

ESTUDIO FITOQUÍMICO DEL LIQUEN *TELOSCHISTES FLAVICANS*

Pamela Canaviri¹, Karl-Erik Bergquist², Jose Vila¹

¹. Laboratorio de Productos Naturales, Instituto de Investigaciones Químicas, Universidad Mayor De San Andrés, Calle 27 Cota-Cota, C.P. 303 La Paz Bolivia, e.mail

² Division of Organic Chemistry, Lund University, PO Box 124, 221 00 Lund Sweden

*Autor corresponsal: joselu62@hotmail.com

Keywords: *Teloschistes flavicans*; antraquinona; determinación de estructura

ABSTRACT

An anthraquinone obtained from the lichen *Teloschistes flavicans* was characterized as 1,8-dihydroxy-3-methoxy-6-methylantraquinone. Furthermore, one derivate was obtained of anthraquinone. Structure elucidation was based on the analysis of spectroscopic data.

RESUMEN

Una antraquinona fue aislada del estudio fitoquímico de la especie líquénica *Teloschistes flavicans* que corresponde al 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona. Además se obtuvo un derivado de este metabolito. La elucidación estructural fue basada en analisis espectroscópicos.

INTRODUCCIÓN

Los líquenes son organismos que consisten en una simbiosis de alga y hongo.^{1,2} Este tipo de organismos sintetizan una variedad de metabolitos secundarios que no son producidos en otros organismos, como son los dibenzofuranos, depsidos, depsidonas y depsonas. Sin embargo producen metabolitos secundarios que son producidos en otros organismos, como los terpenos, ácidos, quinonas, cromonas, xantonas, antraquinonas.³

Del estudio de esta especie líquénica *Teloschistes flavicans*, colectada en la localidad de Pazña 3800 m.s.n.m. (Oruro -Bolivia), se aisló una antraquinona, esta molécula aislada se presenta también en otros organismos, así como por ejemplo en la especie vegetal *Senna birostris*⁴ colectada de la misma localidad de Pazña. La antraquinona aislada corresponde al 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona (**1**) (Fig.1). Este compuesto aislado fue derivatizado a través de una acetilación en presencia de piridina, lográndose obtener 1,8-diacetil-3-

metoxi-6-metilantraquinona (**2**) (Fig.1). Este compuesto químico fue elucidada su estructura a través de las técnicas espectroscópicas de RMN-1D y 2D.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona (**1**) fue obtenida como cristales anaranjados. La formula molecular $C_{16}H_{12}O_5$ fue deducida de los analisis de SM y el RMN. El espectro de RMN-¹H (CDCl₃) muestra la presencia de dos grupos metilo a δ 1.8 s y δ 3.0 s. El espectro RMN-¹H también indica la presencia de cuatro protones aromáticos a δ 7.4 (H-4, *d*, *J*=2.0 Hz), δ 6.7 (H-2, *d*, *J*=2.0 Hz), δ 7.6 (H-5, *d*, *J*=2.0 Hz), δ 7.1 (H-7, *d*, *J*=2.0 Hz), y dos señales a δ 12.1 s, δ 12.3 s que corresponden a dos protones hidroxilos. En el espectro de RMN-¹³C la presencia de dos grupos carbonilos a δ 191.3 y δ 182.2 sugiere la estructura de una antraquinona (Tabla 1). Los experimentos de 2D como el COSY, HMQC y HMBC (Tabla 2), completa la elucidación estructural del compuesto **1** el cual corresponde al 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona. Para la confirmación de la estructura molecular se procedió con la derivatización del compuesto **1**, para esto el compuesto fue acetilado.

