
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

GIUSEPPE FARDELLA

Isolamento di un nuovo glucoside dal *Ranunculus ficaria*

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 53 (1972), n.6, p. 577-581.

Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1972_8_53_6_577_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1972_8_53_6_577_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. — *Isolamento di un nuovo glucoside dal Ranunculus ficaria* (*). Nota di GIUSEPPE FARDELLA, presentata (**) dal Socio L. PANIZZI.

SUMMARY. — The isolation and the determination of the structure of a glycoside from *Ranunculus ficaria* is described. The glycoside is composed of Hederagenin esterified with D-glucose through its carboxyl group at C₂₈.

Nel corso di una indagine sulle sostanze naturali contenute in alcune specie di Ranunculacee è stato possibile determinare la struttura di una sostanza presente nel *Ranunculus ficaria*.

L'estratto in acetone della pianta è stato cromatografato su colonna, adsorbente Kiesel-Gel Merck 60, eluente acetato di etile. Le frazioni più polari contenevano una sostanza che è stata successivamente purificata dibattendola con NaOH. La parte neutra, cristallizzata da acetone diluito ha dato dei cristalli prismatici, p.f. 214–216°, C₃₆H₅₈O₁₀·H₂O (1).

Lo spettro infrarosso del prodotto, chiamato A, presenta la banda caratteristica degli ossidrili (3500–3200 cm⁻¹) ed una banda netta (1740 cm⁻¹) attribuibile ad un estere. A, di natura neutra, ha dato per riscaldamento per due ore con acido cloridrico al 2 % in metanolo-acqua un composto B, la cui natura acida verrà evidenziata dai dati spettroscopici di B in seguito discussi, ed uno zucchero che ha dato il saggio positivo con il liquido di Benedict. Lo zucchero è stato riconosciuto per cromatografia su strato sottile, eluente acetato di etile-acido acetico-metanolo-acqua (60 : 15 : 15 : 10), come *D-glucosio*. Lo stesso aglicone B è stato ottenuto riscaldando il prodotto A con NaOH al 10 % in metanolo-acqua. La natura neutra del prodotto A, la natura acida del suo prodotto di idrolisi ed il fatto che l'aglicone è stato ottenuto anche per idrolisi alcalina ci hanno permesso di stabilire che il *D-glucosio* è legato al gruppo carbossilico del composto B. Lo spettro di RMN di A mostra, oltre ad altri segnali, un doppietto a δ 5,63 p.p.m. che è caratteristico dell'idrogeno anomero di un β-glucoside [1].

Il prodotto B, C₃₀H₄₈O₄, dopo ripetute cristallizzazioni da alcool etilico, dà dei cristalli prismatici, p.f. 295–297°. Il picco parente, ricavato dallo spettro di massa, è a 472 m/e.

Lo spettro IR presenta una banda allargata nella zona dell'ossidrile (3500 cm⁻¹), una banda larga (3000–2500 cm⁻¹) nella zona dello stiramento

(*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1972.

(1) Per tutti i composti riportati sono stati ottenuti dati analitici soddisfacenti.

dell'ossidrile di un gruppo carbossilico di una banda netta (1710 cm^{-1}) nella zona dello stiramento di un gruppo $\text{C}=\text{O}$. La presenza di un gruppo carbossilico è stata confermata dal fatto che B viene trasformato nel sale se trattato con basi forti.

La conferma di uno o più gruppi ossidrilici è stata fornita trattando B con anidride acetica-piridina (1 : 1) per 48 ore a temperatura ambiente. Si è ottenuto un composto C, purificato per cromatografia su colonna (Kieselgel Merck 60, eluente esano-etero 2 : 1) e cristallizzato da alcool etilico, p.f. $140-145^{\circ}$. Lo spettro IR di C presenta la scomparsa della banda dell'ossidrile, rimane la banda larga ($3000-2500\text{ cm}^{-1}$) del gruppo carbossilico, e una banda netta (1735 cm^{-1}) attribuibile ad uno o più gruppi acetilici. Lo spettro di RMN dell'acetato mostra diversi segnali i cui chemical shifts sono riportati in Tabella I.

