

29. Alessandro BALLIO, Simon DITTRICH e G. B. MARINI-BETTÒLO. —  
La costituzione dell'aglicone del cernuoside, il pigmento giallo  
dei fiori di « *Oxalis cernua* Thumb ». —

**Riassunto.** — L'aglicone che si ottiene per idrolisi del cernuoside — il glucoside giallo dei fiori di *Oxalis cernua* Thumb. — è identico al 3'-4'-4'-6-tetraossi-benzalcumaranone (aureusidina), che era già stato ritrovato sotto forma di glucoside (aureusina) nei fiori di *Anthrimum majus* da Seikel e Geissman. Il cernuoside, invece, risulta essere diverso dall'aureusina e rappresenta pertanto il terzo caso in cui viene riscontrata in natura la presenza di glucosidi di polioossi-benzalcumaranoni.

**Résumé.** — L'aglycone qu'on obtient par hydrolise du cernuoside — la glucoside jaune des fleurs de *Oxalis cernua* Thumb. — est identique à la 3'-4'-4'-6-tetraoxy-benzalcoumaranone (aureusidine) que Seikel et Geissman avaient déjà trouvé sous forme de glucoside (aureusine) dans les fleurs de *Anthrimum majus*. La cernuoside, au contraire, se montre différente de l'aureusine et représente par conséquent le troisième exemple de glucosides naturelles de polyoxy-benzalcoumaranones.

**Summary.** — The aglucone obtained by hydrolysis of cernuoside — the yellow glucoside of *Oxalis cernua* Thumb. flowers — is identical with 3'-4'-4'-6-tetrahydroxy-benzalcoumaranone (aureusidine), which has been found by Seikel and Geissman in the form of glucoside (aureusine) in *Anthrimum majus* flowers. Cernuoside, on the other hand, is found to be different from aureusine and consequently represents the third case where the presence of polyhydroxy-benzalcoumaranone glucosides are encountered in nature.

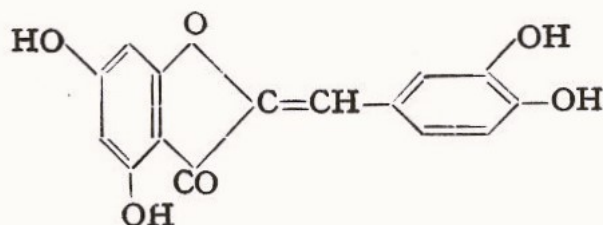
**Zusammenfassung.** — Das Aglikon, das man durch Hydrolyse des Cernuosids, des gelben Glucosids der Blüten von *Oxalis cernua* Thumb. erhält, ist mit dem 3'-4'-4'-6-Tetraoxy-benzalcumaranon (Aureusidin) identisch, das bereits in Glucosidform (Aureusin) in den Blüten von *Anthrimum majus* von Seikel und Geissman gefunden wurde. Dagegen ergab sich, dass Cernuosid vom Aureusin verschieden ist. Dies ist mithin der dritte Fall, in dem in der Natur das Vorkommen von Glucosiden der Polioxy-benzalcumaranone festgestellt wurde.

---

In un lavoro precedente <sup>(1)</sup> erano stati descritti l'isolamento e le caratteristiche di un nuovo glucoside cristallino presente nei fiori di *Oxalis cernua* Thumb., una ossalidacea particolarmente diffusa nel bacino del Mediterraneo.

Da questo glucoside, che è stato indicato col nome di *cernuoside*, si era ottenuta per idrolisi una molecola di glucosio ed una di aglicone, la *cernuina*.

In questo lavoro si dimostra che a questo aglicone va attribuita la costituzione di 3'-4'-4-6-tetraossi-benzalcumaranone:

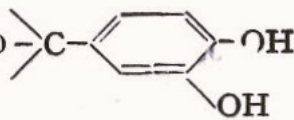


La *cernuina* è una sostanza di natura fenolica, come è indicato, oltre che dalla reazione con cloruro ferrico, dal fatto che viene facilmente acetilata con anidride acetica ed acetato sodico e alchilata con solfati alchilici.