La acetilación del compuesto **1**, con anhídrido acético y en presencia de piridina a temperatura ambiente, dió como resultado un compuesto cristalino naranja-amarillento **2**. La formula molecular $C_{20}H_{16}O_7$ fue deducida de los análisis de SM y el RMN. El espectro de RMN-¹H (CDCl₃) muestra la presencia de un grupo metilo a δ 2.5 s y un metilo del grupo metoxilo a δ 4.0 s. El espectro de RMN-¹H también indica la presencia de cuatro protones aromáticos a δ 6.9 (H-2, *d*, *J*=2.7 Hz), δ 7.7 (H-4, *d*, *J*=2.7 Hz), δ 8.0 (H-5, *d*, *J*=0.2 Hz), δ 7.2 (H-7, *d*, *J*=0.2 Hz),

y dos señales a δ 2.4 s, δ 2.4 s que corresponden para dos protones metilo de dos grupos acetilo. En el espectro de RMN- ^{13}C la presencia de dos grupos carbonilos a δ 169.6 y δ 169.3 sugiere la presencia de dos grupos acetilo en el compuesto, lográndose obtener el compuesto 1,8-diacetil-3-metoxi-6-metilantraquinona (**2**) (Tablas 1 y 2). La reacción de acetilación del compuesto **1** aislado del líquen *Teloschistes flavicans* confirma la asignación del compuesto **1** como 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona.

Las asignaciones de los desplazamientos químicos de ^{13}C de los compuestos **1** y **2** se muestran en la Figura 2.

La Figura 3, presenta el espectro de RMN- ^1H del compuesto **1**, en el cual se aprecia claramente dos protones oxhidrilos a δ 12.1 s y δ 12.3 s, estas dos señales ya no se observan en el espectro de RMN- ^1H (Fig. 4) del compuesto acetilado (**2**), en este espectro de RMN- ^1H (Fig. 4) también se puede observar claramente la presencia de dos grupos metilos a δ 2.4 s y δ 2.4 s que están unidos a carbonilos.

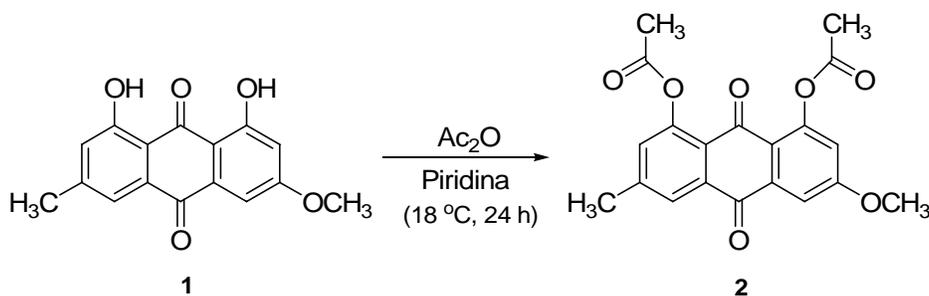


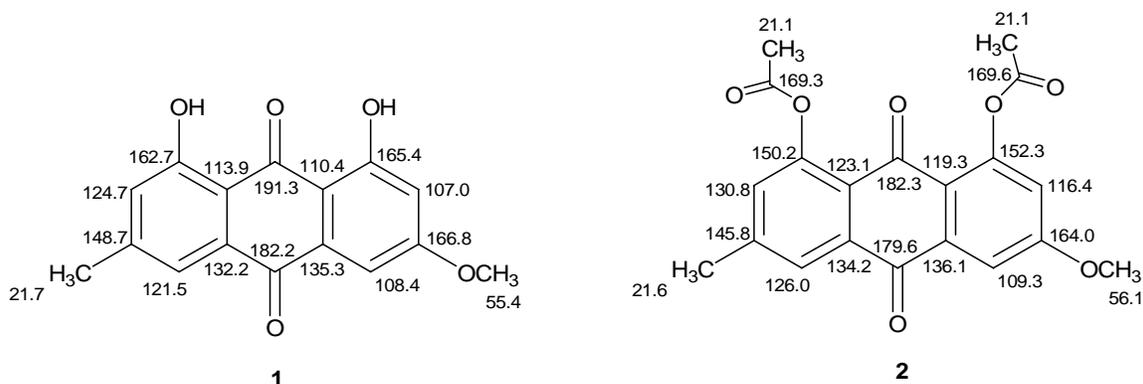
Fig. 1 Reacción de derivatización del 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraquinona

Tabla 1. Datos de RMN en CDCl_3 de los compuestos **1** y **2**

1		2		
Posición	δ_{H} (J_{HH} [Hz])	δ_{C}	δ_{H} (J_{HH} [Hz])	δ_{C}
C-1		165.4		152.3
C-2	6.7 d (2.0)	107.0	6.9 d (2.7)	116.4
C-3		166.8		164.0
C-4	7.4 d (2.0)	108.4	7.7 d (2.7)	109.3
C-5	7.6 d (2.0)	121.5	8.0 d (0.2)	126.0
C-6		148.7		145.8
C-7	7.1 d (2.0)	124.7	7.2 d (0.2)	130.8
C-8		162.7		150.2
C-9		191.3		182.3
C-10		182.2		179.6
C-11		110.4		119.3
C-12		135.3		136.1
C-13		132.2		134.2
C-14		113.9		123.1
CH ₃ -6	1.8 s	21.7	2.5 s	21.6
OCH ₃ -3	3.0 s	55.4	4.0 s	56.1
OCOCH ₃ -1			2.4 s	21.1
OCOCH ₃ -8			2.4 s	21.1
OH-1	12.1 s			
OH-8	12.3 s			
O ₂ COCH ₃ -1				169.6
O ₂ COCH ₃ -8				169.3

Tabla 2. Desplazamientos químicos de, COSY H-H y HMBC de **1** y **2**

1			2	
Proton	COSY H-H	HMBC	COSY H-H	HMBC
H-2	H-4	C-4, C-11, C-1, C-3	H-4	C-3, C-4, C-11, C-5
H-4	H-2	C-3, C-11, C-10	H-2	C-9, C-11, C-2, C-3
H-5	H-7	CH3-6, C-14, C-7, C-10	H-7	C-14, C-7, C-9
H-7	H-5	CH3-6, C-14, C-5, C-8	H-5	C-8, C-5, C-14
OCH ₃ -3		C-3		C-3
CH ₃ -6		C-5, C-6, C-7		C-6, C-7, C-5
OCOCH ₃ -1				C=O
OCOCH ₃ -8				C=O

**Fig. 2** Compuestos **1** y **2**

EXPERIMENTAL

General

El espectro de masas (FAB) fue obtenido con un espectrómetro Jeol SX 102. Los espectros de RMN se obtuvieron de un instrumento Bruker DRX500, (500.20 MHz ¹H, 125.20 MHz ¹³C) y Bruker DRX400, (400.13 MHz ¹H, 100.13 MHz ¹³C). Un espectrómetro de UV Varian Cary 2290.

