

M. NICOLETTI (*), M. SERAFINI (*), L. TOMASSINI (*)

NUOVE CLASSI DI PRODOTTI NATURALI QUALI MARCATORI CHEMOSISTEMATICI IN ASTERIDAE

Riassunto — Il recente isolamento di numerosi composti di media polarità da piante appartenenti al gruppo delle *Sympetalae* permette di proporre l'uso di iridoidi, glicosidi fenilpropanoidi e cicloesanoni quali marcatori chemosistemati delle *Asteridae*.

Abstract — *New chemosystematic markers in Asteridae*. Iridoids, phenylpropanoid glycosides and cyclohexanones are proposed as chemosystematic markers for *Asteridae*, the central core of *Sympetalae*, on the basis of their recent isolations in several families.

Key words — Chemosystematics / *Asteridae*/ Iridoids / Phenylpropanoid glycosides / cyclohexanones

L'uso dei prodotti naturali del metabolismo secondario si è andato sempre più estendendo nella sistematica vegetale, a seguito sia del numero maggiore di dati a disposizione, sia dell'affidabilità, oggettività e relativa facilità di lettura del linguaggio chimico. Quale conseguenza degli studi relativi alle piante medicinali, l'attenzione dei tassonomi vegetali che hanno introdotto l'uso dei dati fitochimici si è rivolta in primo luogo alle classi di sostanze più «classiche», quali flavonoidi, alcaloidi e fenoli.

In seguito si è invece ricercato in classi di sostanza più specifiche di alcuni gruppi tassonomici con l'evidente intento di legare sempre più il dato chimico a quello dell'evoluzione filogenetica.

Da parte nostra, negli ultimi anni, ci siamo interessati in particolare ai metaboliti di media popolarità presenti nel gruppo delle

(*) Dipartimento di Biologia Vegetale, Università degli Studi «La Sapienza», P.le A. Moro 5, 00185 Roma.

Sympetalae, incentrando gli studi in tre classi di sostanze naturali: i glicosidi iridoidi, i glicosidi fenilpropanoidici e i cicloesanoni.

GLICOSIDI IRIDOIDI

Diversi autori hanno messo in evidenza l'importanza degli iridoidi quali marcatori chemosistematici (BATHE-SMITH, 1984; NICOLETTI et Al., 1989; DAHLGREN et Al., 1981). Questi composti infatti si trovano localizzati in alcuni superordini delle dicotiledoni appartenenti al gruppo delle *Sympetalae*. L'insieme dei composti iridoidici può essere diviso nei seguenti gruppi chimici (fig. 1):

- A) glicosidi iridoidi, a loro volta classificati a seconda del numero di atomi che concorrono a formare la struttura;
- B) secoiridoidi, derivanti da apertura ossidativa dell'anello ciclopentanico;
- C) alcaloidi monoterpeneici, derivati da composti del gruppo A o del gruppo B, a seguito di sostituzione dell'ossigeno con l'azoto nell'anello diidropiranico;
- D) iridoidi non-glicosidici, comprendenti composti strutturalmente diversi, dai semplici agliconi dei corrispondenti glicosidi dei gruppi A e B fino a sostanze molto simili ai monoterpenei degli olii essenziali.

Mentre finora l'attenzione dei tassonomi si è rivolta soprattutto alla presenza in generale degli iridoidi, interessanti considerazioni possono essere ottenute dalle informazioni concernenti la distribuzione di questi gruppi di sostanze, che possono essere inoltre messe in relazione con quelle relative alla sequenza biogenetica - aumento progressivo del grado di ossidazione a partire da un precursore-base - con quelle di carattere evolutivo - indice di Sporne (1980) per le singole famiglie botaniche - fino ad ottenere un quadro filogenetico generale.