I valori percentuali del carbonio e dell'idrogeno, ottenuti da un campione più volte purificato, come pure determinazioni indirette del peso molecolare, portarono ad ammettere che si trattasse di una sostanza a 15 atomi di carbonio.

La non facile purificazione di questo prodotto ed il suo punto di fusione poco netto indussero però a scegliere, per uno studio più approfondito, anzichè l'aglicone alcuni suoi derivati funzionali. In particolare ci si soffermò sull'etere metilico che si può ottenere facilmente allo stato di assoluta purezza.

La determinazione delle percentuali di carbonio e di idrogeno e quelle del peso molecolare effettuate su questa sostanza permisero di attribuirle inequivocabilmente la formula grezza  $C_{19}H_{18}O_6$ ; il dosaggio dei metossili secondo Zeisel dimostrò la presenza di quattro gruppi metossilici. Si ebbe perciò per l'etere metilico la formula parziale  $C_{15}H_6O_2(OCH_3)_4$ .

L'ossidazione permanganica della tetrametil-*cernuina* dette acido veratrico e quella della tetraetil-*cernuina* acido 3-4-dietossi-benzoico, il che stava a dimostrare la presenza di un gruppo  nella molecola dell'aglicone.

(<sup>1</sup>) R. LAMONICA e G. B. MARINI-BETTÒLO, Ann. Chim., 42, 496 (1952).

Queste osservazioni, ed in particolare la presenza di 15 atomi di carbonio in un pigmento giallo, fece logicamente ritenere che il composto in esame fosse un derivato del gruppo delle antoxantine: flavone, calcone o benzalcumaranone.

Il fatto che la cernuina e i suoi derivati dessero un precipitato rosso con pentacloruro di antimonio <sup>(2)</sup> e non la reazione della cianina con magnesio ed acido cloridrico <sup>(3)</sup>, e l'osservazione che la demolizione alcalina della tetrametil-cernuina portasse soltanto alla formazione di prodotti amorfi, fecero supporre assai poco probabile per il composto una natura flavonica, ma non escludono una struttura di calcone; quest'ultima, però, non si conciliava con il troppo basso contenuto di idrogeno del prodotto e con la presenza di due ossigeni non ossidrilici, che fanno presumere l'esistenza di un anello eterociclico.

L'esame degli spettri di assorbimento dell'aglicone e dei suoi derivati permise di escludere definitivamente tali strutture. Infatti i derivati flavonici, come è stato messo in evidenza prima da Shibata e coll. <sup>(4)</sup> e successivamente da Skarzinsky <sup>(5)</sup>, posseggono dei massimi caratteristici nelle regioni da 240 a 290 m $\mu$  con bande piuttosto strette, mentre la cernuina e i suoi derivati mostrano dei massimi nettamente spostati verso le maggiori lunghezze d'onda. Questi spettri, pur riavvicinandosi a quelli dei calconi, ne differiscono alquanto perchè i massimi osservati cadono a lunghezze d'onda lievemente maggiori di quelle di norma riscontrate per i calconi <sup>(6)</sup>; la differenza è particolarmente evidente nel caso dell'acetato dell'aglicone che presenta due massimi nella zona tra 300 e 400 m $\mu$ , mentre gli acetati dei poliossicalconi ne mostrano uno soltanto <sup>(7)</sup>. Le curve di assorbimento della cernuina e dei suoi derivati funzionali sono in ottimo accordo, invece, con quelle di alcuni poliossibenzalcumaranoni recentemente studiati da Geissman e coll. <sup>(8)</sup>.

In base a queste considerazioni le proprietà fisiche della cernuina e dei suoi derivati furono confrontate con quelle dei benzalcumaranoni fino ad oggi conosciuti, e si trovò così che la cernuina corrisponde al 3'-4'-4-6-tetraossi-benzalcumaranone. Questo composto, già noto col nome di *aureusidina*, costituisce l'aglicone del pigmento di *Anthirrinum*

(2) G. B. MARINI-BETTOLO e A. BALLIO, Gazz. Chim. Ital., 76, 410 (1946).

