
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

OSWALDO GONÇALVES DE LIMA, G. B.
MARINI-BETTÒLO, JOSÉ FRANCISCO DE MÉLLO,
FRANCO DELLE MONACHE, J. SIDNEY DE BARROS
COÊLHO, FRANCISCO DÉCIO DE ANDRADE LYRA,
MARISA MACHADO F. DE ALBUQUERQUE

**Cordoina: primo esempio di una nuova classe di
calconi naturali O —prenilati**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 53 (1972), n.5, p. 433–435.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1972_8_53_5_433_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. — *Cordoina: primo esempio di una nuova classe di calconi naturali O-prenilati* (*). Nota di OSWALDO GONÇALVES DE LIMA, G. B. MARINI-BETTÒLO, JOSÉ FRANCISCO DE MÉLLO, FRANCO DELLE MONACHE, J. SIDNEY DE BARROS COÊLHO, FRANCISCO DÉCIO DE ANDRADE LYRA e MARISA MACHADO F. DE ALBUQUERQUE, presentata (**) dal Corrisp. G. B. MARINI-BETTÒLO.

SUMMARY. — A new natural substance, cordoin, $C_{20}H_{20}O_3$, was isolated from *Cordia piaca* (genus *Lonchocarpus*) a plant growing in North East Brazil.

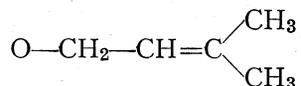
Through the physico-chemical properties (u.v., ir. and nmr spectra) and mass fragmentation pattern, and the chemical reaction the structure of 2' hydroxy-4'- γ - γ -dimethyl-allyloxy-chalcone was attributed to cordoin.

This is the first example of o-prenylated chalcone found in nature. Its presence in *Lonchocarpus* may account for the biogenesis of rotenoids.

Dall'estratto etanolic delle radici della *Cordia piaca* (*Leguminosae*, genere *Lonchocarpus*) pianta che vegeta nel Nord Est del Brasile è stata isolata una sostanza gialla cristallina, p.f. 114°C alla quale in base ai dati analitici è stata attribuita la formula grezza $C_{20}H_{20}O_3$ (M^+308 per spettrometria di massa).

Lo spettro u.v. della cordoina in metanolo presenta massimi a 258 nm ($\log \epsilon = 3.70$), a 320 nm ($\log \epsilon = 4.30$) e spalle a 220 nm ($\log \epsilon = 4.0$) e a 344 nm ($\log \epsilon = 4.28$) con un spostamento batocromico con $AlCl_3$ e sodio etilato ma non con sodio acetato.

Lo spettro di RMN (100 Mc, $CDCl_3$) indica la presenza del sistema



(doppietto, $J = 7$ cps, 2 H a 4.50 δ ; ampio tripletto, $J = 7$ cps, 1 H a 5.40 δ ; due singoletti, di 3 H ognuno a 1.75 δ e 1.70 δ), 1 di OH fenolico chelato (a 13.4 δ , che scompare con D_2O) e dieci protoni nella regione aromatica/olefinica.

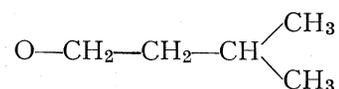
La cordoina per acetilazione (con acetato sodico e anidride acetica) e per metilazione (con CH_3I e Ag_2O) dà derivati oleosi che contengono rispettivamente un gruppo acetilico e un gruppo metilico. Per riduzione catalitica (con PtO_2 in etanolo) la cordoina assorbe due moli di idrogeno e dà la tetraidro-cordoina: cristalli bianchi p.f. 74-5°C (da ligroina). Dai dati analitici e dallo spettro di massa (M^+312) si calcola una formula grezza di $C_{20}H_{24}O_3$.

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto de Antibióticos da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, in collaborazione con il Centro di studio della Chimica dei ricettori del CNR, presso l'Istituto di Chimica dell'Università Cattolica a Roma.

(**) Nella seduta dell'11 novembre 1972.

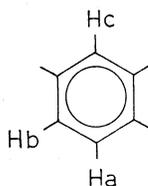
Lo spettro u.v. (CHCl_3) presenta massimi a 241 nm ($\log \epsilon = 3.86$), 279 nm ($\log \epsilon = 4.20$) e a 318 nm ($\log \epsilon = 3.94$).

Lo spettro di RMN (60Mc, CDCl_3) indica la presenza del sistema



(tripletto, $J = 5.5$ cps, 2 H a 4 δ ; ampio multipletto, 3 H, tra 1.4 e 1.9 δ ; doppietto, $J = 5.5$ cps, 6 H a 0.95 δ) e di un OH fenolico chelato a 12.7 δ .

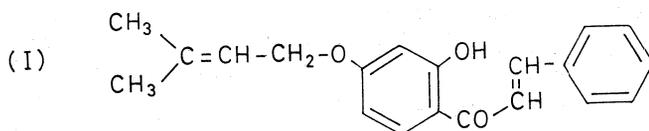
Nella regione aromatica-olefinica sono presenti solo 8 protoni, cinque dei quali come singoletto (a 7.2 δ , C_6H_5) e tre come sistema:



(H_a , doppietto, $J = 9.5$ cps a 7.6 δ ; H_c , $J = 2.4$ cps a 6.40 δ ; H_b , doppio doppietto, $J = 7.6$ cps e 2.4 cps a 6.33 δ).

