

Estudo químico de líquens. VIII: isolamento dos constituintes da *Cladonia sprucey*

Ed Paschoal CARRAZZONI¹

Resumo

Através de experimento em condições de laboratório, procurou-se isolar os constituintes da *Cladonia sprucey*, utilizando-se técnicas de extração por Soxhlet e caracterização por espectrofotômetro de UV. Os resultados mostraram que foi possível isolar e identificar três substâncias liquênicas com características diferentes, sendo que uma delas é a atranorina (depsídeo), outra é o ácido úsnico (benzofurano), e uma terceira é o ácido graiânico (depsidona).

Palavras-chave: ácido graiânico, ácido úsnico, atranorina, *Cladonia sprucey*, líquen.

CHEMICAL STUDY OF LICHENS. VIII:
CONSTITUENTS OF *CLADONIA SPRUCEY*

Abstract

Following up a study of lichenic substances the author report a process for the isolation and identification of atranorin, usnic acid and graianic acid, isolated from *Cladonia sprucey*, collected in Pernambuco.

Key words: atranorine, graianic acid, *Cladonia sprucey*, lichens, usnic acid.

Introdução

Os líquens são organismos duplos resultantes da simbiose de algas e fungos. Possuem características morfológicas especiais que os diferenciam dos organismos que lhes deram origem.

Do ponto de vista químico, os líquens foram estudados, desde o início do século XIX, por Pfaff e Tobler (1925), mas, somente em 1898, tiveram seus estudos desenvolvidos com os trabalhos de Hesse (1898), aos quais se seguiram os trabalhos de Zopf (1905). Asahina e Shibata (1954) desenvolveram esse campo e publicaram os resultados de suas pesquisas no livro *Chemistry of Lichens Substances*. Esses trabalhos mostraram que as chamadas substâncias liquênicas de Zopf pertenciam às mais diversas classes: depsídeos (ésteres de duas ou mais unidades de ácidos hidroxibenzóicos), depsidonas (biogeneticamente derivam dos

depsídeos através de acoplamento oxidativo intramolecular), dibenzofuranos (que correspondem às substâncias liquênicas mais importantes do ponto de vista histórico e de aplicação), ácidos alifáticos e alicíclicos, derivados do ácido pulvínico, xantonas, quinonas, benzoquinonas, cromanonas, depsonas, triterpenos, carboidratos, álcoois poliidricos, aminoácidos e derivados dicetopiperazínicos.

Do ponto de vista econômico (Mors, 1961), deve ser destacado o papel dos líquens como alimento de animais, na fabricação de bebidas fermentadas (costume praticado até o século XIX, principalmente na Suécia e na Rússia, na fabricação de aguardente), como veneno (ácido vulpínico e ácido pinástrico), ação farmacológica e propriedades antibióticas, em perfumarias (largamente utilizado na formulação de *Chipesv* e dos chamados perfumes orientais, sendo a França o principal produtor), como tanantes (no curtimento de peles) e pelas propriedades tintoriais (orcela, parietina).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi isolar e identificar os constituintes orgânicos da *Cladonia sprucey*.

Material e métodos

O experimento foi desenvolvido no Laboratório de Química Orgânica, do Departamento de Química, da Universidade Católica de Pernambuco. Foram utilizados 320 g de *Cladonia spruce* coletada no km 84 da BR 101, entre as cidades de Goiana (PE) e João Pessoa (PB), para extração com 110 mL de clorofórmio, em Soxhlet, durante 72 horas. A solução clorofórmica, após concentração a 10 % do volume original, precipitou 0,52 g de um sólido amorfo. A filtração, seguida de recristalização em clorofórmio, permitiu obter 0,38 g de cristais incolores cromatograficamente puros (CD1). A solução obtida foi evaporada à secura, dissolvida em clorofórmio e separadas as duas substâncias existentes por cromatografia preparativa de sílica-gel G: que a primeira (de menor polaridade) se mostrou idêntica à CD1 e a segunda, de maior polaridade (CD2), depois de duas recristalizações em clorofórmio, foi obtida cromatograficamente pura.

