
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

CARLO GIULIO CASINOVI, GIULIANO GRANDOLINI

Sulle sostanze amare contenute nell'*Ailanthus glandulosa*

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.5, p. 348–350.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_5_348_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)*

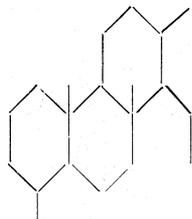
SIMAI & UMI

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

Chimica. — *Sulle sostanze amare contenute nell'Ailanthus glandulosa* (*). Nota di CARLO GIULIO CASINOVI e GIULIANO GRANDOLINI (**), presentata (***) dal Corrisp. G. GIACOMELLO.

Diverse proprietà medicamentose sono state attribuite agli estratti dell'*Ailanthus glandulosa* desf., una Simarubacea attualmente assai diffusa in Italia [1], e che è stata oggetto di un certo numero di ricerche dal punto di vista chimico. La sostanza amara in essa contenuta è stata da Hooper, nel 1895, ritenuta identica alla quassina, ricavabile dalla *Quassia amara*, la cui struttura è stata recentemente dimostrata da Valenta e coll. [2]; che si tratti invece di due sostanze differenti fu dimostrato da Ferrari [3]. Wasicky ed Oerin [4] riuscirono ad isolare una sostanza cristallizzata, l'ailantina (p. f. 223-4°), alla quale attribuirono la formula grezza $C_{36}H_{50}O_{10}$, mentre Rastogi, Sharma e Dhar, lavorando su una specie indiana, l'*A. malabarica*, isolarono una sostanza, cui dettero il nome di Malantina, avente la formula $C_{23}H_{33}O_3-OCH_3$, e p. f. 226° [5].

In altre specie congeneri, quali, oltre alla già citata *Quassia amara*, la *Castela Nicholsoni* [6] e la *Simaruba glauca* [7] sono state recentemente isolate varie sostanze amare, aventi tutte in comune uno scheletro a C_{20} , qui sotto riportato, per il quale è stata supposta una probabile origine diterpenica.



Il concentrato ottenuto con il metodo di Ferrari [3] è stato cromatografato su colonna di gel di silice impiegando come eluente il cloroformio. Si ottengono così tre sostanze, differenti da quelle sopra citate.

Il primo composto è stato identificato con il 2,6-dimetossichinone (p. f. misto, spettro U. V. ed I. R.) già isolato da altre Simarubacee e Meliacee [8].

Il secondo composto, che, cristallizzato da metanolo, fonde a 263-264°, è presente in quantità molto piccole, e pertanto non abbiamo per ora approfondito il suo studio.

(*) Lavoro eseguito nei Laboratori di Chimica Biologica dell'Istituto Superiore di Sanità, Roma.

(**) Dell'Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università di Perugia ospite dell'Istituto Superiore di Sanità, Roma.

(***) Nella seduta del 9 novembre 1963.

Il componente principale, che viene eluito dopo il precedente, cristallizzato da metanolo, fonde tra 222° e 227°, con decomposizione. L'esame dei suoi spettri U.V. ed I.R. permette di escludere la sua identità con la quassina; dato inoltre che le solubilità e la composizione centesimale sono profondamente diverse da quelle riportate per l'ailantina da Wasicky e Oerin [4], essa risulterebbe essere una nuova sostanza per la quale proponiamo il nome di *ailantone*.

La sostanza è solubile in NaOH ed in carbonati alcalini, ma non nella soluzione di bicarbonato; dai dati analitici si può dedurre per essa la formula $C_{20}H_{26}O_8$. In soluzione cloroformica mostra bande principali a 3540(OH), 1735 (=CO), 1670 >C=C-C=O , 1620 >C=C< , 985 cm^{-1} >C=CH_2 . La presenza di un carbonile coniugato è confermato dallo spettro U.V. (λ max. = 240 $\text{m}\mu$, in alcool).

