi evaporada à secura em banho-maria e a vácuo. O resíduo foi tratado com benzeno, e, por filtração, obteve-se de um lado, um filtrado, e por outro, um resíduo. Recristalização da parte insolúvel com benzeno a quente, produziu um composto P1 que se revelou cromatograficamente puro (placa de sílica gel G, desenvolvimento com cloroformio e revelação com sulfato cérico). A solução benzênica foi concentrada à metade de seu volume original. Após o resfriamento obteve-se a precipitação de cristais de pl que foram separados por filtração. O filtrado foi evaporado, obtendo-se no resíduo, P2.

Em seguida, extraiu-se a solução etérea com uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 3% e a solução aquosa obtida, após acidificação com ácido clorídrico a 3% (pH 5), foi posta na geladeira durante 24 horas, havendo formação de um precipitado. Cromatoplaça preparativa (sílica gel G, desenvolvimento com cloroformio) separou o precipitado em dois constituintes, P4 e P6, que foram obtidos por eluição das faixas correspondentes.

O filtrado foi avaporado à secura obtendo-se P4.

A solução etérea, após lavagem com água destilada até pH 7, secagem com sulfato de sódio anidro e evaporação à secura, produziu um resíduo (0,435 g) constituído de três componentes que foram cromatografados em coluna de sílica gel (60 g). Coletaram-se 240 frações de 20 ml cada, usando-se para a eluição, éter de petróleo, benzeno, clorofórmio e metanol.

O insolúvel da extração inicial da *Parmelia* com éter de petróleo foi extraído com acetona. A solução acetônica obtida, após concentração, foi comparada por cromatografia em camada fina com as substâncias isoladas do extrato etéreo, permitindo constatar a presença de P3, P4 e P6. Posteriormente foram separadas por cromatografia em coluna de sílica gel.

O insolúvel da extração com acetona foi extraído com etanol, obtendo-se por evaporação à secura deste extrato e posterior recristalização com etanol a quente, o composto P4.

Método B:

Parmelia hababiana (102 g) foi extraída com éter de petróleo em aparelho tipo Soxhlet. A solução etérea resultante foi concentrada à terça parte do volume original, em banho-maria e a vácuo, havendo deposição de um material sólido. Filtração levou a um precipitado cristalino constituído de uma mistura de duas substâncias, conforme foi indicado por cromatografia em camada fina. Os produtos foram separados por cromatoplaça preparativa de sílica gel G (desenvolvimento e eluição com clorofórmio), isolando-se P2.

Do filtrado, eliminou-se todo o solvente orgânico obtendo-se o extrato etéreo. Este, foi extraído com benzeno a frio, até esgotamento, fornecendo uma parte insolúvel, cromatograficamente puro (placa de sílica gel G, desenvolvimento com clorofórmio e revelação com sulfato ceríco) e igual a P2.

A solução benzênica foi encontrada, apresentando deposição de material sólido. Filtração, levou a um precipitado amorfo, constituído de P3. Evaporação do fil-

trado a secura e recristalização do resíduo total em benze no a quente, forneceu P6.

O insolúvel da extração inicial com éter de petróleo, foi extraído com benzeno, em Soxhlet durante 72 horas. A solução benzênica obtida foi concentrada à décima parte de seu volume, havendo deposição de um precipitado amorfo (0,083 g) que foi cromatografado em coluna de sílica gel (50 g.). Coletaram-se 180 frações de 25 ml cada, usando para a eluição, éter de petróleo, benzeno e clorofórmio.

A solução benzênica foi evaporada à secura fornecendo apenas P3.

A parte insolúvel da extração com benzeno foi extraída com etanol, eliminando-se todo o solvente orgânico, obtendo-se um sólido amorfo igual a P6.

Atranorina: (P1)

Cristais brancos, p.f. 193-194⁰G (clorofórmio). Solúvel em éter de petróleo, benzeno, clorofórmio e etanol. Reage com cloreto férrico desenvolvendo coloração violeta, com p-fenilenodiamino produzindo um precipitado róseo. Reação de feigl (6) para grupos o-hidroxialdeídicos, positiva. Ensaio de Gibbs (8) positivo:

$\lambda_{\max}^{610 \text{ num U.V.}} : \lambda_{\max}^{\text{EtOH}} \text{ (nm), } 220, 284, 307 \text{ e } 400$

(DO resp. 1,27, 0,89, 0,73, 0,20); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH} + \text{NaOH}} \text{ (nm): } 222, 254, 310, 400$ (DO resp. 1,35, 0,97 1,02 0,40) ;

$\lambda_{\max}^{\text{ALCL}} \text{ } 3 \text{ (num): } 220, 259, 284, 310$ (DO resp. 1,28 0,90 0,95 0,75);

$\lambda_{\max}^{\text{EtOH} + \text{NaCH} + \text{HCL}}$: regeneração da curva em EtOH ;

AcONa AcONa + H₂O
 λ_{\max} e λ_{\max} 4: não houve alteração I.V.