TABELLA I

δ (p.p.m.)	Molteplicità	Intensità relativa
0,73 0,81 0,83 0,88 1,02 1,15	<i>s</i> <i>s</i> <i>s</i> <i>s</i> <i>s</i> <i>s</i>	15 H
1,90	<i>s</i>	3 H
1,95	<i>s</i>	3 H
3,59 e 3,64	doppio ($J = 11\text{ c.p.s.}$) doppietto	2 H
4,65	<i>q</i>	1 H
5,38	<i>t</i>	1 H

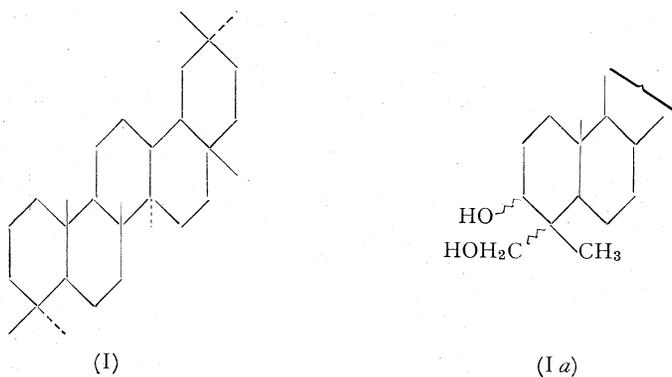
s = singoletto; *q* = quartetto; *t* = tripletto.

Il segnale a δ 3,59 p.p.m. e a δ 3,64 p.p.m. è quello tipico di un sistema AB ($J=11\text{ c.p.s.}$) attribuibile ai due protoni geminali di un gruppo $-\text{CH}_2\text{OAc}$, il quartetto mal risolto a δ 4,65 p.p.m. è attribuibile ad un idrogeno in α ad un gruppo acetilico secondario ed infine il tripletto a δ 5,38 p.p.m. è attribuibile ad un protone vinilico.

Il composto B, trattato per 3 ore con diazometano, ha dato un prodotto D purificato per cromatografia su colonna (allumina B III, eluente cloroformio,

rapporto 1 : 30) che da cloroformio ha dato dei cristalli aghiformi, p.f. 227–228° [α]_D + 68° (CHCl₃). Lo spettro IR di D presenta una banda caratteristica dell'ossidrilico (3500–3200 cm⁻¹), la scomparsa della banda dovuta al gruppo COOH (3000–2500 cm⁻¹), ed una banda (1732 cm⁻¹) caratteristica di un estere. Presenta inoltre nella zona dell'impronta digitale 5 bande (1390 cm⁻¹, 1369 cm⁻¹, 1320 cm⁻¹, 1305 cm⁻¹, 1262 cm⁻¹) che ci hanno permesso di stabilire che la molecola, tenuto conto della formula bruta, è un triterpenoide appartenente alla serie dell'oleanano [2]. (Formula I).

Il composto D trattato con acetone anidro in presenza di solfato di rame ha dato un acetonil derivato (cristalli aghiformi p.f. 245–247° da acetone). Dai dati di RMN prima discussi (Tabella I) si era stabilito la presenza di un gruppo alcoolico primario e di uno secondario. Ammettendo che il gruppo alcoolico secondario sia, come nella maggior parte dei triterpeni, in posizione 3, potremmo dedurre, dalla formazione dell'acetonil derivato, che il gruppo alcoolico primario derivi dall'ossidazione di uno dei due metili in posizione 4 (formula parziale I a).



Sulla base delle informazioni fornite dallo spettro di massa di D (fig. 1)

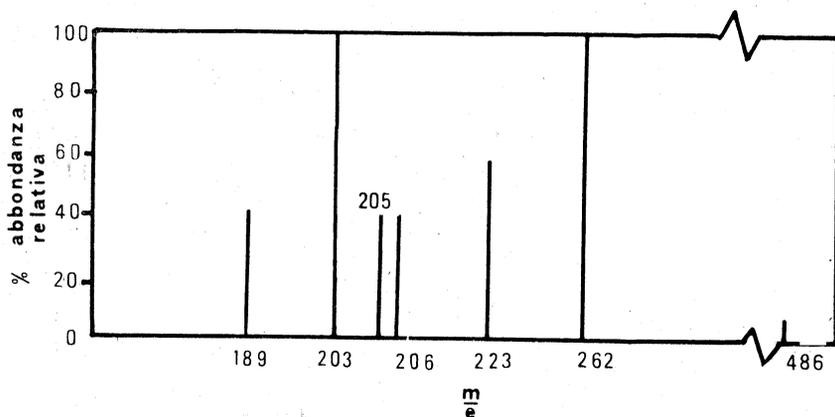
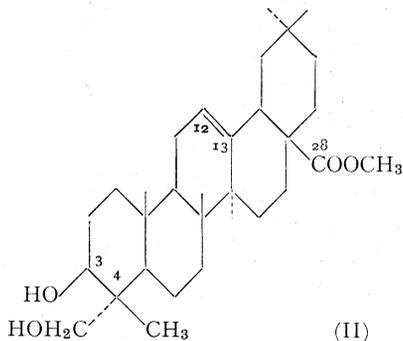


Fig. 1.

e sulla base dei dati precedentemente esposti si è attribuita all'estere metilico la seguente formula (II)



Infatti dal picco parente, m/e 486, deriva il picco a m/e 262 (a) e da questo il picco a m/e 203 (b) ed il picco a m/e 189 (c) (fig. 2).