Planta material

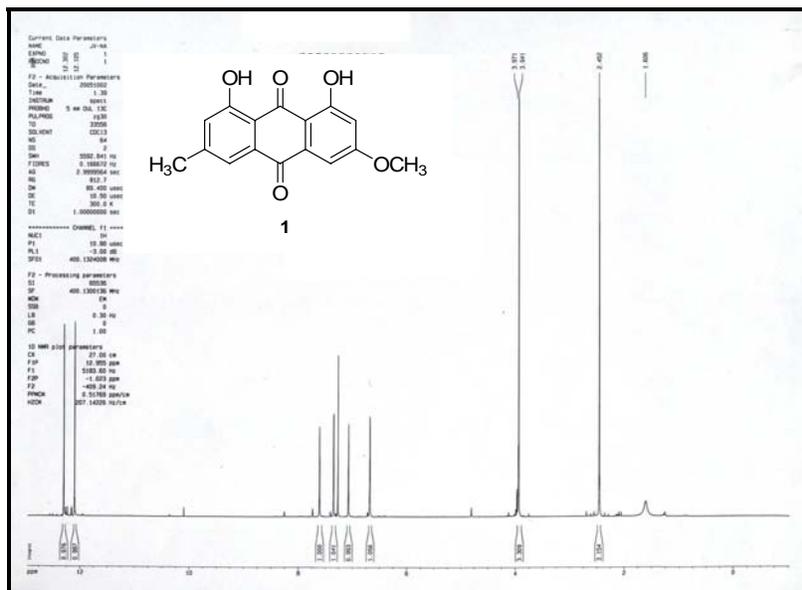
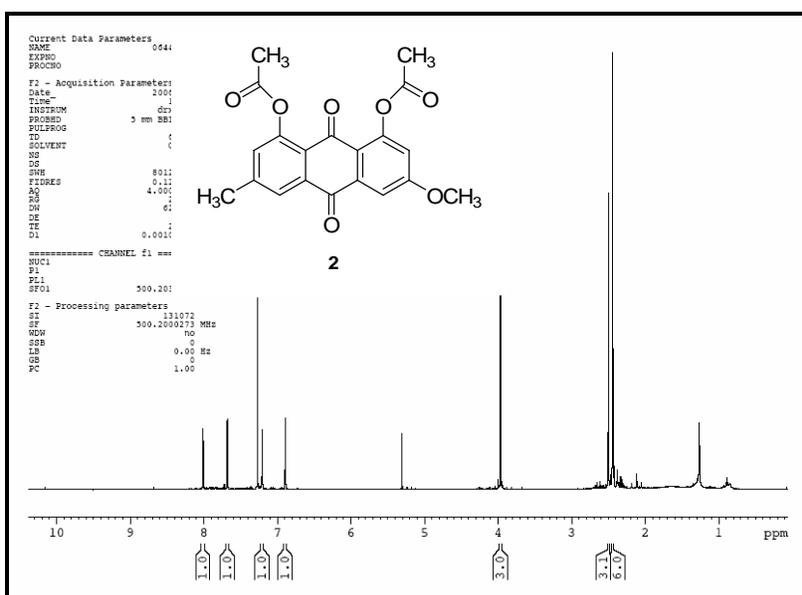
Teloschistes flavicans fue colectado en la región de Pazña a 3800 m.s.n.m. (Oruro – Bolivia) en Diciembre de 2005, el material fue identificado por el Herbario Nacional de Bolivia.

Extracción y aislamiento

La especie liquenica fue seleccionada y limpiada, posteriormente este material fue secado y molido obteniendo un peso seco de 28.1 g. Este fue

extraído con acetona por 48 h, a temperatura ambiente. La solución fue concentrada y el residuo fue recristalizado en acetato de etilo obteniéndose un residuo naranja que corresponde al 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilantraqinona (**1**) (2.6 g).

Acetilación de 1. El compuesto **1** (500 mg) fue acetilado con anhídrido acético (5 mL) en presencia de piridina (2 mL) por 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se procedió con la separación del compuesto derivado, utilizando la cromatografía en columna con SiO₂, y eluido con CH₂Cl₂, obteniendo 16 fracciones. De las fracciones 2 a 5 se obtuvo el compuesto **2**. El compuesto **2** corresponde al 1,8-diacetil-3-metoxi-6-metilantraqinona cuya estructura fue elucidada a través de los experimentos de COSY H-H, HMQC y HMBC. Los datos de RMN de los compuestos **1** y **2** son mostrados en la Tabla 1.

Fig. 3 Espectro ^1H RMN 1,8-dihidroxi-3-metoxi-6-metilanttraquinonaFig. 4 Espectro ^1H RMN 1,8-diacetil-3-metoxi-6-metilanttraquinona

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Agencia de Cooperación SIDA/Sarec por el financiamiento de este trabajo.

REFERENCIAS

¹ Hale, M., "The Biology of lichens" Third Edition, Ed. Spottiswoode Ballantyne Ltd., Press: London **1983**

² Purvis, W. *Lichens*, Smithsonian Institution, Washington, D.C in association with The Natural History Museum, Press: London **2000**.

³ Harborne J.B. "Methods in PLANT BIOCHEMISTRY" US edition published by Academic Press **1989**

⁴ Vila Jose, Mollinedo Patricia, Olov Sterner "Revista Boliviana de Química" **2003**, 20, N° 1, 49-53.