$\bar{\nu}$ KBr (cm⁻¹), 3400 (f) 3030 (f) 2900 (f) 1650 (i), 1570 (m),
 λ_{\max}

1500 (f). 1400 (m), 1380 (m), 1350 (f), 1280 (i), 1260 (i), 2320 (f),
 1200 (m), 1160 (i), 1110 (i), 1080 (m), 1030 (f), 1010 (f) ,
 990 (f), 940 (f), 860 (f), 825 (m), 805 (m), 785 (f) 730 (f),
 690 (f);

R.M.N. (CDCl₃) δ = 3,50 (s) 2H (aromático), 6,0 (s)
 3

3H (CH₃ OCO -) 7,32 (s) 3H (CH₃ ligado a anel aromático
 7,50 (s)

3H (CH₃ ligado a anel aromático) 7,92 (s)

3H (CH₃ ligado a anel aromático, 1,6 (s) 1H (OH), -1,8 (s) ,

2H (OH); E.M.

M⁺ 374 (6%) m/e

196(56), 195(42), 180(15), 179(60), 178(40), 177(15), 166(23), 165
 (24), 164(100), 163(53), 162(19), 160(15), 159(85), 158(15), 152
 (31), 151(42), 150(16), 149(20), 137(65), 136(76), 135(77), 131
 (21), 130(26), 122(28), 121(32), 109(35), 108(42), 107(71), 106
 (15), 98(15), 95(16), 94(28), 93(19), 91(34), 90(18), 89(17), 83
 (38), 82(15), 81(29), 80(27), 79(73), 78(32), 77(89).

2,4 - Diidroxi - 3,6 - dimetilbenzoato de metila (P2)

Cristais brancos: p.f. 135-136°C (éter de petróleo). U.V.

λ $\frac{EtOH}{max}$ (nm); 225, 276, 308 (DO resp. 0,79, 0,56, 0,08):

λ $\frac{EtOH + NaOH}{max}$ (nm), 231, 298 (DO resp. 0,42, 0,92):

λ $\frac{EtOH + NaOH + HCl}{max}$: regeneração da curva em EtOH;

λ $\frac{EtOH + AcONa}{max}$ e λ $\frac{EtOH + AcONa + H_3BO_3}{max}$: não houve alteração

KBr (cm^{-1}): 3350(m), 1650(m), 1630 (i), 1490 (m), 1430 (i),

1290 (i), 1260 (i), 1195 (m), 1170 (m), 1100 (i), 1030 (m), 990 (f), 940 (f), 815 (f), 800 (m), 720-705 (m);

R.M.N. ($CDCl_3$) δ : 3,77 (s) 1H (aromático), 6,15 (s), (CH₃O), 7,45

(s) 3H (CH₃-anel aromático), 7,80 (s) 3H (CH₃-anel aromático)

5,0 (s) 1H (OHO), -1,9 (s) 1H (OH em ponte com carbonílu);

E.M.: M⁺ 198 (23%); m/e

166(15), 164(100), 163(32), 137(43), 136(91), 135(48), 109 (20),
108(33), 107(51) 91(18), 85(40), 81(19), 80(21), 79(52), 78(21), 77
(58), 69(23), 67(44), 66(17), 65(29), 63(23).

2,4 Diacetoxi - 3,6 - dimetibenzoato de metila (P2-0Ac)

P2 (10mg) foi dissolvida em piridina (1 ml) e tratado com anidrido acético (2ml), Aqueceu-se em banho-maria, observando o progresso da reação por meio de cromatografia em camada fina (*desenvolvimento com clorofórmio e revelação com sulfato cérico*). Concluída a reação (2 horas), adicionou-se água gelada (10 ml) havendo formação de óleo viscoso que após separação da camada aquosa foi recristalizado de clorofórmio. *Substância branca;*

p.f. 83-84⁰C ; I.V. $\tilde{\nu}_{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$ 1720(i), 1610(f) 1600 (f),
max

1430(m), 1360(m), 1280(i), 1200(i) 1140(i), 1075(m), 1050(f), 1010 (f), 940(f), 910(f), 880(f), 800(f) 770(f), E.M.:

M⁺280 (23%), m/e

(21), 239(17), 238(60) 207(20), 206(35), 196(50), 194(15), 165(72), 164(100), 163(15), 136(57), 135(23), 109(15), 97(15), 97(15), 83 (15), 82(16).