¹ Professor Titular do Departamento de Química, da Universidade Católica de Pernambuco.

O insolúvel da extração com clorofórmio foi extraído com 80 mL de etanol, evaporado à secura, seguido de cromatografia do resíduo (0,430 g) em coluna de sílica-gel Merck 0,05-0,20 mm, permitindo obter CD2 e CD3.

Resultados e discussão

Atranorina (CD1)

O espectro, obtido no espectrofotômetro de ultravioleta, da substância CD1 mostrou máximos de absorção em 220, 284, 307 e 400 nm, indicando tratar-se de um depsídeo (Carrazzoni, 1975 e Feigl, 1962). A adição de 0,1 mL de uma solução de hidróxido de sódio a 3 % apresentou um deslocamento batocrômico dos máximos de absorção para 222, 310 e 400 nm, indicando a presença de hidroxilas fenólicas. Os deslocamentos apresentados com 0,1 mL de uma solução de cloreto de alumínio a 5% foram indicativos de hidroxila quelatogênica (Hale, 1965).

A estrutura da atranorina não possui sistema orto-dihidroxilado, tendo em vista que os espectros obtidos por adição de hidróxido de sódio, com posterior acidificação com ácido clorídrico, foram superponíveis com o espectro obtido em meio neutro, e ainda, o espectro obtido por adição de acetato de sódio indicou que a estrutura não possui prótons fortemente ácidos (hidroxila em *para* a uma carbonila), uma vez que seu espectro, também, foi superponível àquela obtido em meio neutro.

CD1 reagiu com p-fenilenodiamina e reagiu com o reativo de Feigl (1962), o que permite aldeído (ou cetona) e grupo o-hidroxialdeído, respectivamente. Os cristais brancos apresentaram ponto de fusão entre 193 e 194 oC (clorofórmio), solubilidade em benzeno, clorofórmio e etanol. Reagiram com cloreto férrico, desenvolvendo coloração violeta, com p-fenilenodiamina produzindo um precipitado alaranjado e com hipoclorito de cálcio formando um precipitado róseo, além de dar reação positiva com o reativo de Gibbs. O ponto de fusão e o espectro ultravioleta conferem com os dados da literatura para a estrutura da atranorina (Figura 1).

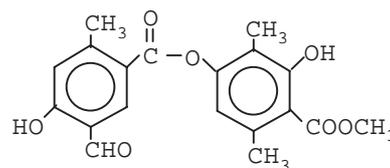


FIGURA 1 Estrutura química da atranorina

Ácido úsnico (CD2)

O ácido úsnico possui cristais amarelos, ponto de fusão 195 oC e espectro ultravioleta com absorção máxima em 234, 255 e 282 nm. Tratando 50 mg de CD2 com anidrido acético (1 mL), à temperatura de 400 oC durante 45 minutos, e esfriando a 0 oC, ocorre uma precipitação. Filtração e recristalização em benzeno-metanol forneceram o diacetato do ácido úsnico praticamente puro (p.f. 205 a 207 oC), espectro ultravioleta com λ_{max} 223 nm e inflexões em 242 e 307 nm. Hidrólise do diacetato (10 mg) com ácido sulfúrico a 5 oC durante 10 minutos, extração com clorofórmio, evaporação à secura e dissolução e cristalização com metanol produziu ácido úsnico puro (Barton et al., 1956), obtendo-se idênticos resultados com uma amostra do ácido úsnico tomado como padrão (Figura 2).

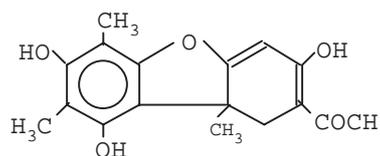


FIGURA 2 Estrutura química do ácido úsnico

Ácido graiânico (CD3)

O ácido graiânico possui cristais brancos, em agulhas, ponto de fusão entre 191 e 192 oC (clorofórmio), é solúvel em benzeno, clorofórmio, acetona. Insolúvel em hexano e metanol. Reage com hipoclorito de cálcio, hidróxido de potássio, benzidina e piridina, desenvolvendo coloração amarela. Espectro ultravioleta, em etanol, indicou máximos de absorção em 260 e 230 nm correspondente a uma substância do grupo das depsidonas: em meio alcalino (hidróxido de sódio), apresentou

deslocamento batocrômico com um máximo em 240 nm. Os espectros obtidos utilizando como aditivos hidróxido de sódio e ácido clorídrico, ácido bórico e cloreto de alumínio foram superponíveis àquele obtido em meio neutro, o que indica não existir sistema p-dihidroxiado, o-dihidroxiado nem hidroxila em orto a uma carbonila, respectivamente.

