

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA

QUASSINÓIDES
(REVISÃO CRÍTICA DO CONHECIMENTO ESTRUTURAL E BIOSÍNTESE)
E
QUIMIOSSISTEMÁTICA DE SIMAROUBACEAE

SHEILA MARINO SIMÃO

SOB ORIENTAÇÃO DOS PROFESSORES:

RAIMUNDO BRAZ FILHO

EUCLIDES LAMEIRAS BARREIROS

MARIA FÁTIMA G. FERNANDES DA SILVA

Tese submetida como requisito
parcial para a obtenção do grau
de MESTRE em QUÍMICA ORGÂNICA,
Área de concentração em FITO-
QUÍMICA e QUIMIOSSISTEMÁTICA.

Itaguaí, Rio de Janeiro

maio de 1986.

QUASSINÓIDES

(REVISÃO CRÍTICA DO CONHECIMENTO ESTRUTURAL E BIOSÍNTESE)

E

QUIMIOSSISTEMÁTICA DE SIMAROUBACEAE

SHEILA MARINO SIMÃO

APROVADO EM 16 de Maio de 1986.

RAIMUNDO BRAZ FILHO

OTTO RICHARD GOTTLIEB

MARIA AUXILIADORA C. KAPLAN

A dignidade do homem repousa inteiramente no fato de poder estabelecer suas metas no inacessível. E sua tragédia reside em ter ele contra si o curso da história e as tramas do mundo.

HERMANN HESSE

AGRADECIMENTOS

A Renato pelo carinho, pelo apoio e por ter me desvendado o caminho da Ciência.

A Euclides pela amizade e incentivo.

Aos meus orientadores pelo trabalho em conjunto.

Aos amigos por acreditarem em mim.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pela bolsa de estudos.

BIOGRAFIA

Nascida a 1 de julho de 1958 na cidade do Rio de Janeiro (RJ). Completou o curso de Engenharia Florestal, em setembro de 1981, na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Atualmente desenvolve trabalhos de pesquisa quimiossistemática das famílias Leguminosae e Moraceae, sob a orientação do Professor Euclides Lameiras Barreiros.

SUMÁRIO

	Pág.
INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO 1 - Organização e posição taxonômica da família Simaroubaceae.....	07
CAPÍTULO 2 - Caracterização química da família Simaroubaceae e alguns aspectos quimiossistemáticos.....	13
CAPÍTULO 3 - Relações biossintéticas entre alguns princípios amargos de origem triterpenoídica.....	16
CAPÍTULO 4 - Biossíntese de triterpenos degradados de Simaroubaceae.....	21
4.1. Estudos com o uso de precursores marcados isotopicamente.....	22
4.2. Propostas mecanísticas de formação dos quassinóides.....	31
4.3. Propostas mecanísticas de formação dos limonóides do gênero <i>Harrisonia</i>	34

	Pág.
CAPÍTULO 5 - Uso de dados químicos em sistemática vegetal.....	35
5.1. Metodologia.....	42
5.1.1. Levantamento bibliográfico...	42
5.1.2. Mapa biossintético.....	42
5.1.3. Cálculo dos índices de especialização de esqueleto.....	42
5.1.4. Cálculo dos valores de oxidação.....	44
5.1.5. Cálculo dos parâmetros de avanço evolutivo do <i>taxon</i> ...	45
CAPÍTULO 6 - Resultados e discussão.....	46
CAPÍTULO 7 - Conclusões.....	55
CAPÍTULO 8 - Análise de dados espectrais de quas-sinóides.....	57
8.1. Análise e discussão dos dados espectrais.....	61
8.1.1. Anel A do tipo I: Esqueleto-padrão 1.....	61
8.1.1.1. RMN ¹ H.....	61
8.1.1.1.1. Faixas de absorção dos prótons.....	61

	Pág.
8.1.1.1.2. Absorção do próton H-1	64
8.1.1.1.3. Absorção do próton H-5	65
8.1.1.1.4. Absorção do próton H-9	65
8.1.1.1.5. Absorção do próton H-12.....	66
8.1.1.1.6. Faixas de absorção dos prótons dos derivados acetilados.....	67
8.1. 1. 2. Espectrometria de massa.....	70
8.1.1.3. RMN ¹³ C.....	81
8.1.2. Anel A do tipo I: Esqueleto-padrão 2	82
8.1.2.1. RMN ¹ H	82
8.1.2.1.1. Faixas de absorção dos prótons	82
8.1.2.1.2. Absorção do próton H-1	86
8.1.2.1.3. Absorção do próton H-7	86
8.1.2.1.4. Absorção do próton H-9	87
8.1.2.1.5. Absorção do próton H-11	88
8.1.2.1.6. Absorção do próton H-12	88
8.1.2.1.7. Absorção do próton H-14	89
8.1.2.1.8. Absorção do próton H-15	90
8.1.2.1.9. Absorção dos prótons H-18	90
8.1.2.1.10. Absorção dos prótons H-19.	91