NORLOBARIDONA (P3)

Cristais brancos: p.f. 188-189⁰C (clorofórmio). Solúvel em clorofórmio, acetona, etanol. Insolúvel em éter sódio a 5%. Forma precipitado marron escuro com cloreto férrico: reage com p- fenilenodiamino produzindo um precipitado alaranjado, e com hipoclorito de cálcio desenvolvendo uma coloração rósea. Ensaio de Gibbs negativo.

$\lambda_{\text{EtOH}} (\text{nm})$: 288, 327 (DO resp. 1,27, 1,13;
max

$\lambda_{\text{EtOH} + \text{NaOH}} (\text{nm})$; 273, 305, 228 (DO resp. 0,93.0,71, 0,70):
max

$\lambda_{\text{EtOH} + \text{NaOH} + \text{HCl}}$: Regeneração da curva ; $\lambda_{\text{EtOH} + \text{NaOAc}} (\text{nm})$
max

$EtOH + NaOAc + H_3BO_3$ e λ_{max}^{EtOH}
 288, 327 (DO resp. 0,47, 057); λ_{max}

^{13}C : não houve alteração da curva; I.V. $\int \overline{KBv} (cm^{-1})$: 3333
 max

2941, 2857, 174(m) 1689(i), 1608, 1493, 1471, 1449(i), 1385, 1351,
 1333(i), 1299, 1266(i), 1220(m), 1163(i), 1124(m), 1031(f), 1020
 (f), 921(f), 869, 862(m), 847(m) 818(f), 790(f), 769(f), 729 (f),
 699(m) R.M.N. $[CD_1]$: 6,9 (δ) 2H(20 H) 7,23 (ϵ) 2H (-CO-CH₂
 CH₂), 8,52 (m)³

1H (CH₂-CH₂-CH₃), 9,10(d) 3H(CH₃-CH₂) E.M.: M⁺ 398 (100% m/e

397(15), 385(7) 371(24), 370(85), 342(35), 341(66), 329(15), 327
 (17), 325(16), 314(17), 313(52), 299(32), 287(18), 286(45), 285(23)
 243(18) 242(24), 222(15), 221(58), 194(21), 191(18), 189(19), 181
 (60, 179(30).

178(50), 165(15), 163(18), 152(33), 150(16), 149(35), 147(16) 137
 (92), 135(18), 124(15), 123(32), 122(20), 121(34), 120(16), 119
 (18), 115(15), 111(20), 109(39), 108(15), 107(23), 105(30), 103(15)
 97(31), 96(31), 95(36), 93(30) 92(26), 91(58), 85(39), 84(17), 83
 (42), 82(21), 81(54), 79(29), 77(28), 73(23), 71(21), 69(80), 68
 (17), 67(43), 65(25), 63(20), 60(20), 57(95), 56(22), 55(92), 53(25)
 51(18).

Diacetato da norlobaridona (P3-OAc)

P3(50mg) em piridina 2ml) foi tratado com anidrido acético (3ml). Concluída a reação (4,50 horas), adicionou-se gelo moído, seguindo-se extração em clorofórmio. A solução clorofórmica foi tratada com ácido clorídrico 11:1 e água destilada, secada com sulfato de magnésio anidro, filtrada e concentrada em banho-maria. Formou-se um óleo viscoso que cristalizou ao ser tratado com metanol. Cristalização em metanol-clorofórmio 1:1 seguido de nova recristalização com metanol produziu P3-OAc(42) mg. Cristais brancos; p.f.

