

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE  
LIQUENES MEXICANOS

INFORME DE TRABAJO que para  
obtener el grado de MAESTRO  
en CIENCIAS, presenta el—  
Químico DINO HERNAN GNECCO  
MEDINA.

1 9 7 4



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Este trabajo se realizó en el Instituto de Química de la Universidad Nacional - Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. JESUS ROMO ARMERIA, con una beca de la O.E.A.

Mis agradecimientos a todas las personas  
que de una u otra forma, hicieron posible  
la realización de este trabajo.

## I n d i c e.

- Introducción
- Parte Teórica
- Parte Experimental
- Bibliografía

INTRODUCCION.

## INTRODUCCION

Los líquenes son un grupo de plantas que están formadas por la asociación de un alga y un hongo. Esta peculiar asociación, ha ubicado a los líquenes en una posición muy particular dentro de la botánica. Los productos metabólicos de los líquenes, son en su gran mayoría, muy diferentes a los de cualquier otra planta superior (1).

Senederman, Knop, Paternó y Herberger, fueron los precursores del estudio químico de los líquenes al final del siglo pasado (2). Zopf y Hesse (3), publicaron en 1907, la descripción de 150 sustancias de líquenes. En 1912, postularon algunas técnicas de extracción, aislamiento y caracterización de estas sustancias.

En las décadas de 1910 a 1930, se determinó la estructura de una serie de compuestos aislados de líquenes entre ellos se encuentran el ácido úsnico, el ácido lecanórico, y se trazaron las primeras líneas generales para clasificar químicamente los líquenes y sus compuestos.

En Japon, Asahina y colaboradores (4); orientaron los estudios de líquenes hacia dos aspectos: Químico-Taxonómico y poder de inhibición que producen estas sustancias en determinados micro organismos e insectos, que son perjudiciales para la agricultura (6).

Analizando todas las perspectivas de estos estudios y considerando que México cuenta con una gran variedad de especies de líquenes, que se desarrollan en tan variadas condiciones climatológicas como ecológicas, creemos que tales investigaciones pueden conducir a realizar una amplia monografía de los líquenes mexicanos. Es importante destacar que tales estudios por primera vez, se efectúan en este país, y pueden transformarse en una rica fuente de nuevos compuestos químicos.

Cabe señalar que la clasificación definitiva de los productos obtenidos de líquenes, se logró a mediados de este siglo, después de 50 años de estudios.

Las sustancias de líquenes se clasifican en dos grupos (7):

- A) Sustancias alifáticas,
- B) Sustancias aromáticas.

Las sustancias más abundantes, son las aromáticas, y a este grupo pertenecen:

- a) Derivados del ácido púlvico,
- b) Dépsidos y depsidonas,
- c) Quinonas,
- d) Derivados de Xantonas,
- e) Derivados de dibenzofuranos,
- f) Derivados de dicetopiperazina.

Finalmente hay que agregar que los dépsidos y depsidonas, son derivados del orcinol,  $\beta$  orcinol o una mezcla de ambos compuestos.

En este trabajo se realizaron estudios químicos de tres líquenes mexicanos:

- Seudoevernia intensa,
- Parmelia Faventus Stirt,
- Usnea strigosa.

Estos líquenes se recolectaron en el km. 40 de la carretera vieja a Cuernavaca, en el mes de julio de 1973.

- Agradecemos al Dr. Jerzy Rzedowsky de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del I.P.N., la clasificación de los líquenes.

(4)

PARTE TEORICA

PARTE TEORICAPSEUDOEVERNIA INTENSA

Del extracto hexánico del líquen Pseudoevernia intensa, se aisló una sustancia (1a) de  $Pf=196^{\circ}C$ , que analizó para  $C_{19}H_{18}O_8$ . El IR del compuesto (1a) presenta las siguientes bandas:  $3500-2500\text{ cm}^{-1}$  (oxhidrilos quelatados);  $1660\text{ cm}^{-1}$  (carbonilos aromáticos quelatados). El espectro de  $RMN^X$ , presenta señales simples: 2.16(3H), 2.60(3H) y 2.70 (3H), metilos aromáticos; en 4.10(3H), (metoxilo); 6.40 (1H) y 6.60 (1H), (protones aromáticos); 10.50(1H), no intercambiable con  $D_2O$ , se asignó al protón de un aldehído; 12.00(1H), 12.50(1H) y 12.60(1H), con  $D_2O$  sufren un intercambio parcial y su intensidad disminuye de esto se dedujo que son protones de fenoles quelatados (8).