Inoltre sono presenti quattro protoni alifatici che si possono attribuire al gruppo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ formatosi nella riduzione dal gruppo $-\text{CH}=\text{CH}-$ (multipletto tra 2.9 e 3.3 δ).

In base a questi dati si può attribuire alla cordoina la struttura di un 4'- γ - γ -dimetilallilossi-2'-idrossi-calcone (I)



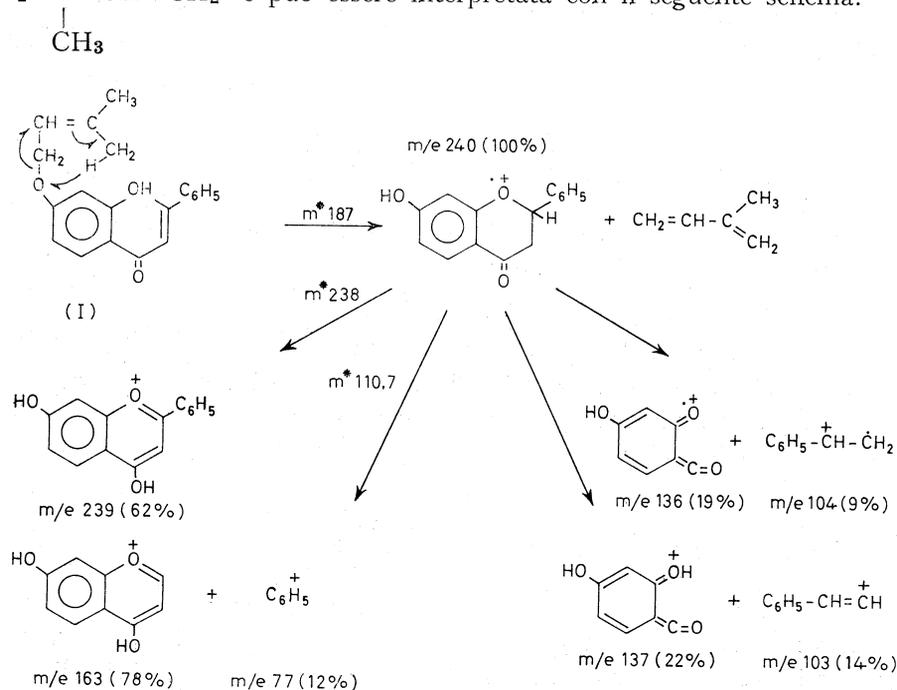
Questa attribuzione è stata confermata idrolizzando la cordoina in metanolo/ HCl 2 N (a riflusso per 24 h su b.m.). Si ottengono in questo modo due prodotti in quantità equivalenti, il 2'-4'-diidrossi calcone (p.f. 135-6° C) e il 7-idrossi-flavanone (p.f. 182-184° C).

Il calcone presenta uno spettro u.v. in metanolo con massimi a 272 nm ($\log \epsilon = 3.72$), 315 nm ($\log \epsilon = 4.28$), 350 nm ($\log \epsilon = 4.26$) e spalle a 220 nm ($\log \epsilon = 4.07$) e 255 nm ($\log \epsilon = 3.67$) che vengono spostati batocromicamente con AlCl_3 , CH_3COONa e $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$. Il flavanone presenta invece uno spettro u.v. in metanolo con massimi a 232 nm ($\log \epsilon = 4.07$), 315 nm ($\log \epsilon = 4.28$) e 350 nm ($\log \epsilon = 4.26$) che vengono spostati batocromicamente con CH_3ONa ma che rimangono inalterate per aggiunta di AlCl_3 .

Queste due sostanze sono state anche identificate per confronto diretto con campioni autentici ottenuti per sintesi, secondo Bargellini [1].

Gli spettri di massa di questi composti sono, in accordo con quanto riscontrato per i calconi e i flavanoni isomeri [2], praticamente identici.

Anche lo spettro di massa e la relativa frammentazione della cordoina, può essere riferita allo schema dei precedenti con una differenza in più di 68 u.m. per lo ione molecolare, che si deve attribuire al gruppo $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ e può essere interpretata con il seguente schema:



Sebbene i derivati O-prenilati siano abbastanza diffusi tra le sostanze naturali, la cordoina costituisce il primo esempio di un calcone O-prenilato.

La sua presenza nel genere *Lonchocarpus* come è noto caratterizzato da rotenoidi (rotenone, deguelina) che posseggono accanto ad un sistema iso-flavonico anche sistemi eterociclici derivati probabilmente dalla ciclizzazione di ossidrili O-prenilati, richiama l'attenzione sulla possibile funzione di questa sostanza nella biogenesi dei rotenoidi.

Fino ad oggi si ha un solo esempio di un flavanone O-prenilato, il 4'-5-diidrossi-3'-7-dimetossi-flavanone prenilato in 4'-isolato da Geissman [3] da una Rutacea della Nuova Guinea, la *Melicope sarcococca*; come pure è noto un solo calcone C-prenilato, lo xantoumolo [4].

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. BARGELLINI e MARANTONIO, «Gazz. Chim. Ital.», 38, 514 (1908); «Rend. Acc. Lincei», 22 (5), 119 (1908).
- [2] H. AUDIER, «Bull. Soc. Chim.», 2892, France 1966.
- [3] T. GEISSMAN, «Austr. J. Chem.», 11, 376 (1958).
- [4] M. VERZELE, J. STOCKX, F. FONTIJN e M. ANTEUNIS, «Bull. Soc. Chim. Belg.», 66, 452 (1957).