104°C^- (lit. (4) 104°C) ; I.V. $\frac{KB\lambda}{\text{max}}$ (cm^{-1}):

2970(m), 2857(m), 1760(i), 1740(i), 1700(i), 1600(m), 1560(m),
1480(i), 1440(f), 1410(m), 1360(i), 1340(f), 1280(m), 1250(i),
1210(i), 1180(i), 111(i), 1070(m), 1010(m), 990(i), 920(i) 910
(m), 890(f), 880(f), 850(f), 770(f), 740(f);

700(m); E.M. M^+482 (70%), 440(20), 439(100), 421(15), 411(15),
410(50), 397(30), 396(80), 384(18), 383(27), 370(31), 356(15), 341
(22), 340(49), 330(31), 313(26), 299(27), 286(L ?), 263(18), 221
(44), 216(17), 191(15), 179(40), 178(15), 177(20), 165(19), 164(33),
163(20), 149(24), 137(22), 146(30), 124(21), 123(51), 121(17), 107
(17), 105(16), 95(18), 93(16), 92(19), 91(38), 85(21), 83(18), 81
(20), 79(22), 77(26), 71(17), 69(38), 67(21), 65(25), 63(24), 57
(84), 56(15), 55(62), 53(19), 51(15).

Dimetilnorlobaridona (P3 -OMe)

P3(50 mg) dissolvido em 25 ml de acetona a
nidra foi tratada com sulfato de metila (1 ml) em presença
de carbonato de potássio calcinado (500 mg). A mistura foi
mantida em refluxo durante 4,40 horas, O progresso da rea
ção foi acompanhado cromatografia em camada delgada da sí
lica gel G (desenvolvimento com clorofórmio e revelação com
sulfato cérico). Seguiu-se filtração, concentração em banho
maria, tratamento com hidróxido de amônio a 3% ácido doclo
rídrico 11.1. água destilada sulfato de magnésio anidro por
evaporação do solvente obteve-se um óleo viscoso Cristalizou
a baixa temperatura. Recristalização em éter de petróleo per
mitiu obter cristais brancos de P.F. 67-68 $^{\circ}\text{C}$;

I.V. $\frac{KB\lambda}{\text{max}}$ (cm^{-1}) 2950(i), 2900(m), 1760(i), 1740(i), 1600 (i),
1580(m), 1490(i), 1350(i), 1320(m), 1275(m), 1210(i), 1170(i), 1150
(i), 1120(m), 1110(f), 1075(m), 1040(m), 1010(f), 990(f), 870(m), 860
(m), 750(f)m :

U.V. $\lambda \frac{\text{EtOH}}{\text{max}}$ (nm): 271, 290 infl. (DO resp. 0,67, 0,55)

$\lambda \frac{\text{EtOH} + \text{NaOH}}{\text{max}}$, $\frac{\text{EtOH}^{\text{max}}}{\text{max}} + \text{AcONa}$.

$\text{EtOH} + \text{AlCl}_3$
 λ_{max} : não houve alteração da curva.

Tenuiorina (P4) :

Sólido amorfo, marron claro, p.f. 238-239⁰C, lit. 238⁰C; insolúvel nos solventes orgânicos a frio e parcialmente a quente: solúvel em água quente em solução de hidróxido de sódio. Não reage com p-fenilenodiamino e com hipoclorito de cálcio. Ensaio de Gibbs positivo:

λ_{max} 685 nm.

U.V. $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (nm): 254, 283, 325, 337 (DO resp. 1,34, 1,10, 0,73, 0,74) DO $\text{EtOH} + \text{NaOH}$ (nm): 229, 273, 305,

(DO resp.) 1,38, 1,38, 1,09);

$\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{NaOH} + \text{HCl}}$ (nm): regeneração da curva em EtOH;

$\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{AcONa}}$ e $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{AcONa} + \text{H}_3\text{BO}_3}$: não houve altera

ção da curva; $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{AlCl}_3}$ (nm) : 254(0,74) I,V.

I.V. $\text{KBt} (\text{cm}^{-1})$: : 3500, 3320, 3280 (), 3030(m), 2900(m),
 λ_{max}

2850(m), 1720(i), 1680(m), 1600(), 1500(). 1480(m), 1460(i), 1380(m), 1360(), 1330(m), 1260(), 1200(), 1160(m) 900(f), 850(f), 790(f), 770(f), 690(f).

D I S C U S S Ã O

Atranorina (Pl)

O espectro no U.V. da substância Pl mostrou máximos de absorção em absorção em 220, 284, 307 e 400 nm e indicou tratar-se de depsídeo (10, 12).