	Pág.
8.1.2.1.11. Absorção dos prótons H-30.	91
8.1.2.2. Espectrometria de massa	
8.1.2.3. RMN ¹³ C	96
8.1.3. Anel A do tipo I: Esqueleto-padrão 3	98
8.1.3.1. RMN ¹ H	98
8.1.3.1.1. Faixas de absorção dos prótons.....	98
8.1.3.1.2. Absorção do próton H-15	101
8.1.3.1.3. Absorção dos prótons H-29..	101
8.1.3.2. Espectrometria de massa	101
8.1.3.3. RMN ¹³ C	103
8.1.4. Anel A do tipo I: Esqueleto-padrão 4	106
8.1.4.1. RMN ¹ H	106
8.1.4.1.1. Faixas de absorção dos prótons	106
8.1.4.1.2. Absorção do próton H-9	110
8.1.4.2. Espectrometria de massa	111
8.1.4.3. RMN ¹³ C	112
8.1.4.3.1. Faixas de absorção dos carbonos	113
8.1.5. Anel A do tipo I: Esqueleto-padrão 5	114

	Pág.
8.1.5.1. RMN ¹ H	114
8.1.5.1.1. Faixas de absorção dos prótons	114
8.1.5.1.2. Absorção do próton H-7	117
8.1.5.1.3. Absorção do próton H-15 ...	118
8.1.5.1.4. Absorção dos prótons H-30..	119
8.1.5.2. Espectrometria de massa	119
8.1.5.3. RMN ¹³ C	119
8.1.5.3.1. Faixas de absorção dos carbonos	120
8.1.5.3.2. Absorção do carbono C-7 ...	121
8.1.5.3.3. Absorção do carbono C-11...	121
8.1.5.3.4. Absorção do carbono C-12...	122
8.1.6. Anel A do tipo I: Esqueleto padrão 6	122
8.1.6.1. RMN ¹ H	122
8.1.6.1.1. Faixas de absorção dos prótons	122
8.1.6.1.2. Absorção do próton H-6	125
8.1.6.1.3. Absorção do próton H-9	126
8.1.6.1.4. Absorção do próton H-11	126
8.1.6.1.5. Absorção dos prótons H-19	127
8.1.6.2. Espectrometria de massa	127
8.1.6.3. RMN ¹³ C	127

	Pág.
8.1.6.3.1. Faixas de absorção dos carbonos	127
8.1.6.3.2. Absorção do carbono C-6	123
8.1.6.3.3. Absorção do carbono C-13...	129
8.1.6.3.4. Absorção do carbono C-14...	129
8.1.6.3.5. Absorção do carbono C-19...	130
8.1.6.3.6. Absorção do carbono C-29...	130
8.1.7. Anel A do tipo I: Quassinóides de esqueletos anômalos	131
8.2.1. Anel A do tipo II: Esqueleto-padrão 7	131
8.2.1.1. RMN ¹ H	131
8.2.1.1.1. Faixas de absorção dos prótons	131
8.2.1.1.2. Absorção do próton H-15	135
8.2.1.1.3. Absorção dos prótons H-18..	136
8.2.1.2. Espectrometria de massa	137
8.2.1.3. RMN ¹³ C	138
8.2.2. Anel A do tipo II: Esqueleto-padrão 8	138
8.2.2.1. RMN ¹ H	138
8.2.2.1.1. Faixas de absorção dos prótons	138

	Pág.
8.2.2.1.2. Absorção do próton H-12	140
8.2.2.1.3. Absorção dos prótons H-29...	140
8.2.2.2. Espectrometria de massa	140
8.2.2.3. RMN ¹³ C	141
8.2.3. Anel A do tipo II: Esqueleto-pa- drão 9	141
8.2.3.1. RMN ¹ H	141
8.2.3.1.1. Faixas de absorção dos pró- tons	142
8.2.3.1.2. Absorção do próton H-7	143
8.2.3.2. Espectrometria de massa	143
8.2.3.3. RMN ¹³ C	143
8.2.4. Anel A do tipo II: Esqueleto-pa- drão 10	143
8.2.4.1. RMN ¹ H	143
8.2.4.1.1. Faixas de absorção dos pró- tons	144
8.2.4.2. Espectrometria de massa	144
8.2.4.3. RMN ¹³ C	144
8.3.1. Anel A do tipo III: Esqueleto-pa- drão 11	145
8.3.1.1. RMN ¹ H	145