(3) R. WILLSTÄTTER, Sitz. Preuss. Akad. Wiss., 29, 775 (1914); J. SHINODA, J. pharm. Soc. Japan, 48, 35 (1928).

(4) Acta phytochimica, 1, 92 (1923).

(5) Biochem. Z., 301, 150 (1939).

(6) Y. SHIBATA e W. NAGAI, J. Chem. Soc. Japan, 43, 401 (1923); A. RUSSEL, J. TODD e C. L. WILSON, J. Chem. Soc. 1940 (1934); H. H. SZMANT e A. J. BASSO, J. Am. Chem. Soc., 74, 4397 (1952).

(7) M. K. SEIKEL e T. A. GEISSMAN, J. Am. Chem. Soc. 72, 5720 (1950).

(8) Loc. cit., J. Am. Chem. Soc., 65, 672 (1943); 66, 486 (1944); 72, 5725 (1950); 73, 5765 (1951).

*majus* (bocca di leone) studiato da M. K. Seikel e T. A. Geissman <sup>(9)</sup>; questi Autori ne avevano preparato anche il tetracetato ed il tetrametil-etero, risultati ora identici ai rispettivi derivati della cernuina, e ne avevano dimostrato la costituzione per identificazione della tetrametil-aureusidina col 3'-4'-4-6-tetrametossi-benzalcumaranone, che era già noto in letteratura <sup>(10)</sup>.

Nella tabella I sono riportati di confronto i punti di fusione delle due serie di composti e nella tabella II le caratteristiche spettroscopiche.

L'identità tra aureusidina e cernuina fu confermata effettuando un punto di fusione misto, che non mostrò depressione, tra l'etero tetrametilico della aureusidina e quello della cernuina; il nome di cernuina va quindi abbandonato.

Non fu invece possibile stabilire l'identità tra il cernuoside dell'*Oxalis cernua* Thumb. e l'aureusina (glucoside dell'aureusidina) dell'*Anthrimum majus*; quest'ultima, infatti, non è stata isolata allo stato di purezza, nè se ne conoscono le proprietà chimiche e fisiche, cosicchè le due sostanze non sono direttamente paragonabili. Un confronto, però, fra i rispettivi epta-acetati, i cui punti di fusione differiscono fra loro di 100°, porta ad escludere l'identità dei due glucosidi.

Il cernuoside costituisce il terzo caso in cui viene accertata in natura la presenza di glucosidi di poliossi-benzalcumaranoni; la costituzione di questo glucoside rappresenta il soggetto di esperienze in corso, sulle quali ci si propone di riferire in seguito.

## PARTE SPERIMENTALE

*Cernuoside* (glucoside del 3'-4'-4-6-tetraossi-benzalcumaranone). — Si isola dai fiori di *Oxalis cernua* Thumb. come descritto in un precedente lavoro [v. <sup>(1)</sup>]; l'analisi allora riportata, non essendo d'accordo per i valori del solo idrogeno con la struttura ricavata in base ai dati analitici dei derivati, è stata ripetuta su un campione purificato più volte per cristallizzazione dall'alcool etilico al 30% e seccato nel vuoto a 80°. Si ottiene così in cristalli aghiformi. All'analisi ha dato:

	trov. % :	C 54,38-53,98;	H 4,73-4,60;
per $C_{21}H_{20}O_{11} \cdot H_2O$ calc. :		54,06	; 4,75.

<sup>(9)</sup> J. Am. Chem. Soc., 72, 5725 (1950).

<sup>(10)</sup> H. DUMONT e J. TAMBOR, Ber., 43, 1971 (1910); W. H. PERKIN, J. N. RAY e R. ROBINSON, J. Chem. Soc., 951 (1926); T. A. GEISSMAN e D. K. FUKUSHIMA, J. Am. Chem. Soc., 70, 1688 (1948).

Il glucoside associa stabilmente una molecola di acqua che perde per riscaldamento a 140°; la perdita in peso di un campione puro è stata del 3,71% (calc. per  $C_{21}H_{20}O_{11} \cdot H_2O$ :3,86%).

