

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

GAETANO DI MODICA, PIER FILIPPO ROSSI, ANNA  
MARIA RIVERO

## Su componenti flavonoidi isolati da *Taxus baccata* L. Nota IV

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 32 (1962), n.1, p. 87–90.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1962\\_8\\_32\\_1\\_87\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_32_1_87_0);

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

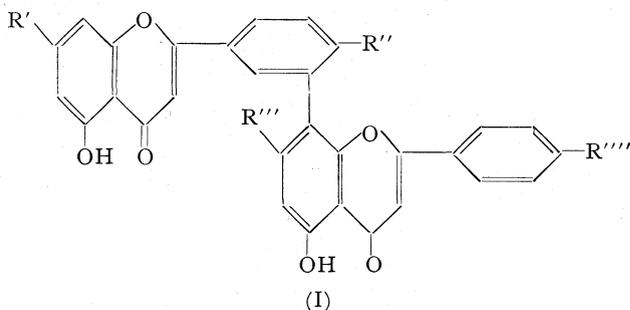
*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>



**Chimica organica.** — *Su componenti flavonoidi isolati da Taxus baccata L.* (\*). Nota IV di GAETANO DI MODICA, PIER FILIPPO ROSSI e ANNA MARIA RIVERO, presentata (\*\*) dal Socio A. QUILICO.

In precedenti Note abbiamo descritto l'isolamento di composti biflavonici da *Taxus baccata L.* [1, 2, 3]. Tra questi si è identificata la sciadopitina isolata in altre conifere da Baker e da Kawano (I) (1) ( $R' = R'' = R''' = \text{OCH}_3$ ;  $R'''' = \text{OH}$ )



Altri due flavoni a punti di fusione rispettivi  $212-215^\circ$  e  $310^\circ$  (dec.) sono presenti in quantità molto inferiore alla sciadopitina. Abbiamo riscontrato che il flavone a p. f.  $212-215^\circ$  è un isomero della sciadopitina, ma il quantitativo troppo esiguo di sostanza a nostra disposizione non ci ha permesso di approfondirne la struttura.

Il flavone a p. f.  $310^\circ$  (dec.), la cui struttura biflavonica è stata incontrovertibilmente dimostrata attraverso la prova di identità del suo demetil-derivato con quello dalla sciadopitina [2], contiene un solo metossile, come è pure stato dimostrato nella Nota II mediante la preparazione dell'acetil-derivato e la determinazione del suo numero di acetile. Questo unico metossile deve trovarsi in posizione 4' o 7'', come è stato definito attraverso la prova di ciclizzazione da noi messa a punto e descritta nella Nota III [3].

T. Kariyone e T. Sawada [4] avevano isolato dalle foglie di *Cycas revoluta* e di *Cryptomeria japonica* un biflavone che venne in un primo tempo considerato il demetil-derivato della ginkgetina e a cui venne attribuita la struttura (I) ( $R' = R''' = R'''' = \text{OH}$ ;  $R'' = \text{OCH}_3$ ). Per questo flavone, chiamato sotetsuflavone, veniva dato un punto di fusione  $263-264^\circ$  (dec.). Data la forte differenza tra i punti di fusione si era escluso di poter identificare il flavone 310 con il sotetsuflavone. Successivamente però N. Kawano e M. Yamada [5] in una Nota riguardante la struttura del sotetsuflavone

(\*) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico dell'Università di Torino.

(\*\*) Nella seduta del 13 gennaio 1962.

(1) Per una completa bibliografia vedere [1, 2, 3].

stabilirono che il punto di fusione di questa sostanza, opportunamente purificata, è 310-320° e che la sua struttura, stabilita grazie alla demolizione dell'etilderivato è (I) ( $R' = R'' = R''' = OH$ ;  $R'''' = OCH_3$ ).

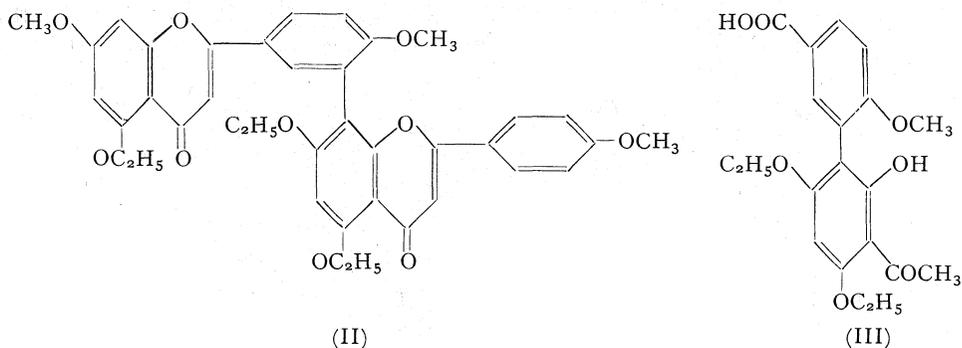
In base a questo nuovo punto di fusione e agli altri dati analitici riportati in tabella è ammissibile l'identità tra il flavone 310 isolato da *Taxus baccata* L. e il sotetsuflavone.

TABELLA.