	Pág.
8.3.1.2. Espectrometria de massa	145
8.4.1. Anel A do tipo IV: Esqueleto-	145
padrão 12	145
8.4.1.1. RMN ¹ H	145
8.4.1.1.1. Faixas de absorção dos pró-	
tons	145
8.4.1.1.2. Absorção do próton H-3 ...	148
8.4.1.1.3. Absorção dos prótons H-18,	
H-19, H-29 e H-30	148
8.4.1.2. Espectrometria de massa	150
8.4.1.3. RMN ¹³ C	150
8.4.2. Anel Ado tipo IV: Esqueleto-	
padrão 13	150
8.4.2.1. RMN ¹ H	150
8.4.2.1.1. Faixas de absorção dos pró-	
tons	151
8.4.2.1.2. Absorção do próton H-9	153
8.4.2.2. Espectrometria de massa	154
8.4.2.3. RMN ¹³ C	154
8.4.3. Anel A do tipo IV: Esqueleto-	
padrão 14	154
8.4.3.1. RMN ¹ H	154
8.4.3.1.1. Faixas de absorção dos pró-	
tons	154

	Pág.
8.4.3.1.2. Absorção do próton H-9	157
8.4.3.2. Espectrometria de massa	157
8.4.3.3. RMN ¹³ C	157
8.4.4. Anel A do tipo IV: Esqueleto-padrão 15	158
8.4.4.1. RMN ¹ H	158
8.4.4.1.1. Faixas de absorção dos prótons	158
8.4.4.2. Espectrometria de massa	160
8.4.4.3. RMN ¹³ C	160
8.4.5. Anel A do tipo IV: Esqueleto-padrão 16	160
8.4.5.1. RMN ¹ H	160
8.4.5.1.1. Faixas de absorção dos prótons	160
8.4.5.1.2. Absorção do próton H-7	162
8.4.5.2. Espectrometria de massa	162
8.4.5.3. RMN ¹³ C	161
8.4.6. Anel A do tipo IV: Esqueletos anômalos	162
8.4.6.1. RMN ¹ H	163
8.4.6.2. Espectrometria de massa	164
8.4.6.3. RMN ¹³ C	164

	Pág.
8.5.1. Anel A do tipo V: Esqueleto-padrão 17	165
8.5.1.1. RMN ¹ H	165
8.5.1.1.1. Faixas de absorção dos prótons	165
8.5.1.2. Espectrometria de massa	167
8.5.1.3. RMN ¹³ C	167
8.5.2. Anel A do tipo V: Esqueleto-padrão 18	167
8.5.2.1. RMN ¹ H	167
8.5.2.2. Espectrometria de massa	168
8.5.2.3. RMN ¹³ C	168
8.5.3. Anel A do tipo V: Esqueletos anômalos	168
8.6.1. Anel A do tipo VI: Esqueleto-padrão 19	169
8.6.1.1. RMN ¹ H	169
8.6.1.1.1. Faixas de absorção dos prótons	169
8.6.1.2. Espectrometria de massa	170
8.6.1.3. RMN ¹³ C	170

	Pág.
8.6.1.3.1. Faixas de absorção dos prótons	170
8.7.1. Anel A do tipo VII: Esqueleto-padrão 20	171
8.7.1.1. RMN ¹ H	171
8.7.1.2. Espectrometria de massa	172
8.7.1.3. RMN ¹³ C	172
8.8.1. Anel A do tipo VIII: Esqueleto-padrão 21	172
8.8.1.1. RMN ¹ H	172
8.8.1.1.1. Faixas de absorção dos prótons	173
8.8.1.1.2. Absorção do próton H-7	175
8.8.1.1.3. Absorção do próton H-9	176
8.8.1.2. Espectrometria de massa	176
8.8.1.3. RMN ¹³ C	176
8.8.2. Anel A do tipo VIII: Esqueleto-padrão 22	176
8.8.2.1. RMN ¹ H	176
8.8.2.1.1. Faixas de absorção dos prótons	177
8.8.2.1.2. Absorção do próton H-7	179