O composto purificado foi transformado no acetato correspondente, dissolvendo-se 50 mg do ácido em 30 mL de éter sulfúrico e 1 ml de anidrido acético. A reação foi concluída após 3 horas, acompanhada através de cromatografia em camada fina (sílica-gel G). O óleo obtido, depois de evaporado à secura, foi cristalizado numa mistura de benzeno-hexano (1:1). Os cristais obtidos apresentaram ponto de fusão entre 157 e 158 °C, com um rendimento de 32 mg.

Para uma substância com essas características, encontrou-se, na literatura, apenas, uma substância que fosse coerente com as conclusões tiradas, que é a estrutura do ácido graiânico, segundo Scott (1969) (Figura 3).

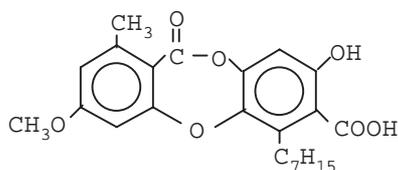


FIGURA 3 Estrutura química do ácido graiânico

Conclusões

1. Foram isolados da *Cladonia sprucey* um depsídeo (atranorina), uma depsidona (ácido graiânico) e um benzofurano (ácido úsnico).
2. Os três compostos tiveram as estruturas esclarecidas, utilizando-se a espectrofotometria no ultravioleta.
3. Nas reações de caracterização, foram utilizadas reações com o p-fenilenodiamina, com o reativo de Feigl, acetilação com anidrido acético, hipoclorito de cálcio, hidróxido de potássio e piridina.

Referências

ASAHINA, Y.; SHIBATA, S. Chemistry of Lichens Substances. Japan Society for the Promotion of Science, Tokyo, 1954. 126p. BARTON, D.H.; DEFLOREN, A.M.; EDWARDS, O.E. The Synthesis of Usnic Acid. Journal of Chemical Society, v. 530, p. 151-156, 1956.

CARRAZZONI, E. P. Estudo Químico de Líquens. *Parmelia hababiana* e *Cladonia verticilaris*, 1975. 101p. Tese para o Concurso de Livre-Docência em Química de Produtos Naturais do Departamento de Bioquímica da UFPE.

CARRAZZONI, E. P.; SILVA, O. E. Estudo Químico de Líquens. I - *Parmelia* sp (ref168). Mem. Instituto de Química da UFPE, v. 1, n. 1, p. 197-199, 1974.

FEIGL, F. Spot Test. II: Organic Applications, London: Elsevier Publishing Co., 1962. 423p.

HALE, M.E. Ultraviolet absorption spectra of lichen depsides and depsidones. Science, New York, v. 123, p. 671-678, 1965.

HESSE, O. Beitrag zur kenntnis der flechten und ihrer charakteristischen bestandteile, Journal Praktische Chemie, v. 57, p. 309-318, 1898. MORS, W.B. Ácido quiodetecônico. Nova contribuição para o estudo de sua estrutura, Rio de Janeiro, 1961. 53 p. Tese apresentada para provimento da Cadeira de Química Orgânica da Escola Nacional de Química da Universidade do Brasil. PFAFF, C. H.; TOBLER, F. Biologie der flechten. Berlin, 1825. 241 p. SCOTT, A.I. Interpretation of ultraviolet spectra of natural products. London: Pergamon Press, 1969. 712 p. ZOPF, W., Zur kenntniss der flechtenstoffe. Justus Liebig's Annalen der Chemie, Leipzig, v. 340, p. 276-281, 1905.