A adição de hidróxido de sódio modificou consideravelmente a curva, acarretando deslocamento batocrômico dos máximos de absorção assinalados em meio neutro para 222, 254, 310 3 400 nm: estes deslocamentos revelaram a presença de hidroxila fenólica. Os deslocamentos observados no espectro, em presença de cloreto de alumínio, eram indicativos de hidroxila quelatogênica (7, 14). Os espectros obtidos após adição de hidróxido de sódio e posterior acidificação com ácido clorídrico, ou, ainda em presença de acetato de sódio e acetato de sódio mais ácido bórico, foram superponíveis àquele em meio neutro, deduzindo-se destes fatos, que não existiam sistemas orto ou para-diidroxilados, nem prótons fortemente ácidos.

O espectro no I.V. confirmou a aromaticidade do composto (vibração, de estiramento da ligação C=C-H no plano em 3030 cm^{-1} vibração da ligação C=C no plano em 1570 3 1500 cm^{-1} , vibração de deformação da ligação C-H fora do plano do anel em 940, 860 e 785 cm^{-1}).

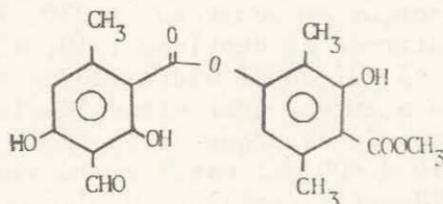
Revela também a existência de uma carbonila ligada diretamente ao anel aromático, associada 1650 cm^{-1} a uma hidroxila. A absorção larga da hidroxila em 3400 cm^{-1} confirma esta associação (13).

Reação positiva de Pl com p-fenilenodiamino permitiu concluir que a carbonila pertencia a uma função aldeídica ou cetônica. Também a reação de Feigl para a caracterização de grupos o-hidroxialdeídicos mostrou-se positiva (6).

O ponto de fusão, o espectro U.V. e o peso do ion molecular e dos ions fragmentários fornecidos pelo espectro de massa conferem com os dados os da literatura para a estrutura da atranorina.

De fato, tal como a atranorina, P1 apresenta coloração violeta com cloreto férrico, produz um precipitado com hipoclorito de cálcio(1) e dá reação de Gibbs (8) positiva, com um máximo de absorção em 610 nm.

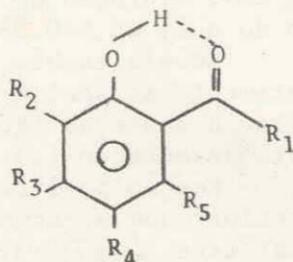
Também o espectro de R.M.N. de P1 está de acordo com o que seria de esperar para a estrutura da atranorina: indica a existência de 18 prótons correspondentes a três grupos metila ligados a anel aromático, três prótons hidroxílicos, um próton aldeídico e três prótons de um grupo COOCH_3 (71).



2,4 - Diidroxí - 3,6 Dimetilbenzoato de Metila (P2)

O espectro no I.V. de P2 mostrou que se tratava de uma substância aromática (vibração do plano em 1630 e 1490 cm^{-1}). Indicou ainda a existência de uma carbonila ligada diretamente a um anel aromático, associada (1650 cm^{-1}) a uma hidroxila. A banda da absorção larga da hidroxila em 3350 cm^{-1} confirma esta hipótese (5).

A partir destes dados foi possível deduzir a estrutura parcial II.



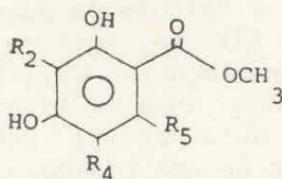
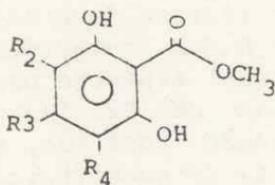
O espectro no U.V. confirmou a aromaticidade do composto e a presença da hidroxila fenólica, em virtude do deslocamento batocrômico dos máximos de absorção após adição de álcali à amostra. Indicou além disto, a existência de prótons fortemente ácidos, já que o espectro

da substância varrido dem presença de acetato de sódio foi perfeitamente superponível àquele em meio neutro. O grupo R_1 não pode assim, ser formado por uma hidroxila. A inexistência da carboxila pode também ser constatada face à insolubilidade de P2 em solução de bicarbonato de sódio à 5%. R_2 também não pode ser constituído por hidroxila uma vez que a curva no U:V: não sofreu alteração quando o espectro de P2 foi registrado em presença de acetato de sódio e ácido bórico. Aliás, nos sistemas orto e paradihidroxilados não ocorrem em P2, pois a substância é estável em meio alcalino.