	Pág.
8.8.2.1.3. Absorção do próton H-12 ...	179
8.8.2.1.4. Absorção do próton H-15 ...	180
8.8.2.2. Espectrometria de massa	180
8.8.2.3. RMN ¹³ C	180
8.8.3. Anel A do tipo VIII: Esqueleto- padrão 23	181
8.8.3.1. RMN ¹ H	181
8.8.3.1.1. Faixas de absorção dos pró- tons	182
8.8.3.1.2. Absorção do próton H-12 ...	184
8.8.3.2. RMN ¹³ C	184
8.9.1. Anel A do tipo IX: Esqueleto-pa- drão 24	185
8.9.1.1. RMN ¹ H	185
8.9.1.1.1. Faixas de absorção dos pró- tons	185
8.9.1.1.2. Absorção do próton H-9	185
8.9.1.2. Espectrometria de massa	188
8.9.1.3. RMN ¹³ C	188
8.9.1.3.1. Faixas de absorção dos car- bonos	189
8.10.1. Anel A do tipo X: Esqueleto-pa- drão 25	190

	Pág.
8.10.1.1. RMN ¹ H	190
8.10.1.2. Espectrometria de massa	190
8.10.1.3. RMN ¹³ C	190
8.11.1. Anel A do tipo XI: Esqueleto- padrão 26	190
8.11.1.1. RMN ¹ H	190
8.11.1.2. Espectrometria de massa	191
8.11.1.3. RMN ¹³ C	191
8.12.1. Anel A do tipo anômalo	192
BIBLIOGRAFIA	193
APÊNDICES	208

ÍNDICE DE QUADROS

	Pag.
Quadro 1 - Classificação botânica segundo A. Engler...	208
Quadro 2 - Classificação botânica segundo R.M.T. Dahlgren	209
Quadro 3 - Distribuição quantitativa dos metabólicos secundários isolados de gêneros da família Simaroubaceae	210
Quadro 4 - Comparação das características estruturais dos quassinóides de <i>Picrasma</i> e <i>Brucea</i>	50

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1	211
Figura 2	212
Figura 3	213
Figura 4	214
Figura 5	215
Figura 6	216
Figura 7	217
Figura 8	218
Figura 9	218
Figura 10 - Mapa biossintético de quassinóides e limonóides de Simaroubaceae acompanhados dos respectivos valores de E (parâ-	

	Pág.
metro de avanço evolutivo em termos de especialização de esqueleto)	219
Figura 11 - Quassinóides de anel A do tipo I e es- queletos anômalos	221
Figura 12 - Quassinóides de anel A do tipo IV e es- queletos anômalos	222
Figura 13 - Quassinóides de anel A do tipo anômalo	223

ÍNDICE DE GRÁFICOS

	Pág.
Gráfico 1 - Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e de especialização de esqueleto (AE_e) das tribos da subfamília Simarouboideae	224
Gráfico 2 - Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e de especialização de esqueleto (AE_e) das subtribos da subfamília Simarouboideae	225
Gráfico 3 - Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e de especialização de esqueleto (AE_e) dos gêneros da subfamília Simarouboideae	226
Gráfico 4 - Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e de especialização de esqueleto (AE_e) das espécies do gênero <i>Ailanthus</i>	228

Gráfico 5 - Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e de especialização de esqueleto (AE_e) das espécies do gênero <i>Brucea</i>	229
Gráfico 6 - Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e de especialização de esqueleto (AE_e) das espécies do gênero <i>Castela</i>	230
Gráfico 7 - Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e de especialização de esqueleto (AE_e) das espécies do gênero <i>Hannoa</i>	231
Gráfico 8 - Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e de especialização de esqueleto (AE_e) das espécies do gênero <i>Perriera</i>	232
Gráfico 9 - Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e de especialização de esqueleto (AE_e) das espécies do gênero <i>Picrasma</i>	233

Gráfico 10	-	Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_O) e de especialização de esqueleto (AE_e) das espécies do gênero <i>Quassia</i>	234
Gráfico 11	-	Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_O) e de especialização de esqueleto (AE_e) das espécies do gênero <i>Simaba</i>	235
Gráfico 12	-	Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_O) e de especialização de esqueleto (AE_e) das espécies do gênero <i>Simarouba</i>	236
Gráfico 13	-	Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_O) e de especialização de esqueleto (AE_e) das espécies do gênero <i>Soulamea</i>	237