Por tratamiento de (1a), con sulfato de dimetilo, se obtuvo el producto (1b) de  $Pf=124-125^{\circ}C$ , que analizó para  $C_{22}H_{24}O_8$ . Su IR muestra bandas en  $1740\text{ cm}^{-1}$  (carbonilo de ester;  $1600\text{ cm}^{-1}$  (dobles ligaduras aromáticas). La  $RMN$  presenta señales en: 2.20(3H), 2.35(3H), 2.60(3H), (metilos aromáticos); 3.90(6H), 4.00(3H), 4.10(3H), (cuatro metoxilos); 6.70(1H), 6.85(1H), (protones aromáticos); 8.66(1H), no intercambiable con

<sup>X</sup>Se agradece al Maestro en Ciencias, Eduardo Díaz, la determinación de los espectros en  $CDCl_3$ , en un espectrometro varian A-60.

D<sub>2</sub>O (protón de aldehído).

La sustancia (1a), fué saponificada con hidróxido de potasio en metanol; al separar la fracción neutra (1c), se aisló un producto de Pf=135-137°C, que presenta las siguientes bandas en IR: 3600 cm<sup>-1</sup>, (oxhidrilo libre); - - 3500-2500 cm<sup>-1</sup>, (oxhidrilo quelatado); 1660 cm<sup>-1</sup>, (dobles - ligaduras aromáticas). Los espectros de RMN de (1c), presentan señales simples en: 2.10 (3H), 2.50(3H), (metilos - aromáticos); 3.95(3H), (metoxilo); 6.40(1H), (aromático); - 8.60(1H), 13.30(1H), ambas se intercambian con D<sub>2</sub>O; se asignaron a protones de fenoles.

Los datos espectroscópicos presentados hasta - ahora, sugieren que este producto es idéntico a la atranorina (1a). La comparación de punto de fusión mixto, infrarrojo - y resonancia magnética nuclear, con una muestra auténtica de atranorina<sup>+</sup>, permitió confirmar la identidad de ambos productos.

El líquen Pseudovernia intensa, que ya se había - extraído con hexano, se sometió a una nueva extracción con - acetona, de donde se aislaron dos sustancias: atranorina (1a) y un producto (2a) de Pf=174-176°C, que analizó para - - - - C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>. Tanto el punto de fusión, microanálisis y las -

<sup>X</sup>Los desplazamientos químicos están reportados en ppm(unidades).

\* Agradecemos al Depto. de Biología de la Universidad de Chile en Valparaíso, el envío de la atranorina.

propiedades espectroscópicas, indican que este componente es idéntico al ácido lecanórico (2a). El IR de este producto presenta bandas en:  $3500-2400\text{ cm}^{-1}$ , (oxhidrilo quelatado);  $1670\text{ cm}^{-1}$ , (carbonilo aromático quelatado);  $1600\text{ cm}^{-1}$ , (dobles ligaduras aromáticas).

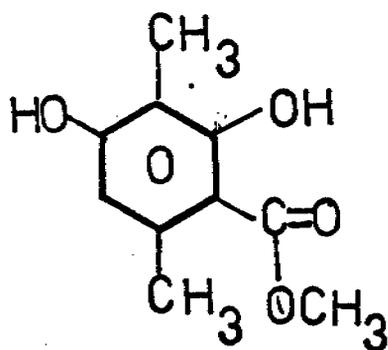
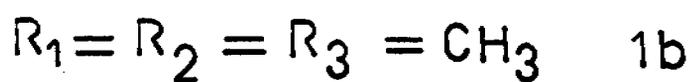
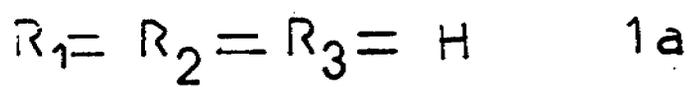
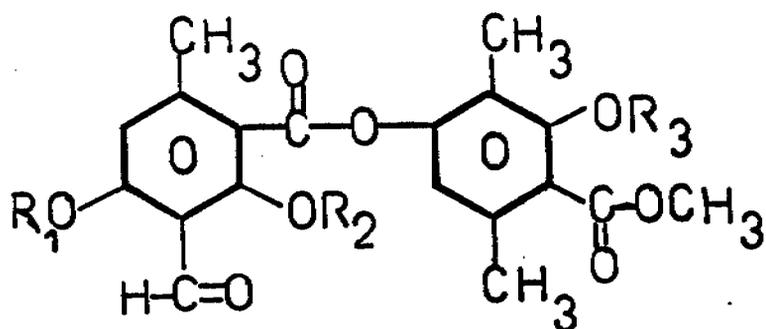
El espectro de RMN de (2a), determinado en acetona  $-$  perdeuterada, presenta las siguientes señales:  $2.60(3H)$ ,  $-$   $2.70(3H)$ , (metilos aromáticos);  $5.80(4H)$ , protones que intercambian con  $D_2O$ , se asignaron a protones ácidos, tanto de fenoles como de ácidos carboxílicos;  $6.30(1H)$ ,  $6.50(1H)$ ,  $-$   $6.60(1H)$ ,  $6.70(1H)$ , (protones aromáticos).