Tale quadro comprende tre filoni principali, che in gran parte coincidono con tre principali superordini (fig. 2 e 3) (KAPLAN e GOTTLIED (1982):

- A) Superordine delle *Corniflorae*, presenza piuttosto composta di varie strutture, con maggioranza di glicosidi iridoidi a C-9 e C-10, vicine a quella del precursore-base. Le famiglie comprese in questo ramo sono considerate filogeneticamente meno evolute all'interno delle *Sympetalae*;
- B) Superordine delle *Gentianiflorae*, presenza di composti altamen-

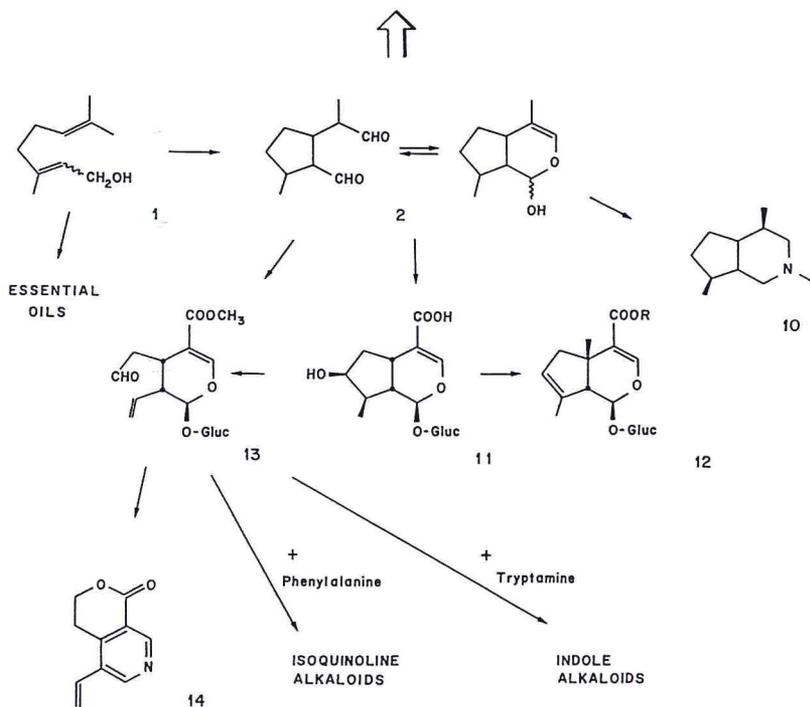
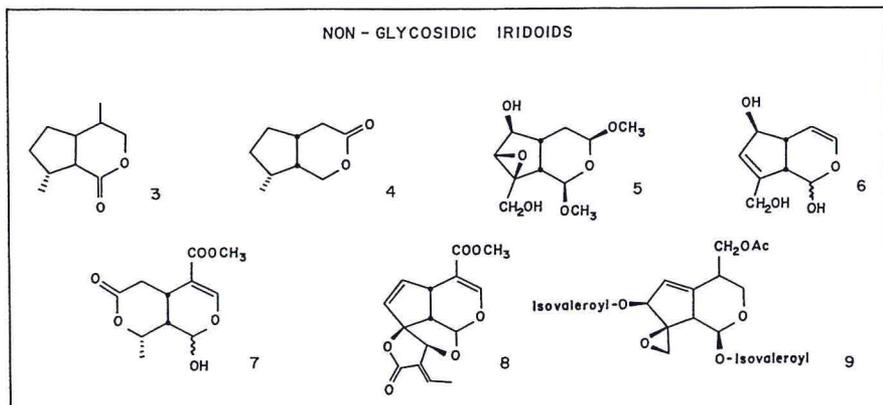


Fig. 1 - 1) GERANIOLO (Forma E); NEROLO (Forma Z); 2) IRIDODIALE da *Iridomyrmex detectus* e *Myoporum*; 3) NEPETALATTONE da *Nepeta cataria*; 4) ARGIOLO da *Argylia radiata*; 5) ECCREMOCARPOLO A da *Eccremocarpus scaber*; 6) AUCUBIGENINA da *Aucuba japonica*; aglucone iridoideo; 7) KINGSIDE AGLUCONE da *Strychnos spinosa*; aglucone secoiridoideo; 8) PLUMERICINA da *Plumeria multiflora*; 9) VALTRATO da *Valeriana officinalis*; 10) α -SKITANTINA da *Skytanthus acutus*; alcaloide monoterpenco; 11) LOGANINA da *Strychnos nux-vomica*; 12) TEVESIDE R=H; TEVIRIDOSIDE R=Me; da *Skytanthus acutus*; 13) SECOLOGANINA da *Catharanthus roseus*; secoiridoide glucosidico; 14) GENZIANINA da *Gentiana lutea*; alcaloide monoterpenco.