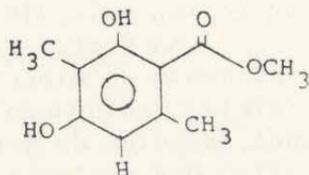
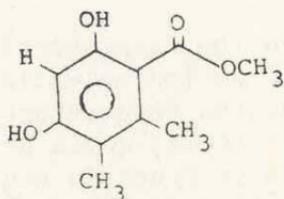
Entretanto, P2 deve possuir duas hidroxilas fenólicas, porque o acetato formado era, conforme seu espectro de massa, um diacetato. Este espectro mostrou dupla perda de ceteno resultando um fragmento em m/e 196. Um pico em 196 unidades de massa representa na substância original P2, o próprio íon molecular.

As degradações do íon fragmentário em 196 unidades de massa do diacetato e do íon molecular de P2 correram paralela, destacando-se nestas fragmentações a perda de metanol, seguida da perda de CO. R_1 devia portanto, ser uma metoxila. Uma confirmação da presença do grupo carbome toxil foi obtida pela fácil hidrólise de P2 com ácido clorídrico. O derivado formado apresentou em oposição a P2, um próton fortemente ácido, como pôde ser demonstrado por espectrometria no U.V. (deslocamento batocrômico do máximo de absorção em presença de acetato de sódio).

Resultaram, portanto, para P2 duas novas estruturas parciais alternativas possíveis, III e IV.



O espectro de R.M.N. confirmou a presença de uma metoxila e de duas hidroxilas, e mostrou que os outros substituintes restantes do anel aromático são duas metilas e um próton. As posições dos sinais das metilas indicam vizinhanças estruturais totalmente diferentes, o que levou a pensar que uma deveria estar localizada em posição mais distantes. Este raciocínio invalidou a hipótese estrutural III, enquanto a hipótese IV pôde ser expandida para as alternativas V e VI.



O cálculo da posição teórica do sinal do próton aromático (3) no espectro de R.M.N. coincidiu para ambas as formulações. Já que este espectro não permitiu decidir das duas alternativas de P2, lançou-se mão do ensaio de Gibbs (8) que, sendo positivo, revelou a existência de uma posição isenta de substituição em relação a uma das hidroxilas. Tal resultado, sendo compatível apenas com a formulação VI, levou a propor para P2 a estrutura de 2,4-diidroxi-3,6-dimetilbenzoato de metila.

Cálculo de aposição teórica dos protons aromáticos das estruturas V. e VI no espectro de R.M.N.

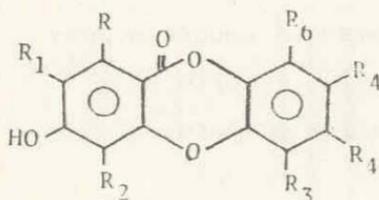
	V	VI
Sinal de proton benzênico	2,53	2,73
Incrementos causados por:		
Hidroxila em orto	0,90	0,45
Hidroxila em para	-	0,40
Metila em orto	-	0,15
Metila em meta	0,10	0,10
Metila em para	0,10	-
Carbometoxi em meta	<u>0,25</u>	<u>0,25</u>
Calc.	4,08	4,08
obs.	3,77	3,77

Norlobaridona (P3)

O espectro de absorção mo U.V. da substância P3 indicou tratar-se de uma depsidona (10). Deslocamento batocromico com hidróxido de sódio revelou a presença de hidroxila fenólica. Os espectros obtidos após adição de hidróxido de sódio e posterior acidificação com ácido clorídrico, ou ainda, em presença de acetato de sódio mais ácido bórico e cloreto de alumínio, foram superponíveis com aquele em meio neutro, indicando a inexistência de sistemas Orto e para-diidroxilados e de hidroxila quelatogênica.

Por outro lado, deslocamentos dos máximos de absorção por adição de acetato de sódio mostraram a presença de hidroxila na posição para em relação a uma carbonila.

A partir destes dados foi possível deduzir a estrutura parcial VII.