La sustancia (2a), se trató con sulfato de dimetilo y se obtuvo el derivado metilado (2b) de  $Pf=134-136^{\circ}C$ , que analizó para  $C_{20}H_{22}O_2$ . El IR presenta las siguientes bandas:  $3000\text{ cm}^{-1}$ , ( $C-H$ );  $1730\text{ cm}^{-1}$ , (carbonilo de ester);  $1595\text{ cm}^{-1}$  (dobles ligaduras aromáticas). La RMN presenta señales simples en:  $2.30(3H)$ ,  $2.40(3H)$ , (metilos aromáticos);  $3.90(6H)$ ,  $3.95(3H)$ ,  $4.00(3H)$ , (metoxilos aromáticos);  $6.40(2H)$ , (protones aromáticos).

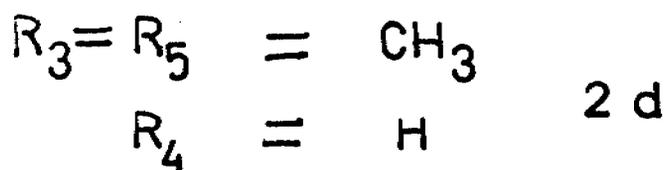
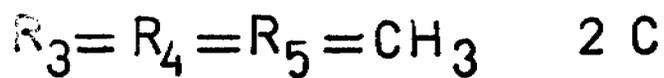
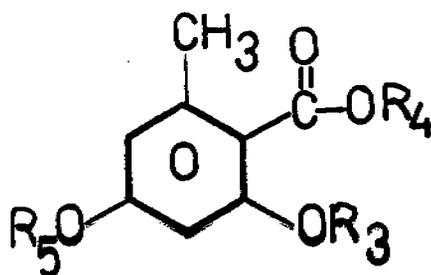
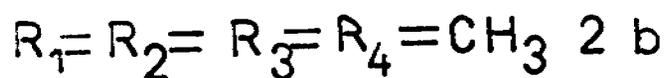
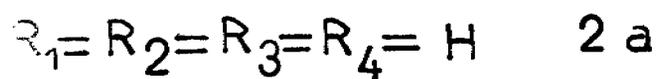
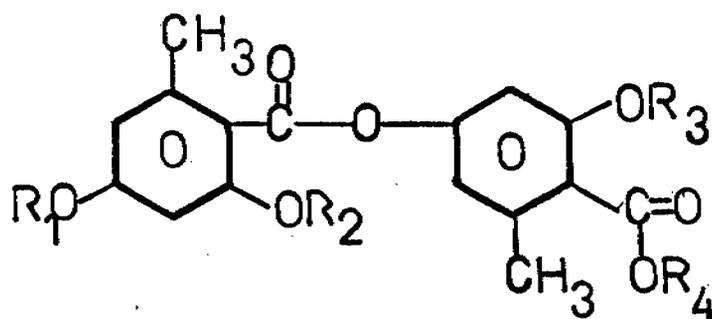
El producto (2b), se saponificó y posteriormente,  $-$  se trató con sulfato de dimetilo; se aislaron dos productos de consistencia aceitosa, (2c) y (2d).

La sustancia (2c), presenta las siguientes bandas - en IR:  $3030\text{ cm}^{-1}$ , (dobles ligaduras);  $1740\text{ cm}^{-1}$ , (carbonilo de ester);  $1600\text{ cm}^{-1}$ , (dobles ligaduras aromáticas). La RMN presenta las siguientes señales: 2.30 (3H), (metilo aromático) 3.80(3H), 3.90(6H), (metoxilos aromáticos); 6.20(1H), 6.30(1H) (protones aromáticos).