Flavone	p. f.	Acetilderivato p. f.	Etilderivato p. f.	Esametilderivato p. f.
Flavone 310 . . . . .	310° (dec.)	242-5°	245-7°	220-1°
Sotetsuflavone . . . . .	310-25°	234-6°	233-4°	220-1°

Per ottenere un'ulteriore conferma dell'identità del flavone in esame con il sotetsuflavone e per confermarne la struttura si sono preparati gli etilderivati di questo biflavone e della sciadopitina. L'etilderivato della sciadopitina in seguito alla demolizione si comporta come l'etilderivato dell'isomero del sotetsuflavone con il metossile in posizione 4' per quanto riguarda il frammento della molecola interessato nella demolizione.

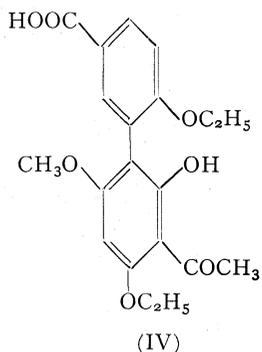
Il trietilderivato della sciadopitina (II), ottenuto per trattamento della stessa con solfato di etile, fonde a 149-151° dopo due cristallizzazioni da alcool etilico. Questa sostanza, sottoposta a fusione alcalina con soluzione satura di  $Ba(OH)_2$  in alcool metilico all'ebollizione per 20 ore, ha fornito una sostanza giallo chiaro a p. f. 255-8°, che N. Kawano ha identificato come l'acido fenolcarbossilico  $C_{20}H_{22}O_7$  (III) [6, 7].



Il pentaetilderivato del flavone 310, preparato in maniera analoga, dopo due cristallizzazioni da alcool etilico fonde a 245-7°. Sottoponendo questa sostanza a fusione alcalina con  $Ba(OH)_2$ , si ottiene un acido fenol-

carbossilico a p. f. 230° che differisce da quello ottenuto per idrolisi dell'etil-derivato della sciadopitisina dato che il misto fonde al di sotto dei 200°.

Si deve perciò concludere che l'acido fenolcarbossilico così ottenuto è un isomero del precedente ed ha la formula (IV),



e che l'unico metossile presente nel flavone 310 si trova in posizione 7''. Questa conclusione concorda perfettamente con la struttura postulata da N. Kawano e M. Yamada [5] per il sotetsuflavone.

Gli Autori ringraziano il prof. A. Quilico per i suoi consigli e suggerimenti che sono stati particolarmente utili nello sviluppo del lavoro sui biflavoni isolati da *Taxus baccata* L.

#### PARTE SPERIMENTALE.

*Etilazione della sciadopitisina.* — mg 400 di sciadopitisina in 15 cc di acetone e 3 cc di solfato di etile vengono trattati all'ebollizione alternativamente con 1,5 cc di solfato di etile e con 2 cc di KOH al 50 % per tre volte. Si fa bollire per tre ore su bagno di lega a 120°. Si raffredda versando la miscela che ha reagito in 150 cc di acqua e ghiaccio e si lascia in riposo per una notte. Si filtra e si ricristallizza due volte da etanolo, ottenendo un prodotto giallo-verde a p. f. 149–51°.

*Etilazione del «flavone 310».* — mg 200 di flavone vengono trattati in maniera perfettamente analoga, ma l'ebollizione viene protratta per 4 ore. Dopo due cristallizzazioni da etanolo si ottiene un prodotto a p. f. 245–7°.

*Demolizione alcalina della trietilsciadopitisina.* — mg 100 di prodotto vengono trattati con 200 cc di soluzione di Ba(OH)<sub>2</sub> in metanolo (35 g di Ba(OH)<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O in 200 cc di metanolo) su bagno di sabbia a ricadere per 20 ore. Terminata l'idrolisi si aggiunge acqua e si concentra allontanando la maggior parte del metanolo. Il precipitato giallo ottenuto si filtra, si sospende in acqua calda per liberarlo dai residui di Ba(OH)<sub>2</sub> e si lava accuratamente su filtro; infine si cristallizza da alcool etilico; p. f. del prodotto ottenuto 255–8°.

*Demolizione alcalina del pentaetilderivato del « flavone 310 ».* - Si procede nel modo prima indicato e alla fine si ottiene un prodotto a p. f. 245-7°.

Analisi:

	trov. ‰ :	C	63,86;	H	6,20;
per $C_{20}H_{22}O_7$	calc. :		64,16;		5,92.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. DI MODICA, P. F. ROSSI, A. M. RIVERO, « Atti Accad. Naz. Lincei » [VIII], 26, 785 (1959).
- [2] G. DI MODICA, P. F. ROSSI, A. M. RIVERO, « Atti Accad. Naz. Lincei » [VIII], 27, 127 (1959).
- [3] G. DI MODICA, P. F. ROSSI, A. M. RIVERO, E. BORELLO, « Atti Accad. Naz. Lincei » [VIII], 29, 74 (1960).
- [4] T. KARIYONE e T. SAWADA, « Yakugaku Zasshi », 78, 1010 (1958); « C. A. », 53, 3203 (1959).
- [5] N. KAWANO e M. YAMADA, « Yakugaku Zasshi », 80, 1557 (1960); « C. A. », 55, 10424 (1961).
- [6] N. KAWANO, « Chemistry & Industry », 1959, 852.
- [7] N. KAWANO e M. YAMADA, « J. Am. Chem. Soc. », 82, 1505 (1960).