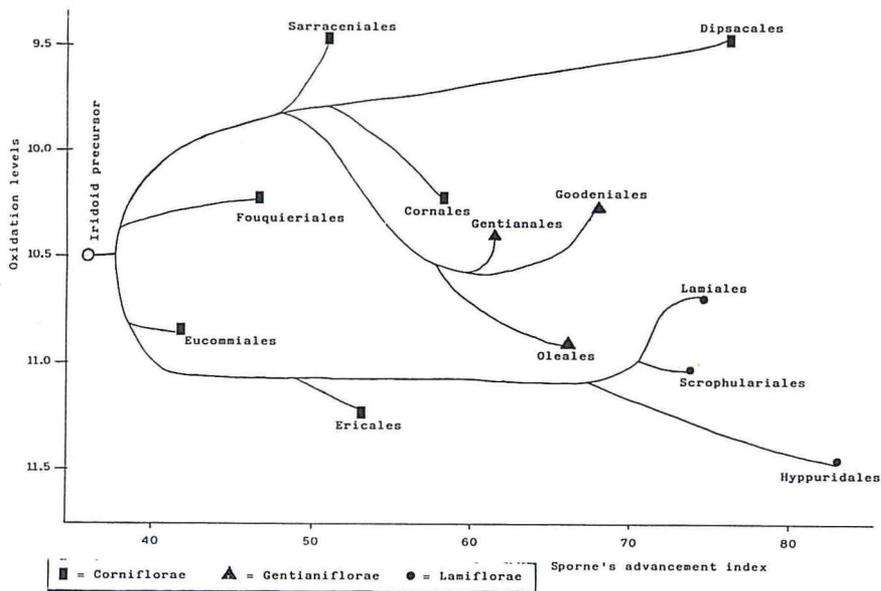


Fig. 2

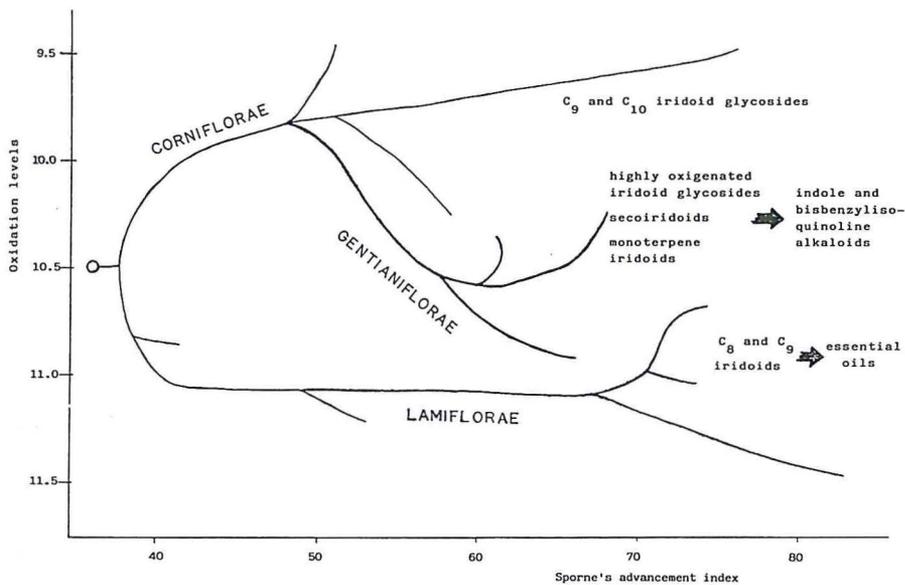


Fig. 3

te ossigenati per quanto riguarda i glicosidi iridoidi, ma soprattutto accentramento di secoiridoidi e alcaloidi monoterpici. Que-

sta caratteristica è importante in quanto in alcune delle famiglie di questo ramo troviamo la concomitante presenza di altri repellenti, quali gli alcaloidi isochinolinici e indolici, che tendono a sostituire gli iridoidi e sono ad essi biogeneticamente correlati. In sostanza, gli iridoidi sembrano aver raggiunto qui il massimo della derivatizzazione chimica e vengono progressivamente sostituiti da nuovi repellenti più funzionali.