El producto (2d), presenta el siguiente IR: 3600-2800  $\text{cm}^{-1}$ , (ácido carboxílico);  $3030\text{ cm}^{-1}$ , (dobles ligaduras);  $1690\text{ cm}^{-1}$ , (carbonilo aromático);  $1600\text{ cm}^{-1}$ , (dobles ligaduras - - aromáticas). La RMN presenta las siguientes señales: 2.20 (3H), (metilo aromático); 3.70(3H), 3.90(3H), (metoxilos); - 6.35(2H), (protones aromáticos); 6.70, señal ancha que desaparece por intercambio con  $\text{D}_2\text{O}$  e integra para un protón; se - asignó al hidrógeno de un ácido carboxílico. La RMN del producto(2d), fué corrida en  $\text{CDCl}_3$ , agregando unas gotas de dimetil sulfóxido (DMSO), para producir una total disolución: El DMSO, produjo en este caso, el corrimiento a campo bajo del protón del ácido carboxílico (9).



1c

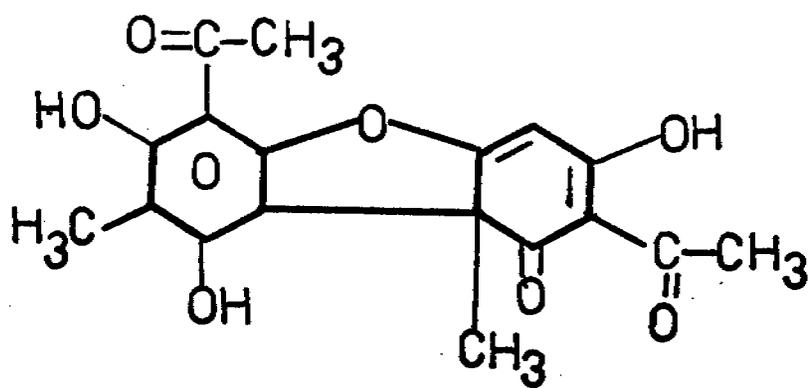


PARMELIA FLAVENTUS STIRT

Del extracto hexánico de este líquen, se aislaron dos sustancias: atranorina (1a) y un producto amarillo cristalino(3a), de Pf=200°C,  $(\alpha)_D^{CHCl_3} = +485$ , que analizó para  $C_{18}H_{16}O_7$ , (10). El compuesto (3a), presenta las siguientes bandas en IR: 3500-2500  $cm^{-1}$ , (oxhidrilos quelatados); 1660  $cm^{-1}$ , (carbonilos aromáticos quelatados); 1600  $cm^{-1}$ , (dobles ligaduras aromáticas). La RMN presenta señales simples en: 1.75(3H), 2.10(3H), (metilos); 2.70(6H), señal asignada a 2 metilcetonas; 5.90(1H), (protón vinílico); 10.60(1H), 12.80 (1H), 18.50 (1H), disminuyen su intensidad al equilibrar con  $D_2O$ ; estas señales se asignaron a fenoles fuertemente quelatados. El compuesto (3a), dió reacción positiva con iodoformo, confirmando la presencia de metilcetonas previamente observadas en RMN.

Las características físicas y espectroscópicas de (3a) concuerdan en su totalidad con las reportadas para el ácido úsnico (3a). (10).

Posteriores extracciones realizadas con diferentes disolventes, dieron como resultado el aislamiento de una sustancia de Pf=171-173°C, que debido a la escasa cantidad obtenida, fue imposible analizar.



3a

USNEA STRIGOSA

Del extracto hexánico del líquen Usnea Strigosa, se aislaron dos sustancias: ácido úsnico (3a) y un compuesto (4a) de Pf=192-194°C, que analizó para  $C_{20}H_{22}O_7$ . Los datos que a continuación se describen, demuestran que este producto es idéntico al ácido difractáico. Esta sustancia presenta las siguientes bandas en IR: 3500-2500  $cm^{-1}$ , (oxhidrilos quelatados), 1740  $cm^{-1}$ , (carbonilo de ester); 1660  $cm^{-1}$ , (carbonilo aromático quelatado); - 1595  $cm^{-1}$ , (dobles ligaduras aromáticas). La RMN presenta señales simples en: 2.20(6H), 2.50(3H), 2.60(3H), (metilos aromáticos); 3.90(6H), (metoxilos aromáticos) - 4.70, señal ancha que integra para 2 protones, la cual - intercambia totalmente con  $D_2O$ ; se asignó a 2 protones de oxhidrilo; 6.60(2H), (protones aromáticos).