ÍNDICE DE ESQUEMAS

	Pag.
Esquema 1 - Degradação química da glaucarubinona (7) e glaucarubolona (8) marcados isotopicamente	238
Esquema 2 - Mecanismos biossintéticos de formação do apo-tirucalol (19) e apo-eufol (20) ...	239
Esquema 3 - Obtenção <i>in vitro</i> de derivados do eupol e tirucalol oxigenados na posição 7	240
Esquema 4 - Experimento de incorporação de trítio (T) e carbono 14 (^{14}C) em quassinóides	241
Esquema 5 - Ciclização do esqualeno na formação do triterpeno	242
Esquema 6 - Hipótese de mecanismo biossintético de perda da metila 28 do anel A dos quassinóides	243

	Pag.
Esquema 7 - Formação do grupo γ -lactônico dos quassinóides Picrasina A e Simarolídeo	244
Esquema 8 - Formação do grupo δ -lactônico dos quassinóides Picrasina A e Simarolídeo	245
Esquema 9 - Formação do grupo δ -lactônico dos quassinóides Guanepolídeo, Soulemeolídeo e Simarinolídeo	245
Esquema 10 - Formação de quassinóides C_{20}	247
Esquema 11 - Formação da Chinjudilactona	248
Esquema 12 - Formação do quassinóide Sergeolídeo a partir do quassinóide Isobruceína B ..	249
Esquema 13 - Formação de quassinóides C_{19}	250
Esquema 14 - Formação da Chinjulactona B	251
Esquema 15 - Formação do Ceto-ácido isolado de <i>Brucea antidysenterica</i> , a partir da Bruceantina	252
Esquema 16 - Formação de quassinóides de esqueleto C_{18}	253
Esquema 17 - Migração da metila do carbono 14 para o 8 do precursor triterpenoídico dos limonóides	254

Esquema 18	- Hipóteses biossintéticas de formação do anel furânico dos limonóides	255
Esquema 19	- Formação do esqueleto do limonóide Oba- cunona	256
Esquema 20	- Formação do limonóide Atalantolídeo ...	257
Esquema 21	- Racionalização mecanística que conduz à formação do cátion-radicalar x em quas- sinóides	70
Esquema 22	- Racionalização mecanística de formação do cátion-radicalar x' em quassinóides..	71
Esquema 23	- Formação do fragmento iônico y, oriun- do de quassinóides quando submetidos espectrometria de massa	72
Esquema 24	- Formação do fragmento iônico y', oriun- do de quassinóides quando submetidos à espectrometria de massa	73
Esquema 25	- Fragmentos característicos de substi- tuintes carboxilados sustentados por quassinóides	78

	Pág.
Esquema 26 - Formação dos fragmentos iônicos m/z 85 e m/z 83 do quassinóide CIX	79
Esquema 27 - Formação do fragmento iônico m/z 245 dos quassinóides X e CXIII	80
Esquema 28 - Formação dos fragmentos iônicos dos derivados acetilados dos quassinóides de esqueleto-padrão 1	258
Esquema 29 - Formação do fragmento iônico $M^+ - H_2O$ no espectro de massa dos quassinóides de esqueleto-padrão 2	92
Esquema 30 - Formação do fragmento iônico $M^+ - R_3$ no espectro de massa de quassinóides de esqueleto-padrão 2	93
Esquema 31 - Formação do fragmento iônico $M^+ - R_3OH$ no espectro de massa de quassinóides de esqueleto-padrão 2	93
Esquema 32 - Formação dos fragmentos iônicos m/z 346, 314 e 297 dos quassinóides de esqueleto-padrão 2 no espectrômetro de massa	260

Esquema 33	-	Formação do fragmento iônico m/z 95 dos quassinóides de esqueleto-padrão 2 no espectrômetro de massa	261
Esquema 34	-	Formação dos fragmentos iônicos dos quassinóides de esqueleto-padrão 2 no espectrômetro de massa	262
Esquema 35-		Formação dos fragmentos iônicos correspondentes aos picos em m/z 437, 105 e 77 que aparecem no espectro de massa do quassinóide XXXI	103
Esquema 36	-	Formação dos fragmentos iônicos dos quassinóides XXVI, XXVII e XXIX no espectrômetro de massa	263
Esquema 37	-	Formação dos fragmentos iônicos dos quassinóides de esqueleto-padrão 4 no espectrômetro de massa	264
Esquema 38	-	Formação do fragmento iônico $M^+ - H_2O$ (m/z 390) do quassinóide LXXII	265
Esquema 39	-	Formação dos fragmentos iônicos do quassinóide LVI no espectrômetro de massa..	266

