
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MARIA AMALIA CIASCA RENDINA, SILVIA ERAZO
GIUFFRA, CORRADO GALEFFI, ELISABETTA MIRANDA
DELLE MONACHE

**Un nuovo glucoside flavonolico dalla Vestia
Lycioides: quercetina-3- α -(2-O- β -D-glucopiranosil)-
D-glucofuranoside**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 50 (1971), n.1, p. 29–32.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1971_8_50_1_29_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/>

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Chimica. — *Un nuovo glucoside flavonolico dalla Vestia Lycioides: quercetina-3- α -(2-O- β -D-glucopiranosil-) D-glucofuranoside* (*). Nota di MARIA AMALIA CIASCA RENDINA, SILVIA ERAZO GIUFFRÀ (**), CORRADO GALEFFI e ELISABETTA MIRANDA DELLE MONACHE, presentata (***) dal Corrisp. G. B. MARINI BETTOLO.

SUMMARY. — A new flavonol glucoside, the quercetin-3- α -(2-O- β -D-glucopyranosyl)-D-glucofuranoside, has been isolated from the leaves of *Vestia Lycioides* together with the isoquercitrin.

By the NMR spectrum of the corresponding acetate the α -furanosidic structure of the glucose bound to quercetin has been determined.

Dai fiori di *Hibiscus* [1], dai fiori di *Solanum tuberosum* [2] e dalle foglie di *Sorbus aucuparia* edulis Dieck [3] era stato isolato il quercetin-3- β -(2-O- β -D-glucopiranosil-) D-glucopiranoside(I) del quale era stata anche effettuata la sintesi [4].

Viene ora descritta una nuova sostanza isomera(II) della precedente, isolata dalla *Vestia Lycioides*, una solanacea sudamericana alla quale si attribuiscono proprietà antipiretiche, febbrifughe e vermifughe [5].

L'estratto metanolico delle foglie rivela la presenza, accanto a glucosidi di alcaloidi, di due glucosidi flavonici (Rf 0,67 e 0,48 in *n*-butanolo-acido acetico-acqua 4 : 1 : 5, Whatman n. 1) che sono stati separati per ripartizione in controcorrente tra acetato di etile-*n*-butanolo-acqua.

Il primo dei due glucosidi flavonici (Rf 0,67) è stato identificato in base agli spettri UV, al comportamento rispetto agli enzimi ed allo spettro RMN dell'acetato come quercetina-3-O- β -D-glucopiranoside o isoquercitrina(III).

Il secondo ad Rf 0,48, C₂₇H₃₀O₁₇·H₂O, PF 201-2° (da acqua) $[\alpha]_D^{20}$ -27 (etanolo 90 % c 1,1) per idrolisi acida (H₂SO₄ N) fornisce quercetina(IV) e glucosio mentre per idrolisi con acidi molto diluiti (H₂SO₄ 0,025 N) fornisce un bioso identificato in base alle reazioni cromatiche, al punto di fusione, al potere rotatorio ed al punto di fusione del α - e β -ottoacetato come 2-O- β -D-glucopiranosil-D-glucosio (soforosio) [6]. Il soforosio è unito all'ossidrilico in 3 della quercetina come risulta dallo spettro UV e dalle sue modificazioni

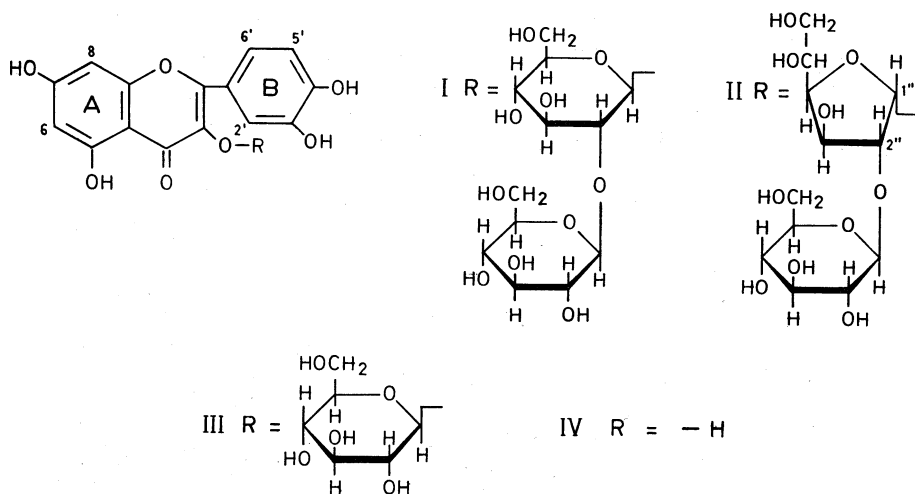
(*) Lavoro eseguito presso i Laboratori di Chimica Biologica dell'Istituto Superiore di Sanità.