La sustancia (4a), se trató con sulfato de dimetilo; se obtuvo el derivado metilado (4b), de Pf=96-98°C, - que analizó para  $C_{22}H_{26}O_7$ . El compuesto (4b), presenta en IR las siguientes bandas: 3030  $cm^{-1}$ , (dobles ligaduras); 1740  $cm^{-1}$ , (carbonilo de ester); 1600  $cm^{-1}$ , (dobles ligaduras aromáticas). La RMN, presenta señales simples en: -

2.16(3H), 2.20(3H), 2.35(3H), 2.45(3H), (metilos aromáticos);  
 3.85(3H), 3.90(3H), 3.95(3H), 4.00(3H), (metoxilos aromáticos)  
 6.60 (1H), 6.90(1H), (protones aromáticos).

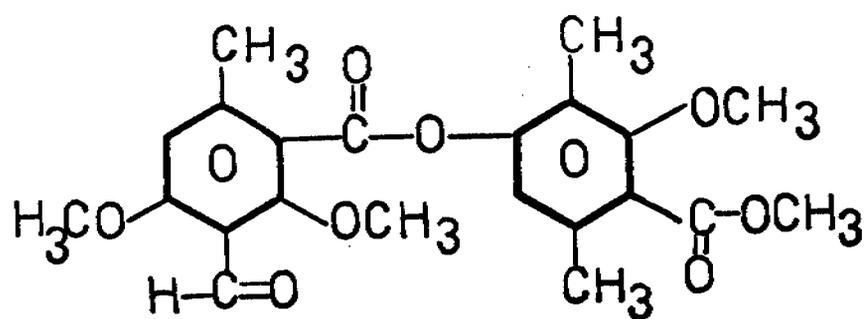
Habiéndose aislado el producto (4a), en muy pequeña cantidad, y después de comparar las propiedades espectroscópicas del derivado metilado de la atranorina (1b), con las del derivado metilado (4b), particularmente los espectros de RMN, se dedujo que el producto (4b), debe tener un grupo metilo en la posición en que se encuentra insertado el grupo aldehído del compuesto (1b). La reducción del grupo aldehído del compuesto (1b), con ácido acético, yodhídrico y zinc, formó el derivado metilado del ácido difractáico (4b), identificando en esta forma el ácido difractáico. Finalmente cabe señalar que el método utilizado en la reducción del aldehído a metilo, no fué elegido al azar, sino que es consecuencia de los resultados negativos obtenidos con otros procedimientos.

Dos fueron los procedimientos que no lograron reducir el grupo aldehído a metilo:

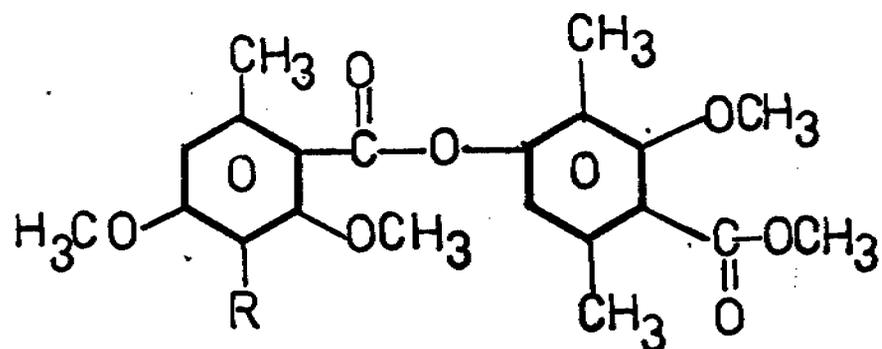
1. Hidrogenación catalítica con  $PtO_2/MeOH$ . De esta reacción se obtuvo un compuesto de  $Pf=104^{\circ}C$ , (4c), que en resonancia presentó las siguientes características: no se encontró fuera de campo el protón del aldehído; además en 5 ppm, hay una señal simple - que integra para 2 protones. Entre 3 y 4 ppm, hay

una señal que intercambia con  $D_2O$ . La señal en 5 ppm, se asignó a los protones del metileno, correspondiente al alcohol bencílico; mientras que la señal entre 3 y 4 ppm, al oxhidrilo del alcohol.