- C) Superordine delle *Lamiiflorae*. In questo caso si nota sia la presenza di glicosidi iridoidi biosinteticamente più evoluti che di iridoidi non-glicosidici. Il momento di passaggio al gruppo degli olii essenziali, che prenderà via via il sopravvento, sembra evidenziato nella famiglia delle *Labiatae*, che può essere divisa in due gruppi: il gruppo A, morfologicamente caratterizzato da specie con granelli pollinici trinucleati ed esacolpati e che presenta iridoidi in numerose specie, e il gruppo B, con granelli binucleati e con specie ricche di olii essenziali e prive di iridoidi.

FENILPROPANOIDI

I glicosidi fenilpropanoidi sono una classe di prodotti naturali presenti in piante di diverse famiglie di dicotiledoni.

Strutturalmente, sono basati su un'unità di acido caffeico che esterifica un'unità di glucosio la cui funzione acetlica lega un diidrossifenil- β -etanolo.

Nonostante la comparsa dei fenilpropanoidi nel campo delle sostanze naturali sia relativamente recente, negli ultimi anni numerosi lavori riguardanti l'isolamento di questi composti sono venuti alla luce, lasciando intravedere la possibilità di una loro utilizzazione in chemosistemica (MOLGAARD et Al., 1988; NICOLETTI et Al., 1987).

Disponendo le famiglie che contengono fenilpropanoidi secondo i sistemi di classificazione di Dahlgren, Thorne e Cronquist (tab. 1), si può notare che la loro localizzazione riguarda principalmente il gruppo delle *Asteridae*, che occupano una posizione centrale tra le *Sympetales*, e più in particolare le famiglie appartenenti a *Lamiales* e *Scrophulariales*. Questi dati suggerirebbero per i fenilpropanoidi un'origine monofiletica, per quanto si sia ancora lontani dall'aver per questi composti un quadro sufficientemente ampio e completo. Ulteriori considerazioni filogenetiche possono essere fatte in seguito all'analisi degli indici di Sporne delle famiglie contenenti fenilpropanoidi: queste ultime appaiono infatti molto evolute, con un indice

TAB. 1 - *Ordinamento delle famiglie contenenti fenilpropanoidi secondo alcuni sistemi tassonomici* *.

Dahlgren	Thorne	Cronquist
ROSIDAE	ROSIFLORAE	ROSIDAE
<i>Rosales</i> (21)	<i>Rosales</i> (18)	<i>Rosales</i> (21)
Rosaceae	Rosaceae	Rosaceae
GENTIANIFLORAE	GENTIANIFLORAE	ASTERIDAE
<i>Oleales</i> (1)	<i>Oleales</i> (2)	<i>Lamiales</i> (4)
Oleaceae	Oleaceae	Verbenaceae
LAMIFLORAE	<i>Gentianales</i> (6)	Lamiaceae
<i>Scrophulariales</i> (18)	Buddlejaceae	<i>Scrophulariales</i> (12)
Bignoniaceae	<i>Bignoniales</i> (9)	Buddlejaceae
Gesneriaceae	Bignoniaceae	Oleaceae
Buddlejaceae	Martyniaceae	Scrophulariaceae
Scrophulariaceae	Scrophulariaceae	Gesneriaceae
(Orobanchaceae)	Acanthaceae	Acanthaceae
Martyniaceae	Gesneriaceae	Martyniaceae
Acanthaceae	LAMIFLORAE	Bignoniaceae
<i>Lamiales</i> (3)	<i>Lamiales</i> (3)	<i>Asterales</i> (1)
Verbenaceae	Verbenaceae	Asteraceae
Lamiaceae	Lamiaceae	
ASTERIFLORAE	ASTERIFLORAE	
<i>Asterales</i> (1)	<i>Asterales</i> (1)	
Asteraceae	Asteraceae	

* Il numero tra parentesi accanto a ciascun ordine indica il numero di famiglie che esso contiene.

compreso per la maggior parte tra 75 e 62, con l'eccezione di *Bignoniaceae* (80) e *Rosaceae* (40).