Esquema 40	-	Formação dos fragmentos iônicos do quas- sinóides <u>CXXIV</u> no espectrômetro de massa	267
Esquema 41	-	Formação dos fragmentos iônicos dos quas- sinóides CXXV, CXXVI e CXXVII no espec- trômetro de massa	268
Esquema 42	-	Formação dos fragmentos iônicos dos quas- sinóides CVI e CXIV no espectrômetro de massa	269
Esquema 43	-	Formação dos fragmentos iônicos dos quas- sinóides CIV e CV no espectrômetro de massa	270
Esquema 44	-	Formação dos fragmentos iônicos do quas- sinóide LXXXIX no espectrômetro de mas- sa	272
Esquema 45	-	Formação dos fragmentos iônicos dos quas- sinóides de esqueleto-padrão 8 no espec- trômetro de massa	274
Esquema 46	-	Formação dos fragmentos iônicos do quas- sinóide CI no espectrômetro de massa	277
Esquema 47	-	Formação dos fragmentos iônicos do quas- sinóide CII no espectrômetro de massa...	278

Esquema 48	- Principais caminhos de fragmentação dos quassinóides de anel A do tipo IV no espectrômetro de massa	279
Esquema 49	- Formação dos fragmentos iônicos dos quassinóides CXXXII, CXXXIII, CXXXIV e CXXXVI no espectrômetro de massa	280
Esquema 50	- Formação do fragmento iônico m/z 167 (100%) do quassinóide CXLVIII	281
Esquema 51	- Formação dos fragmentos iônicos do quassinóide CLVI no espectrômetro de massa.	282
Esquema 52	- Formação do fragmento m/z 283 (100%) do quassinóide CLXV no espectrômetro de massa	283
Esquema 53	- Formação dos fragmentos iônicos do quassinóide CLXXV no espectrômetro de massa	284
Esquema 54	- Formação dos fragmentos iônicos dos quassinóides de anel A do tipo VII no espectrômetro de massa	285
Esquema 55	- Formação dos fragmentos iônicos do quassinóide CCVIII no espectrômetro de massa	287

Esquema 56 - Formação dos fragmentos iônicos do quas- sinóide CCXIII no espectrômetro de massa	288
Esquema 57 - Formação dos fragmentos iônicos do quas- sinóide CCXIV no espectrômetro de massa.	289
Esquema 58 - Formação dos fragmentos iônicos do quas- sinóide CCXVII no espectrômetro de massa	290
Esquema 59 - Formação dos fragmentos iônicos do quas- sinóide CCXVIII no espectrômetro de mas- sa	291

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 - Atividade biológica de metabólitos secundários de Simaroubaceae e uso popular de espécies desta família	292
Tabela 2 - Principais ácidos graxos encontrados na fração lipídica das sementes de espécies da família Simaroubaceae	13
Tabela 3 - Estrutura e ocorrência de limonóides de esqueleto 1.1.1.1	298
Tabela 4 - Estrutura e ocorrência de limonóides de esqueleto 1.1.1.1.1 (1.1.2.1)	298
Tabela 5 - Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.2	299
Tabela 6 - Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.2.1	300

Tabela 7	-	Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.2.1.1	316
Tabela 8	-	Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.2.1.1.1	317
Tabela 9	-	Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.2.1.2	317
Tabela 10	-	Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.2.1.3	318
Tabela 11	-	Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.2.1.4	318
Tabela 12	-	Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.2.1.5	319
Tabela 13	-	Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.2.1.6	319
Tabela 14	-	Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.3	320
Tabela 15	-	Estrutura e ocorrência de triterpenos da série tirucalol	321
Tabela 16	-	Estrutura e ocorrência de triterpenos da série lupeol	323