2.- Reducción de (1b) con Zn/Hac. de esta reacción se obtuvo un producto de  $Pf=115^{\circ}C$ . La RMN, no muestra señal de aldehído; además presenta una señal simple en 4.5 ppm, que integra para dos protones, se le asignó a un metileno. En 2 ppm, aparece una señal simple que integra para 3 protones, se asignó al metilo de un acetato; este compuesto se denominó m(4d).(11).



1b



1-  $\text{PtO}_2/\text{MeOH} - \text{H}_2 \rightarrow \text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$  4c

2-  $\text{Zn}/\text{Hac} \rightarrow \text{R} = \text{CH}_2\text{OAc}$  4d

3-  $\text{Zn}/\text{Hac}/\text{HI} \rightarrow \text{R} = \text{CH}_3 =$  4b



PARTE EXPERIMENTAL

La espectroscopia de los compuestos aislados y de sus derivados, está descrita en la parte teórica.

Seudoevernia intensa.— Este líquen (2 kg.), se extrajo a reflujo con hexano, durante 3 horas; el extracto hexánico se concentró hasta la décima parte de su volumen inicial y posteriormente se enfrió. De este concentrado, cristalizó la atranorina (1a), de Pf=196°C, calculado para  $C_{19}H_{18}O_8$ .

Tratamiento de la con sulfato de dimetilo.— La atranorina (1a) (250 mg.), se calentó a reflujo durante 5 horas con 1 ml de sulfato de dimetilo, 1 gr de carbonato de potasio y 25 ml de acetona. El progreso de la reacción se determinó por cromatografía en capa fina. El derivado trimetilado 1b, mostró un Pf=124-125°C, calculado para  $C_{22}H_{24}O_8$ .

Hidrólisis de la.— La atranorina (1a) (200 mg.), se calentó a reflujo durante 2 horas con 300 mg de hidróxido de potasio en 2 ml de metanol. Finalizado este tiempo, se virtió la solución en hielo; se extrajo 3 veces con acetato de etilo.

Del concentrado de la fase orgánica se aisló el producto 1c de Pf=135-137°C, calculado para  $C_{10}H_{12}O_4$ .

Seudoevernia intensa.— El líquen previamente extraído con hexano, se extrajo con acetona. Del extracto de acetona, se aislaron dos productos: atranorina la y una sustancia 2a de Pf-174-176°C, calculado para  $C_{16}H_{14}O_7$ .

Tratamiento de 2a con sulfato de dimetilo.— El producto 2a (1 gr.), se calentó a reflujo con 1.5 ml de sulfato de dimetilo, 2.0 gr de carbonato de potasio en 50 ml de acetona, durante 2 horas. El progreso de la reacción se controló por cromatografía en capa fina. Después del tiempo indicado y concluida la reacción, se separó un aceite rojizo, que por cromatografía en una columna de alúmina y en la elución de benceno-acetato de etilo al 30%, se obtuvo un producto cristalino 2b de Pf-136-136°C, calculado para  $C_{20}H_{22}O_7$ .

Hidrólisis de 2b.— El producto 2b (500 mg.), se calentó a reflujo durante 4 horas con 500 mg de hidróxido de potasio en 45 ml de metanol. La reacción se controló por cromatoplasas, hasta obtener dos manchas bien definidas. Después de este tiempo, se agregó hielo al matraz de reacción y posteriormente se hicieron 3 extracciones con acetato de etilo. La fracción acuosa contiene la parte ácida y la de acetato de etilo la neutra. Después de aislar ambos productos, no se lograron cristalizar pero, en cromatografía en placa fina se pudo verificar la

pureza de ambas fracciones. Posteriormente, tanto el producto neutro como el ácido, se refluja con 1 ml de sulfato de dimetilo, 1 gr de carbonato de potasio en 250 ml de acetona. Como resultado de estas reacciones se obtuvieron dos aceites, 2c y 2d.

Parmelia flaventus stirt.- El líquen *Parmelia* (700gr.) se calentó a reflujo en hexano durante dos horas. Del extracto hexánico, se aisló una sustancia de  $Pf=196^{\circ}C$ , que fue idéntica a la atranorina (1a) encontrada en el líquen *Seudoevernina intensa*. De las aguas madres de este extracto, se aisló (3a) de  $Pf=200^{\circ}C$ , que analizó para  $C_{18}H_{16}O_7$ .