CICLOESANONI

Queste sostanze, strutturalmente molto semplici in quanto basate soltanto su 8 atomi di carbonio, si caratterizzano per la presenza di un singolo ciclo a sei termini, funzionalizzato nelle posizioni 1 e 4. Sebbene i dati chemosistematici relativi a questi composti siano ancora in numero limitato, due ipotesi sono state avanzate da alcuni autori: a) la contemporanea presenza di composti cicloesanonici e di iridoidi in piante delle *Cornaceae* e famiglie correlate; b) la possibile derivazione dei cicloesanoni glucosidici da precursori iridoidici a seguito di perdita del C-1 o del C-11. Riguardo alla prima ipotesi, è stata verificata in effetti nei nostri studi una presenza generalizza-

ta di cicloesanoni anche in generi della famiglia delle *Scrophulariaceae*, ma in piante prive di iridoidi e ricche di fenilpropanoidi glucosidici (NICOLETTI et Al., 1986).

Riguardo all'ipotesi strutturale, una derivazione dagli iridoidi, seppure suggestiva per la somiglianza degli scheletri dei due tipi di sostanze, appare poco verosimile considerando la relativa instabilità degli iridoidi non-glicosidici. Del resto lo scheletro molecolare dei cicloesanoni appare invece molto vicino a quello dell'acido scichimico, un prodotto diretto del metabolismo primario e precursore diretto di molti composti fenolici. Questo porterebbe ad ipotizzare la presenza di cicloesanoni in un orizzonte filogenetico molto più vasto di quanto verificato finora. Il recente ritrovamento di un cicloesanone in un'alga sembra avvalorare fortemente quest'ultima considerazione.

CONSIDERAZIONI FINALI

Le *Sympetalae*, ed in particolare il loro nucleo centrale, e cioè le famiglie che si considerano generalmente nel gruppo delle *Asteridae*, presentano la concomitante presenza di alcune interessanti classi di prodotti naturali. Il relativo possibile uso quali marcatori chemosistemati è stato dimostrato da diversi autori nel caso del complesso delle sostanze iridoidiche; per quanto riguarda invece glicosidi fenilpropanoidici e cicloesanoni, ulteriori dati potranno confermare la loro collocazione che tuttavia appare molto interessante.

BIBLIOGRAFIA

- BATE-SMITH E.C. (1984) - Age Distribution of Galloyl Esters, Iridoids and certain other Repellens in Plants. *Phytochemistry* 23, 945.
- DAHLGREN R.M.T., JENSEN S.R., NIELSEN B.J. (1981) - In *Phytochemistry and Angiosperm Phylogeny* (D.A. Young and D.S. Seigler, eds.) p. 149 Praeger, New York.
- KAPLAN M.A.C. and GOTTLIEB O.R. (1982) - Iridoids as Systematic Markers in dicotyledons. *Bioch. Sist. Ecol.* 10, 329.
- MOLGAARD P. and RAVN H. (1988) - Evolutionary Aspects of Caffeoyl Ester Distribution in dicotyledons. *Phytochemistry* 27, 2411.
- NICOLETTI M., GALEFFI C., MESSANA I., GARBARINO J.A., GAMBARO V., NYANDAT E. e MARINI-BETTOLO G.B. (1986) - New Phenylpropanoid Glucosides from *Calceolaria hypericina*. *Gazz. Chim. Ital.* 116, 431, and references therein.

- NICOLETTI M., SERAFINI M. and TOMASSINI L. (1987) - New Isolations of Phenylpropanoid Glucosides from *Bgnoniaceae* and *Orobanchaceae*. The Chemosystematic Importance of Phenylpropanoid Glucoside Distribution in *Asteridae*. *Annali di Botanica (Roma)* **45**, 197.
- NICOLETTI M., SERAFINI M., GARBARINO J.A. and GAMBARO V. (1988) - A Chemosystematic study of *Scrophulariaceae*: Iridoid glycosides. *Giorn. Bot. Ital.* **122**, 13.
- SPORNE K.R. (1980) - A re-investigation of character correlation among dicotyledons. *New Phytol.* **85**, 419.

(ms. pres. il 21 settembre 1989; ult. bozze il 15 dicembre 1989)