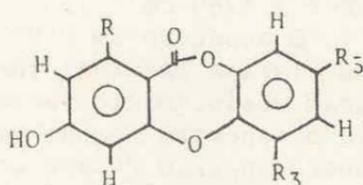
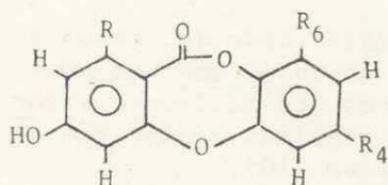
Nesta estrutura parcial, R_1 e R_2 não podem apresentar hidróxilas nem agrupamentos aldeídicos ou cetônicos. Baseado nas mesmas informações, foi possível ainda afirmar que os pares de grupos R e R_2 , e R_6 e R_5 , R_5 e R_4 , R_4 e R_3 . R_6 e R_3 não podem formar sistemas dihidroxilados.

O espectro no I.V. confirmou a aromaticidade do composto (vibração de estiramento da ligação $C=C$ aromático em 1608 e 1493 cm^{-1} ; vibração de deformação da ligação $C-H$ fora do plano em 869 cm^{-1}) e a presença de hidroxila (vibração de estiramento da ligação $O-H$ no plano e estiramento da ligação $C-O$ em 1299 e 1351 cm^{-1} , respectivamente). Este espectro indicou ainda a presença de grupos metila (vibração de estiramento da ligação $C-H$ em 2941 e 2857 cm^{-1} ; vibração de deformação $C-H$ em 1471 e 1385 cm^{-1}).

Os espectros de massa P_3 e de seu acetato indicaram pesos moleculares, respectivamente, de 398 e 482 unidades. A acetilação efetuou, portanto, a entrada na molécula de dois grupos acetila. De fato, o espectro do acetato mostrou dupla perda de grupos acetila, sendo que o ion fragmentário resultante da primeira perda, ($m/e\ 441$)

corresponde ao pico base. A segunda parda resultou no íon m/e 396, que equivale ao íon molecular de P3 isento dos dois hidrogênios hidrôxilicos existentes antes da reação de acetilação, revelou o espectro de massa a formação de íons $M^+ - 1$, $M^+ - 29$, $M^+ - 43$ e $M^+ - 57$. A perda de 15 u.m.a. seguido por três vezes de perda de 14 unidades indicou a existência de uma cadeia alifática $C_4 H_9$.

O espectro de R.M.N. confirmou a presença das duas hidroxilas e mostrou que a estrutura devia possuir quatro prótons aromáticos, dois a dois, em vizinhanças eletrônicas semelhantes. Ambos os prótons em cada um destes pares guardam a relação meta, um em relação ao outro, e não sofrem acoplamento com outros núcleos. Esta verificação garantiu a presença de um par de prótons aromáticos, permitindo estabelecer as duas alternativas estruturais VIII e IX para P3.

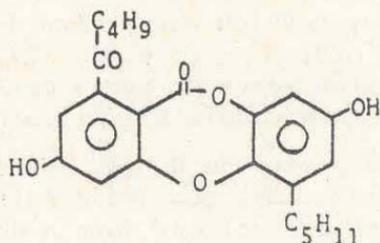


Nestas alternativas um dos substituintes do anel A é uma hidroxila conforme ficou evidenciado pelas informações prestadas pelo espectro de massa e confirmado pelo espectro de R.M.N.

Os pontos de fusão de P3 e de seus produtos acetilados e metilado, bem como os espectros U.V. e I.V. e o peso molecular, são idênticos aos fornecidos pela literatura para a estrutura da norlobaridona (x).

Os íons fragmentários descritos na figura 18 es

tão de acordo com que seria de esperar desta estrutura. O espectro de massa da norlobaridona não foi ainda descrito na literatura.



Tenuiorina (P4)

O espectro no I.V. da substância P4 apresentou uma banda de absorção em 1600 e 1500 cm^{-1} , sugerindo tratar-se de uma substância aromática (195). Evidenciou ainda a presença de hidroxilas associadas e livres (vibração de estiramento da ligação O-H em 3500 , 3320 e 3280 cm^{-1} , vibração de deformação da ligação no plano em 1360 cm^{-1} , e vibração de estiramento da ligação C-O em 1200 cm^{-1}) de grupo éter (1260 cm^{-1}).

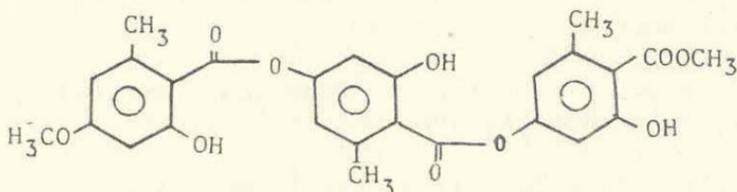
O espectro no U.V. a aromaticidade do composto e deixou clara a natureza fenólica do mesmo, uma vez que se observaram deslocamentos batocrômicos dos máximos de absorção para o espectro tomado em meio alcalino. O espectro em meio neutro sugeriu P4 ser um sepsídeo (10).