Tabela 17	- Estrutura e ocorrência de triterpenos da série malabaricol	324
Tabela 18	- Estrutura e ocorrência de triterpenos da série cicloartenol	325
Tabela 19	- Estrutura e ocorrência de esteróides ...	326
Tabela 20	- Estrutura e ocorrência de flavonóides ..	328
Tabela 21	- Estrutura e ocorrência de alcalóides β -carbolínicos	330
Tabela 22	- Alcalóides diméricos β -carbolínicos de <i>Picrasma ailanthoides</i> (P. <i>quassioides</i>)..	334
Tabela 23	- Estrutura e ocorrência de 2,6-cantindionas	335
Tabela 24	- Estrutura e ocorrência de 6-cantionas .	336
Tabela 25	- Estrutura e ocorrência de antraquinonas	339
Tabela 26	- Estrutura e ocorrência de cromonas e derivados	340
Tabela 27	- Estrutura e ocorrência de outros metabólitos secundários	342
Tabela 28	- Caracterização dos tipos de anel A	58
Tabela 29	- Dados de RMN ¹ H de quassinóides de esqueleto-padrão 1	349

Tabela 29a - Dados de RMN ¹ H dos derivados acetilados dos quassinóides de esqueleto-padrão 1	351
Tabela 30 - Dados de espectrometria de massa de quassinóides de esqueleto-padrão 1	352
Tabela 30a - Dados de espectrometria de massa dos derivados acetilados dos quassinóides de esqueleto-padrão 1	354
Tabela 31 - Dados de RMN ¹³ C dos quassinóides de esqueleto-padrão 1	355
Tabela 31a - Dados de RMN ¹³ C dos derivados acetilados dos quassinóides de esqueleto-padrão 1	356
Tabela 32 - Dados de RMN ¹ H de quassinóides de esqueleto-padrão 2	357
Tabela 33 - Dados de espectrometria de massa de quassinóides de esqueleto-padrão 2	358
Tabela 34 - Dados de RMN ¹³ C dos quassinóides de esqueleto-padrão 2	360
Tabela 35 - Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 3	361

	Pág.
Tabela 36 - Dados de espectrometria de massa dos quassinóides de esqueleto-padrão 3	362
Tabela 37 - Dados de RMN ¹³ C dos quassinóides de esqueleto-padrão 3	363
Tabela 38 - Faixas de absorção dos carbonos	105
Tabela 38a - Diferenças estruturais entre o esqueleto-padrão 1 e o esqueleto-padrão 3	104
Tabela 38b - Deslocamentos químicos de carbonos dos quassinóides de esqueleto-padrão 1 e esqueleto-padrão 3	106
Tabela 39 - Dados de RMN ¹ H de quassinóides de esqueleto-padrão 4	364
Tabela 39a - Dados de RMN ¹ H de derivados acetilados de quassinóides de esqueleto-padrão 4	365
Tabela 40 - Dados de espectrometria de massa de quassinóides de esqueleto-padrão 4	366
Tabela 41 - Dados de RMN ¹³ C de quassinóides de esqueleto-padrão 4	367

	Pag.
Tabela 41a - Dados de RMN ¹³ C do derivado acetilado do quassinóide XXXVII de esqueleto-padrão 4	368
Tabela 42 - Dados de RMN ¹ H de quassinóides de esqueleto-padrão 5	369
Tabela 43 - Dados de espectrometria de massa dos quassinóides de esqueleto-padrão 5	370
Tabela 44 - Dados de RMN ¹³ C dos quassinóides de esqueleto-padrão 5	371
Tabela 45 - Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 6	372
Tabela 46 - Dados de RMN ¹³ C de quassinóides de esqueleto-padrão 6	373
Tabela 47 - Dados de RMN ¹ H de quassinóides de anel A tipo I e de esqueleto anômalo	374
Tabela 48 - Dados de RMN ¹³ C de quassinóides de anel A tipo I e de esqueletos anômalos	375
Tabela 49 - Dados de RMN ¹ H de quassinóides de esqueleto-padrão 7	376
Tabela 49a - Dados de RMN ¹ H dos derivados de quassinóides de esqueleto-padrão 7	377

	Pág.
Tabela 50- Dados de espectrometria de massa de quassinóides de esqueleto-padrão 7	378
Tabela 51 - Dados de RMN ¹³ C dos quassinóides de esqueleto-padrão 7	381
Tabela 51a - Dados de RMN ¹³ C de derivado acetilado de quassinóide de esqueleto-padrão 7	382
Tabela 52 - Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 8	383
Tabela 53 - Dados de espectrometria de massa dos quassinóides de esqueleto-padrão 8	384
Tabela 54 - Dados de RMN ¹³ C dos quassinóides de esqueleto-padrão 8	388
Tabela 55 - Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 9	389
Tabela 56 - Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 10	390
Tabela 57 - Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 11	391
Tabela 58 - Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 12	392