(**) Borsista dell'Istituto Superiore di Sanità, dalla Universidad Tecnica Federico Santa Maria-Valparaiso (Chile).

(***) Nella seduta del 9 gennaio 1971.

con vari reattivi [7]. λ_{\max} in etanolo 360 ($\log \epsilon$ 4,27) e 260 nm ($\log \epsilon$ 4,46); + AcONa 365 e 272 nm; + H_3BO_3 385 e 265 nm; + $AlCl_3$ 420 e 275 nm; + EtONa 415 e 275 nm.

Lo spettro RMN (eseguito come i successivi in deuterochloroformio, riferimento interno TMS) dell'acetato di II (prodotto amorfo $[\alpha]_D^{20} -22,8$ in cloroformio c 1,1) conferma la struttura di quercetina-3-soforoside ma è diverso dallo spettro dell'acetato di I (1). Lo spostamento chimico e la costante di accoppiamento dell'idrogeno anomero del glucosio legato alla quercetina da un lato ed il comportamento rispetto agli enzimi dall'altro (formazione di quercetina e soforosio con α - e non con β -glucosidasi), fanno ammettere per il glucoside in esame un legame α e la forma furanica del glucosio. In I invece il corrispondente glucosio ha struttura β -piranosidica.



La zona aromatica dell'acetato di II, identica a quella dell'isoquercitrina acetato è la sovrapposizione del sistema AB dell'anello A (δ_8 6,8 p.p.m. δ_6 7,25 in meta J 2,5 c.p.s.) e del sistema ABX dell'anello B (δ_7 7,91; δ_5 7,80; δ_5 7,3 p.p.m. $J_{2',6'}$ 2 c.p.s. in meta e $J_{5',6'}$ 9 c.p.s. in orto). La descheratura dei due protoni aromatici in 2' e 6' rispetto ai corrispondenti della quercetina acetato (7,66 e 7,68 p.p.m.) [8] e la forma netta di doppietto (vedi appresso) del protone anomero del glucosio legato alla quercetina causata dalla limitata rotazione dello zucchero [9] confermano l'unione del soforosio nella posizione 3 della quercetina nella molecola in esame. I segnali tra 1,87 e 2,07 p.p.m. spettano ai 7 acetili della parte glucidica della molecola (la loro posizione è diversa da quella degli acetili di acetil I) mentre i segnali tra 2,30 e 2,42 p.p.m. spettano ai quattro acetili della parte flavonica della molecola (di questi quello in 4 è a campi minori).

(1) Lo spettro di questo acetato è stato registrato col « timer averaging » su 0,8 mg di sostanza; per tutti gli spettri l'apparecchio usato è il Varian HA 100.

Il netto doppietto che compare a sinistra isolato a 5,85 p.p.m. (J 7,5 c.p.s.) (assente a 5,35 p.p.m. in acetil I) e che è accoppiato con un idrogeno su un carbonio senza acetossili a 3,93 p.p.m. (punto di unione di un'altra molecola di glucosio) spetta al protone anomero del glucosio legato alla quercetina.

Dato che sia l' α -ottoacetato del soforosio ($-\text{O}-\underset{|}{\text{CH}}-\text{OAc}$ δ 6,30 p.p.m. J 4,5 c.p.s. accoppiamento equatoriale-assiale) che il β -ottoacetato ($-\text{O}-\underset{|}{\text{CH}}-\text{OAc}$ δ 5,66 p.p.m. J 8 c.p.s. accoppiamento transdiassiale) hanno per il glucosio terminale la conformazione usuale C_1 come gli altri D-glucopiranosidi [10] dovremo per analogia ammettere un'identica conformazione per l'eventuale struttura piranica del glucosio legato alla quercetina in II.