A inexistência de hidroxilas fortemente ácidas e de sistemas orto e para-di-hidroxilados, ficou evidenciada, pois os espectros da substância ao serem varridos na presença de acetato de sódio, e ainda, após adição de hidróxido de sódio e posterior acidificação com ácido clorídrico, ou ainda em presença de acetato de sódio mais rídrico, ou ainda em presença de acetato de sódio mais ácido bórico, foram superponíveis àqueles em meio neutro. Por outro lado, ao ser registrado o espectro em presença de cloreto de alumínio houve uma modificação profunda da curva, o que permitiu concluir sobre a presença de pelo menos uma hidroxila quelatogênica (7). O que fez suspeitar tratar-se de uma substância de peso molecular relativamente alto, foi a insolubilidade de P4 nos solventes orgânicos usuais a frio e a quente. De fato P4 é solúvel

apenas em água e hidróxido de sódio. O espectro de massa acusa o pico correspondente ao valor m/e mais alto em 160.

Conhecendo-se a fácil decomponibilidade dos depsídios opina-se que este pico representa um íon fragmentário e não o íon molecular.

Em vista da pequena quantidade de P4 isolado, não foi possível obter outros subsídios para a sua identificação, entretanto, o ponto de fusão e o espectro no U.V. de P4 conferem com os dados da literatura (1) com a tenuiorina XI.



Conclusão

A parmelia hababiana teve suas substâncias extraídas através de métodos químicos e físicos, e os produtos isolados foram os mesmos, o que afasta a possibilidade de do 2,4-dihidroxi-3,6-dimetilbenzoato de metila ser um artefato decorrente de uma reação de hidrólise de um depsídeo.

Além do 2,4-dihidroxi-3,6-dimetilbenzoato de metila, isolou-se a atranorina, tenuiorina, e a norlobaridona, além de um composto P6 que não foi possível sua identificação em virtude da quantidade isolada. Todas as substâncias relacionadas foram comparadas com as amostras originais.

Bibliografia

1. ASAHINA; y and SHIBAIAS, S., Chemistry of Lichens substances, Japan Society for the Promotion of Science, Tokyo (1954)

2. ASAHINA, Y., TANASE, Y und YOSIOKA, I., Untersuchungen Über Flechtenstoffe. LXIII. Mitteil: Über die Bestandteile der Baeomyces-Arten, Ber, Dtsch. Chem Ges., 69 125 (1946)
3. BHACCA, N.S. and Williams, D.H. Applications of NMS Spectroscopy in Organic Chemistry, Holden Day Inc., N.I., 1964
4. CARRAZZONI, E.P, Silva, O.E. e Silva, N.H. Estudo Químico de Líquens. III - Usnea cladocarpa Feé Memórias Centro Tecnologias e Ciências Exatas Univ. Católica de Pernambuco, 1. 13. (1973)
5. CROSS, A.D. Introduction to Practical Infrared Spectroscopy, Butterworths, 1960
6. FEIGL, F., Spot Test. II - Organic Applications, Elsevier Publishing Co., 1962
7. GEISSMANT, T A., The Chemistry of Flavonoid Compounds, Pergamon Press, 1962
9. GREAM, G.E, and RIGGS, N.V. Chemistry of Australian Lichens. II-A new depsidone from Parmelia conspersa.
10. HALE, M.E. Ultraviolet Absorption Spectra of Lichen Depsides and depsidones, Science, 123, 671 (1965)
8. GIBBS, H:D. Phenol Tests. III The indophenol Test, Jour. Biolog. Chem, 72, 649 (1927)
11. JACKMAN, L.M., Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, The Macmillan Company, N.Y. 1963
12. MEDA, F. e VALENTINI, L., Spettri di Assobiamento infrarossi di Depsidi-Nota Poliesteri cafeici dell' ácido chinico e loro derivati, Annali di Chimica, 46, 703 (1956)
13. NAKANISHI, K., Infrared Absorption Spectroscopy-Practical,

14. SCOTT, A. I. Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products, Pergamon Pres, pág,95 (1969)