Lo spettro di RMN (in piridina, standard interno il tetrametilsilano) mostra i seguenti picchi principali (in unità δ): 1,52 >C-CH_3 , 1,75 (tre protoni, multipletto, $J = 2$ cps, >C=C-CH_3), 3,62 e 4,12 (due protoni, quartetto AB, $J = 8$ cps, $\text{-CH}_2\text{-O-}$), 5,17 e 5,26 (due protoni, sistema AB, $J = 2,5$ cps, >C=CH_2).

Per trattamento con anidride acetica e piridina a freddo si forma un composto avente come formula più probabile $C_{26}H_{30}O_{10}$ (calcolato % C 62,14, H 6,05, O 31,84; trovato % C 61,92, H 6,10, O 31,78; esso possiede i seguenti massimi I.R.: 1750 (acetossile) 1690 >C=C-C=O , 1625 cm^{-1} (-C=C-). Il suo spettro RMN mostra chiaramente la presenza di tre gruppi $\text{CH}_3\text{-COO-}$, del metile sul doppio legame e del gruppo >C=CH_2 ; è facilmente riducibile con H_2 e PtO_2 ad un composto avente la probabile formula grezza $C_{26}H_{34-36}O_{10}$ (per $C_{26}H_{34}O_{10}$ calcolato %: C 61,65, H 6,77; per $C_{26}H_{36}O_{10}$, C 61,40, H 7,14); (trovato % C 61,09, % H 6,90), avente nell'I.R. una forte banda a 1740 cm^{-1} ; nel suo spettro RMN mancano le bande caratteristiche del CH_3 su doppio legame e del =CH_2 , che sono sostituite da un complesso di quattro bande nella zona intorno a 1,1 ppm, attribuibili a due doppietti sovrapposti ($J \cong 5$ e 7 cps risp.) originati dai due gruppi CH-CH_3 che si vengono a formare per idrogenazione.

Sulla base del complesso dei dati sperimentali riportati e considerando le strette relazioni tassonomiche tra l'*Ailanthus*, la *Quassia* e la *Simaruba*, riteniamo che alla sostanza da noi isolata si debba attribuire una struttura a C_{20} analoga a quella delle sostanze sopra citate.

Dato l'elevato numero di atomi di ossigeno presenti non è ancora possibile proporre, sulla base delle esperienze effettuate, una struttura completa della sostanza: comunque è accertata la presenza di almeno una funzione chetonica, di tre funzioni alcoliche e di una funzione acida o lattonica.

Sono in corso ricerche per stabilire la disposizione delle varie funzioni e per chiarire eventualmente la stereochimica del prodotto.

Gli spettri RMN sono stati eseguiti presso l'Istituto di Chimica dell'Università Cattolica, Roma.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] *Medicamenta*, V ed., volume 2^o, p. 1810, Milano 1949.
- [2] Z. VALENTA, A. H. GRAY, D. E. ORR, S. PAPADOPOULOS e C. PODEŠVA, « *Tetrahedron* », 18, 1433 (1962) e lavori precedenti.
- [3] C. FERRARI, « *Ann. Chim. Appl.* », 32, 255 (1942).
- [4] R. WASICKY e S. OERIN, « *Pharm. Presse, Wiss. prakt. Heft.* », 1933, 120; « *C. A.* », 28, 256 (1934).
- [5] R. P. RASTOGI, W. N. SHARMA e M. L. DHAR, « *J. Sci. Ind. Res. India* », 11 B, 124 (1952); « *C. A.* », 47, 3523 (1953).
- [6] T. A. GEISSMANN e G. A. ELLESTAD, « *Tetrahedron* », Letters No. 23, 1083 (1962); T. A. DAVIDSON, T. R. HOLLANDS e P. DE MAYO, « *Tetrahedron* », Letters No. 23, 1089 (1962).
- [7] J. POLONSKY, C. FOUQUEY e A. GAUDEMER, « *Bull. Soc. Chim. France* », 1963, 169 e lavori precedenti.
- [8] J. POLONSKY e J. ZYLBER, « *Bull. Soc. Chim. France* », 1962, 1715.