Sennonché il segnale del protone anomero in acetil II è a campi minori rispetto al corrispondente idrogeno degli acetati di altri 3- β -D-glucopiranosidi della quercetina che hanno per il protone in esame un accoppiamento transdiassiale corrispondente con la costante di accoppiamento dell'acetato in esame (acetil I 5,35 p.p.m. J 8 c.p.s., acetil-rutina 5,37 p.p.m. J 8 c.p.s.). Questa diversità, oltre alla formazione di quercetina con α - e non con β -glucosidasi, fa quindi escludere la struttura β -piranosidica per il glucosio legato alla quercetina. Parimenti, per il valore elevato della costante di accoppiamento dell'idrogeno anomero si deve escludere per lo stesso glucosio la struttura α -piranosidica. Si deve ammettere per il glucosio legato alla quercetina una struttura furanosidica con legame α a causa della formazione di quercetina e soforosio con α -glucosidasi.

A conferma di questo, lo spostamento chimico dell'idrogeno anomero dell'acetil II rispetto all'acetil I (0,50 p.p.m.) è identico a quello del metil- α -furanoside rispetto al metil- β -piranoside del D-glucosio (0,50 p.p.m.) [11].

Inoltre il valore della costante di accoppiamento dell'idrogeno anomero, sempre dell'acetil II, elevato come in altri α -furanosidi [12] corrisponde all'angolo diedro $\text{H}-\text{C}_{1''}-\text{C}_{2''}-\text{H}$ di circa 23° con l'equazione di Karplus modificata [13].

Nulla si può dire della conformazione «envelope» o «half chair» [14], dell'anello furanico per la difficoltà di determinazione delle altre costanti di accoppiamento per la sovrapposizione dei segnali delle due molecole di glucosio.

CONCLUSIONE

Dalle foglie di *Vestia Lycioides*, una solanacea sud-americana, è stato isolato accanto alla isoquercitrina(III) un nuovo diglucoside della quercetina, il quercetin-3- α -(2-O- β -D-glucopiranosil)-D-glucofuranoside. La natura del legame tra i due glucosio è stata desunta dall'ottenimento per idrolisi del 2-O- β -D-glucopiranosil-D-glucosio (soforosio) mentre la struttura α -furanosidica del glucosio legato alla quercetina è stata dedotta dalle caratteristiche del segnale RMN dell'idrogeno anomero corrispondente e dal comportamento con gli enzimi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] B. MAKHSUDOVA, E. P. PAKUDINA e A. S. SADYKOV, «Khim. Prir. Soedin.», 3, 346 (1967).
- [2] L. HÖRHAMMER, H. WAGNER, H. G. ARNDT, R. DIRSCHERL e L. FARKAS, «Chem. Ber.», 101, 450 (1968).
- [3] H. NÜRNBERG, «Pharmazie», 19, 476 (1964).
- [4] H. WAGNER, L. HÖRHAMMER, R. DIRSCHERL, L. FARKAS e M. NÒGRÀDI, «Chem. Ber.», 101, 1186 (1968).
- [5] C. MUÑOZ PIZARRO, *Sinopsis de la flora chilena*, ediciones de la Universidad de Chile, pag. 189 (1959).
- [6] J. RABATÈ, «Bull. Soc. Chim. France», VII, 565 (1940).
- [7] T. A. GEISSMANN, *The chemistry of flavonoid compounds*, Pergamon Press 1962, Cap. 5.
- [8] S. TIRA, C. GALEFFI e E. MIRANDA DELLE MONACHE, «Ann. Chim. (Rome)», 59, 284 (1969).
- [9] T. J. MABRY, K. R. MARKHAM e M. B. THOMAS, *The systematic identification of flavonoids*, Springer-Verlag, cap. VIII, pag. 269, (1970).
- [10] V. S. R. RAO e J. FOSTER, «J. Phys. Chem.», 67, 951 (1963) e 69, 636 (1965).
- [11] B. CAPON e D. THACKER, «Proc. Chem. Soc.», 369 (1964).
- [12] R. U. LEMIEUX, «Can. J. Chem.», 39, 116 (1961).
- [13] L. D. HALL, «Chem. Ind. (London)», 950 (1963).
- [14] C. D. JARDETZKY, «J. Am. Chem. Soc.», 84, 62 (1962).