Nelle tabelle I e II sono riportate le reazioni caratteristiche e i dati spettroscopici della sostanza, e nella fig. 1 il suo spettro di assorbimento

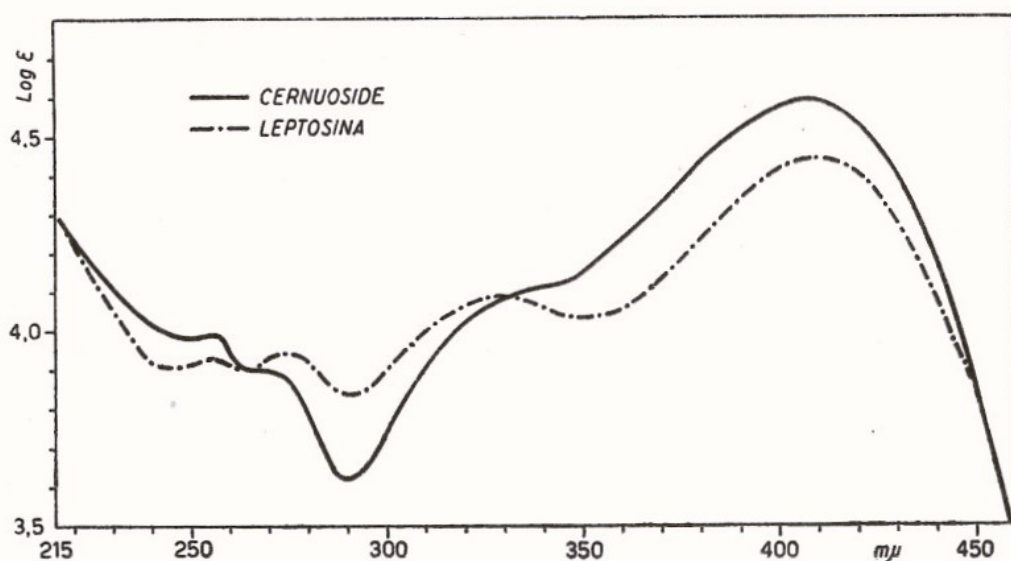


Fig. 1. - Spettri di assorbimento del cernuoside e della leptosina.

mento confrontato con quello della leptosina, l'unico altro glucoside naturale del gruppo dei poliossi-benzalcumaranoni isolato allo stato cristallino <sup>(11)</sup> e di cui sia noto lo spettro di assorbimento [v. (9)].

*Eptacetato del cernuoside.* — Grammi 0,3 di cernuoside vengono riscaldati per 3 ore all'ebollizione con g 0,6 di acetato sodico fuso e cm<sup>3</sup> 5 di anidride acetica. La miscela si lascia raffreddare, quindi si versa agitando in cm<sup>3</sup> 100 di acqua: il prodotto si separa sotto forma di una massa resinosa che solidifica dopo qualche tempo.

Il prodotto cristallizza da benzolo-etero di petrolio o meglio da alcool etilico assoluto. Si ottiene così in aghetti bianchi che fondono a 169-170°, insolubili in etero di petrolio, solubilissimi in acetato di etile, in acetone e in alcool a caldo.

Il composto seccato nel vuoto a 80° ha dato all'analisi:

trov. % :	C 56,55-56,68;	H 4,63-4,97;
per $C_{35}H_{34}O_{18}$ calc. :	56,59 ;	4,61.

<sup>(11)</sup> T. A. GEISSMAN e C. D. HEATON, J. Am. Chem. Soc., 65, 677 (1943).

TABELLA I.