*Usnea strigosa*.- Este líquen (500 gr.), se calentó a reflujo con hexano durante 2 horas, al cabo de este tiempo se concentró el extracto, y una vez enfriado cristalizó una sustancia (4a), de  $Pf=192-194^{\circ}C$ , que analizó para  $C_{20}H_{22}O_7$ . De las aguas madres de este extracto, llevado casi a sequedad, cristalizó (3a).

Tratamiento de 4a con sulfato de dimetilo.- El producto 4a (100 mg.), se refluja con 1 ml de sulfato de dimetilo, 1 gr de carbonato de potasio en 25 ml de acetona durante dos horas; al cabo de este tiempo, comprobada la finali

zación de la reacción por cromatografía en capa fina, se -  
 virtió la solución sobre hielo y luego se calentó con el -  
 fin de hidrolizar el exceso de sulfato de dimetilo. De -  
 todo este proceso se logró aislar (4b) compuesto cristalino  
 de Pf=96-98°C, que analizó para  $C_{22}H_{26}O_7$ .

Transformación de lb en 4b.- Reducción del gru-  
 po aldehído de lb a metilo.

1.- 300 mg. de lb, se sometieron a reducción cata-  
 lítica (hidrogenación) con  $PtO_2$  en metanol. De  
 esta reacción se obtuvo un producto de Pf=104°C. La RMN de  
 este compuesto, indica que el aldehído sólo se transformó en  
 el correspondiente alcohol bencílico 4c.

2.- 250 mg. de lb, se hicieron reaccionar con Zn/  
 Hac; de esta reacción se aisló un producto de Pf=115°C. La  
 RMN de este compuesto nos señala que el aldehído solamente se  
 transformó en acetato 4d.

3.- Finalmente se preparó una solución de lb(250  
 mg) en ácido acético (12 ml.) y ácido yodhídrico (24 ml.);  
 la solución se calentó a 80°C. Posteriormente se agregó Zn  
 en polvo (6 gr.) en pequeñas cantidades, durante 30 min. -  
 Al cabo de este tiempo se agregó ácido yodhídrico (3ml.) -

y después de 10 min. se añadió ácido acético (2 ml.) -  
Finalmente, se agregó Zn (1 gr.) y después de 20 min.,  
la solución fue filtrada y diluida con 50 ml. de agua;  
se añadió sulfito de sodio a la solución y se extrajo -  
con éter (4 x 20 ml). De esta reacción se aisló el -  
compuesto (4b), de Pf=95-97°C.

B I B L I O G R A F I A .

- 1.- ABBAYES, H. des 1950. Traité de Lichenologie  
Paul Lechevalier, Paris.
- 2.- Y. Asahina and S. Shibata  
Chemistry of Lichen Substances Pag. 3.  
A. Asher and Co. LTD.  
Vaals - Amsterdam (1971).
- 3.- Ibid; anterior
- 4.- Y. Asahina; Acta Phytochim., 8 (1934),  
33 (C.A., 29 (1935), 147).
- 5.- Moderne Methoden der Pflanzanalyse  
VOLVI; Pags. 155-157 (1963).
- 6.- Y. Asahina and Shibata  
Chemistry of Lichen Substances,  
Pags 216-223
- 7.- Idem anterior Pag. 5-6
- 8.- W. Simon; T. Clero  
Elucidación estructural de compuestos  
orgánicos por métodos espectroscópicos;  
Tomo I. Editorial Alhambra, S.A. (1970)
- 9.- Williams; Fleming  
Métodos espectroscópicos en química -  
orgánica.  
Ediciones Urmo. (1968).
- 10.- Von S. Huneck, Halle  
Chemie und Biosynthese der flechtenstoffe  
fortschritte der chemie organischer -  
naturstoffe.  
Col 29-209;306. (1971).

Moderne methoden der pflanzanalyse  
Vol VI; 155-194. (1963)

Culberson, Ch, F.  
Supplement to chemical and botanical  
guide to lichen products  
Bryologist Vol 73-No. 2; 179-377. (1970).

D.H.R. Barton, A.M. Defflorin and O.E.  
Edwards  
The synthesis of usnic acid  
Journal Chem. Soc. 530 (1956).

11.-Birgitta persson and Johan Santensson  
The structure of the depside alectoriatic  
acid  
Acta Chem. Scand 24; 345. (1970)