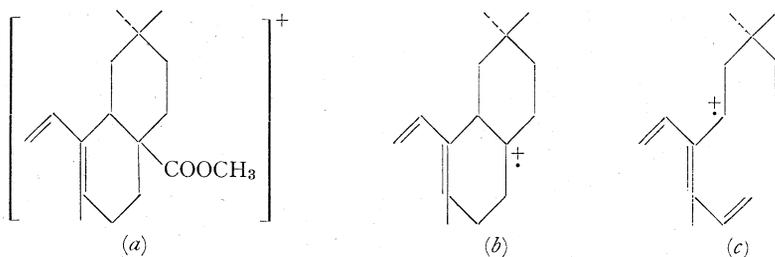


Fig. 2.

Questo tipo di frammentazioni si riscontra in tutte le molecole appartenenti alla serie del Δ -12-oleanene che abbiano in posizione 28 un gruppo carbossimetilico [3, 4]. Dallo ione molecolare deriva lo ione a m/e 223 (d) e da questo, per eliminazione rispettivamente di un ossidrile e di una molecola di acqua, lo ione a m/e 206 (e) e lo ione a m/e 205 (f) [3, 4] (fig. 3):

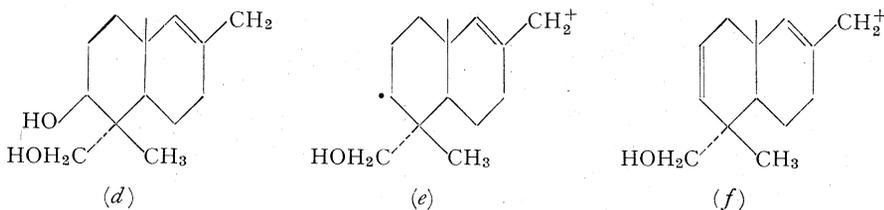


Fig. 3.

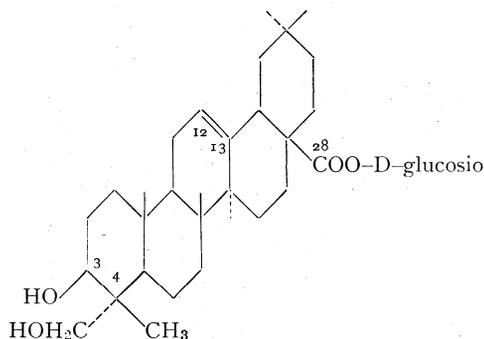
Un triterpene della classe dell'oleanano con un ossidrile in C₃, con un ossidrile in C₄ e con un gruppo carbossilico in C₂₈ risultava già conosciuto sotto il nome di *Ederagenina*. I punti di fusione da noi riscontrati per l'acido e per i suoi derivati però non erano in accordo con quelli precedentemente trovati per l'ederagenina e per i suoi derivati (Tabella II).

TABELLA II

COMPOSTO	PUNTO DI FUSIONE
B	295-297°
Ederagenina	320-322°
C	140-145°
Ederagenina diacetato	160-180°
D	227-228°
Ederagenina estere metilico	236-240°

Abbiamo allora isolato un campione di ederagenina da *Hedera Helix* secondo A. K. Mitra e P. Karrer [5] ed abbiamo provveduto a metilarlo. Il confronto tra l'estere metilico D e l'estere metilico del campione di ederagenina ha mostrato punti di fusione identici, anche in miscela (226-228°), e spettri infrarossi sovrapponibili.

L'aglicone del glucoside isolato dal *Ranunculus ficaria* risulta pertanto essere *Ederagenina*, ed al glucoside spetta quindi la formula qui sotto riportata.



Tale composto isolato dal *Ranunculus ficaria* risulta il primo esempio di glucoside della Ederagenina in cui venga impegnato il gruppo carbossilico con lo zucchero.

Si ringrazia la sig.ra Ione Chiappini per la collaborazione tecnica prestata.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. U. LEMIEUX, R. K. KULLING, H. J. BERNSTEIN e W. G. SCHNEIDER, « J. Am. Chem. Soc. », 80, 6098 (1958).
- [2] G. SNATSKÉ, F. LAMPERT e R. TSCHESCHE, « Tetrahedron », 18, 1417 (1962).
- [3] C. DJERASSI, H. BUDZIKIEWIC e J. M. WILSON, « Tetrahedron letters », 7, 263 (1962).
- [4] H. BUDZIKIEWIC, J. M. WILSON e C. DJERASSI, « J. Am. Chem. Soc. », 85, 3688 (1963).
- [5] A. K. MITRA e P. KARRER, « Helvetica Chim. Acta », 36, 1401 (1953).