Sostanza	Cristallizzata da	P. F.	Reazioni cromatiche	Sostanza(*)	Cristallizzata da	P. F.	Reazioni cromatiche
Cernuoside . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 30%	230-58°	+ FeCl <sub>3</sub> col. verde nera + NaOH col. arancione + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> col. rossa + Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> prec. rosso	Aureusina . . . . .	non isolata		+ FeCl <sub>3</sub> col. nero-verda stra + NaOH col. arancione + Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> prec. rosso } (**)
Eptacetilcernuoside . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ass.	169°-170°	+ NaOH col. rossa	Eptacetilaureusina . . . . .	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	260°	+ NaOH col. rossa + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> col. arancione
Cernuina . . . . .	CH <sub>3</sub> COOH CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	230°-233°	+ FeCl <sub>3</sub> col. bruno nera + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> col. arancione + NaOH col. rossa	Aureusidina . . . . .	CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	263-273°	+ FeCl <sub>3</sub> col. bruna + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> col. arancione + NaOH col. arancione
Tetracetilcernuina . . . . .	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	188-9°	+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> col. rossa	Tetracetilaureusidina . . . . .	CH <sub>3</sub> OH CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + et. petr.	134-3°	+ NaOH col. rosso-aranc. + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> col. rosso-aranc.
Tetrametilcernuina . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	173°	+ SbCl <sub>5</sub> fiocchi rosso- + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> viola (***) col. rossa	Tetrametilaureusidina . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	169-172°	+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> col. rossa
Tetraetilcernuina . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	144°	+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> col. rossa				

(\*) I dati dei prodotti qui riportati sono tratti dalla pubblicazione di M. K. SEIKEL e T. A. GRISSMAN di cui alla nota (7).

(\*\*) Saggi eseguiti su un estratto parzialmente purificato di fiori in alcool metilico.

(\*\*\*) La reazione con SbCl<sub>5</sub> era stata data (2) come distintiva tra calconi e derivati flavonici. Il risultato ottenuto con la tetrametil-cernuina indica che la reazione è positiva anche per questa classe di composti i quali come i calconi contengono un gruppo chetonico attivato da un doppio legame non facente parte di un anello.

TABELLA II.

## SPETTRI DI ASSORBIMENTO (\*)

Sostanza	B a n d a I				B a n d a I I			
	$\lambda$ max $m\mu$	log $\epsilon$	$\lambda$ min $m\mu$	log $\epsilon$	$\lambda$ max $m\mu$	log $\epsilon$	$\lambda$ min $m\mu$	log $\epsilon$
Cerņuina . . . . .	407,7	4,59	290	3,62	255	3,99	250	3,98
Eptacetil-cerņuoside <sup>(1)</sup> . . . . .	377	4,07	345	3,91			245	4,09
Eptacetil-cerņuoside <sup>(2)</sup> . . . . .	310	4,20	275	3,99				
Eptacetil-cerņuoside <sup>(2)</sup> . . . . .	375	4,13	342	3,84				
Eptacetil-cerņuoside <sup>(2)</sup> . . . . .	310	4,28	275	4,02				
Eptacetil-aureusidina <sup>(3)</sup> . . . . .	368	4,32	353	4,28	244	4,11	239	4,11
Eptacetil-aureusidina <sup>(3)</sup> . . . . .	326	4,37	276	3,88				
Cerņuina . . . . .	403	4,48	290	3,65	255 ?	3,99	267 ?	3,89
Aureusidina <sup>(3)</sup> . . . . .	398,5	4,44	288	3,66	269	3,90	263	3,89
Aureusidina <sup>(3)</sup> . . . . .					254 ?	3,95		
Tetrametil-cerņuina . . . . .	400	4,53	287,5	3,76	255	4,07	245	4,03
Tetrametil-aureusidina <sup>(3)</sup> . . . . .	397	4,48	288	3,71	254	4,03	243	4,01
Tetracetil-cerņuina <sup>(1)</sup> . . . . .	375	4,15	347	4,04	255	4,31		
Tetracetil-cerņuina <sup>(1)</sup> . . . . .	320	4,21	285	3,96				
Tetracetil-cerņuina <sup>(2)</sup> . . . . .	375	4,43	340	4,09				
Tetracetil-cerņuina <sup>(2)</sup> . . . . .	320	4,34	317	4,33				
Tetracetil-cerņuina <sup>(2)</sup> . . . . .	310	4,36	278	4,00				
Tetracetil-aureusidina <sup>(3)</sup> . . . . .	374,5	4,23	346,5	4,01	251	4,12	237,5	4,05
Tetracetil-aureusidina <sup>(3)</sup> . . . . .	317	4,29	279,5	3,93				

(\*) Determinati con lo spettrofotometro Beckman DU, con letture ogni 2  $m\mu$  e ogni 0,5  $m\mu$  ai massimi. Le sostanze sono state esaminate in soluzione alcoolica, tranne l'eptacetato del cerņuoside e il tetracetato della cerņuina che sono state esaminate in soluzione di alcool assoluto <sup>(1)</sup> e di acetato di etile <sup>(2)</sup>; le soluzioni nel primo solvente sono sempre colorate in giallo intenso probabilmente a seguito di un'alterazione dei prodotti

<sup>(3)</sup> I dati riferentisi a questo prodotto sono tratti dal lavoro di SEIKEL e GEISSMAN citato in (7).

Nelle tabelle I e II sono riportate le reazioni caratteristiche e i dati spettroscopici della sostanza.

Lo stesso prodotto si ottiene effettuando l'acetilazione secondo Seikel e Geissman (9) i quali riportano per due campioni dell'epta-acetato dell'aureusina punti di fusione di 264,5-265,5° e 260-260,5°.

*3'-4'-4-6-tetraossi-benzalcumaranone.* — Si ottiene per idrolisi acida del cernuoside con acido solforico dil. al 3% secondo quanto riportato in precedenza. Grammi 0,250 di cernuoside hanno dato g 0,155 di cernuina (calc. per  $C_{18}H_{10}O_6 \cdot H_2O$ : g 0,163). Il prodotto viene purificato per cristallizzazione dall'acido acetico diluito oppure meglio disciogliendolo nella quantità necessaria di alcool metilico e aggiungendo 5 volumi di acqua calda; ripetendo più volte questo secondo procedimento si ottiene in ciuffi di microcristalli aghiformi di color arancio.

Il prodotto seccato nel vuoto a 80°, fonde a 280-285° e all'analisi ha dato:

	trov. % :	C 58,95-59,10;	H 4,10-4,10;
per $C_{15}H_{10}O_6 \cdot H_2O$ calc.	:	59,21 ;	3,98.

Nelle tabelle I e II sono riportate le reazioni caratteristiche e i dati spettroscopici della sostanza.

*3'-4'-4-6-tetracetossi-benzalcumaranone.* — Si riscaldano a ricadere per 4 ore g 0,3 di aglicone con g 0,6 di acetato sodico fuso e  $cm^3$  5 di anidride acetica.

La soluzione dà per diluizione con acqua un prodotto giallastro che, dopo ripetute cristallizzazioni dall'acetato di etile o dall'alcool, si presenta in cristalli aghiformi bianchi che fondono a 188-189° anche in miscela con un campione di tetracetato di aureusidina. Il composto ha dato all'analisi:

	trov. % :	C 60,74-60,50;	H 4,05-4,10;
per $C_{23}H_{18}O_{10}$ calc.	:	60,79 ;	3,99.

Nelle tabelle I e II sono riportate le reazioni caratteristiche e i dati spettroscopici della sostanza.

*3'-4'-4-6-tetrametossi-benzalcumaranone.* — Grammi 1 di aglicone sospesi in  $cm^3$  200 di acetone secco si scaldano a ricadere 14 ore assieme a g 20 di carbonato potassico anidro e  $cm^3$  4 di solfato dimetilico secco. Terminato il riscaldamento si separa per filtrazione la soluzione acetonica dai sali inorganici, si evapora a b. m. ed il residuo si riprende con

cm<sup>3</sup> 30 di idrato sodico al 3%. La sospensione si agita meccanicamente per un'ora, poi si raccoglie il precipitato, lo si lava ripetutamente con acqua e dopo essiccamento, si cristallizza da alcool etilico.

Si ottiene così in aghetti giallo-verdastri fondenti a 173° anche in miscela con un campione di tetrametil-aureusidina. Il composto ha dato all'analisi:

	trov. % :	C 66,66-66,81-66,65;	H 5,12-5,20-5,08;
per C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	calc. % :	66,66	; 5,30.
	trov. % :	OCH <sub>3</sub> 35,4;	
per C <sub>15</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	calc. :	36.	

Una determinazione del peso molecolare con il micro-metodo di Rast ha dato un p. m. di 320: per C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> si calcola 342.

Nelle tabelle I e II sono riportate le reazioni caratteristiche e i dati spettroscopici della sostanza.

*3'-4'-4-6-tetraetossi-benzalcumaranone.* — L'etilazione dell'aglicone è stata effettuata con solfato dietilico e con le stesse modalità eseguite per la metilazione. Il prodotto si cristallizza dall'alcool etilico e si ottiene in aghetti gialli che fondono a 144°.

	trov. % :	C 69,30;	H 6,44;
per C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	calc. :	69,33;	6,58.

*Ossidazione permanganica della tetrametil-cernuina.* — Milligrammi 200 di tetrametil-aglicone si scaldano un'ora a b. m. bollente con cm<sup>3</sup> 20 di una soluzione acquosa al 5% di permanganato potassico. La soluzione che si ottiene dopo aver allontanato per filtrazione il biossido di manganese, si acidifica cautamente con acido cloridrico (sviluppo di CO<sub>2</sub>) e si raffredda energicamente. Il precipitato bianco voluminoso separatosi viene raccolto, lavato con acqua fredda e seccato; fonde così a 178° e dopo una cristallizzazione dall'acqua a 179°, anche in miscela con un campione di acido veratrico.

*Ossidazione permanganica della tetraetil-cernuina.* — E' stata effettuata con le stesse modalità seguite per la tetrametil-cernuina. Il precipitato ottenuto dopo acidificazione si cristallizza dall'acqua. Fonde così a 169-170°, sia da solo che in miscela con un campione di acido 3-4-dietossi-benzoico.

*Comportamento cromatografico.* — E' stato studiato il comportamento del cernuoside, della cernuina e della tetrametil-cernuina nella cromatografia unidimensionale su carta.

Si è impiegata carta Whatman n. 4 e come solvente la miscela butanolo-acido acetico-acqua (4-1-5) alla temperatura di 18-19°. Sia il glucoside che l'aglicone possono essere visualizzati con soluzione alcoolica di cloruro ferrico al 2%; il glucoside, inoltre, e la tetrametil-cernuina sono fortemente fluorescenti e si possono visualizzare alla luce di Wood.

Nelle condizioni indicate si sono ottenuti i seguenti  $R_F$ : cernuoside 0,42 (\*), cernuina 0,48, tetrametil-cernuina 0,80. In presenza di vapori di acido cloridrico gli  $R_F$  sono più alti; rispettivamente 0,56 per il cernuoside, 0,58 per la cernuina e 0,84 per la tetrametil-cernuina.

I risultati ottenuti confermano la regola di Bate-Smith <sup>(12)</sup> per i composti naturali a 15 atomi di carbonio, per i quali era stato osservato che nel passare da un poliossiderivato all'etere metilico i valori dell' $R_F$  aumentano.

Siamo grati al prof. G. Bargellini per il suo interessamento e per i suggerimenti che ci ha dato nel corso di questo lavoro ed al prof. T. A. Geissman, dell'Università di California (Los Angeles), per il gentile invio di un campione puro di aureusidina.

Uno di noi (S. D.) ringrazia la Facultad de Química y Farmacia di Montevideo per una borsa di perfezionamento presso l'Istituto Superiore di Sanità.

Roma - Istituto di chimica organica dell'Università e Istituto Superiore di Sanità.  
Laboratorio di chimica terapeutica.

---

(\*) Il valore di 0,64 riportato precedentemente <sup>(1)</sup> era stato determinato alla temperatura di 30° anzichè di 18-19°.

<sup>(12)</sup> E. C. BATE SMITH, Biochemical Soc. Symposium on Partition Chromatography, Cambridge, pag. 66 (1949); E. C. BATE SMITH e R. G. WESTALL, Biochimica Biophysica Acta, 4, 427 (1950).