Tabela 59	- Dados de espectrometria de massa dos quassinóides de esqueleto-padrão 12	393
Tabela 60	- Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 13	394
Tabela 61	- Dados de RMN ¹ H de quassinóides de esqueleto-padrão 14	395
Tabela 62	- Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 15	396
Tabela 63	- Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 16	397
Tabela 64	- Dados de espectrometria de massa dos quassinóides de esqueleto-padrão 16	398
Tabela 65	- Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de anel A do tipo IV e de esqueletos anômalos	399
Tabela 66	- Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 17	400
Tabela 67	- Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 18	401
Tabela 68	- Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 19	402

Tabela 69	-	Dados de RMN ¹³ C dos quassinóides de esqueleto-padrão 19	403
Tabela 70	-	Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 20	404
Tabela 71	-	Dados de espectrometria de massa dos quassinóides de esqueleto-padrão 20	405
Tabela 72	-	Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 21	406
Tabela 73	-	Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 22	407
Tabela 74	-	Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 23	408
Tabela 75	-	Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 24	409
Tabela 76	-	Dados de RMN ¹³ C dos quassinóides de esqueleto-padrão 24	410
Tabela 77	-	Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 25	411
Tabela 78	-	Dados de RMN ¹ H dos quassinóides de esqueleto-padrão 26	412
Tabela 79	-	Dados de RMN ¹³ C dos quassinóides de esqueleto-padrão 26	413

Tabela 80	-	Dados de RMN ¹ H dos quassinóides cujos anéis A são do tipo anômalo	414
Tabela 81	-	Dados de RMN ¹³ C dos quassinóides cujos anéis A são do tipo anômalo	415
Tabela 82	-	Codificação empregada para os quassinóides (em ordem alfabética)	416
Tabela 83	-	Codificação empregada para os quassinóides	426
Tabela 84	-	Códigos usados na representação das estruturas químicas	437

RESUMO

Os quassinóides, micromoléculas pelo que se sabe produzidas exclusivamente por Simaroubaceae representam alto potencial farmacológico, comprovadamente decorrente de peculiaridades conhecidas das características estruturais.

Esta tese compreende e apoia-se em extenso levantamento crítico dos dados espectroméricos (RMN¹H, E.M. e RMN¹³C) e das estruturas propostas, publicados até dezembro de 1984. A partir de tabulação apropriada e de classificação estrutural especialmente elaborada, essas estruturas puderam ser analisadas, não apenas da forma clássica individual, mas sobretudo pela comparação entre os valores espectrais de quassinóides afins, o que permitiu nova interpretação estrutural para os casos de evidente incorreção. Esta sistematização do conhecimento da estrutura dessas micromoléculas tem por objetivo servir de base para um método mais seguro de interpretação, facilmente automatizável.

Compreende também o estudo quimiossistemático de Simaroubaceae, por meio de parâmetros do avanço evolutivo ao nível de oxidação molecular (AE_o) e de especialização do esqueleto (AE_e), possibilitado pela complementação daquele levantamento, abrangendo desta vez também outros metabólitos secundários, e permitindo a conclusão, entre outras, de que pelo menos à luz deste critério o gênero *Harrisonia* não deveria estar incluído nesta família.

E, finalmente, contém uma revisão pormenorizada e também crítica da biossíntese dos quassinóides, onde se destaque as propostas inéditas de racionalização mecanística de formação dos quassinóides C_{18} e do "Ceto-ácido" isolado de *Brucea antidysenterica*.

SUMMARY

The quassinoids, micromolecules produced as in is known only by the Simaroubaceae, display high pharmacological potential, surely a result of known structural characteristics.

This thesis comprehends and is based in a extensive critical survey of spectral data (NMR¹H, M.S. and NMR¹³C) and of the proposed structures, reported until december of 1984. From proper tabulation and specially elaborated structural classification, these compounds were analyzed, not only on the classical individual way, but chiefly by the comparison among spectral data from neighbour quassinoids, fact that had allowed a new structural interpretation in cases of flagrant incorrection. The systematization of the knowledge of these structural features has the scope of being the bases for the elaboration of a more trustworthy easily computational interpretation method.

It also comprehends a chemosystematic approach of the Simaroubaceae by means of determination of skeleton and oxidation evolutionary advancement parameters (EA_s and EA_o respectively). This approach was made by the complementation of the already mentioned search of the literature data, now embracing other secondary metabolites. This study led, among others, to the conclusion that the genus *Harrisonia* must not been included in this family.

Finally, an exhaustive and critical review of the quassinoids biosynthesis was made and it is noticeable the novel mechanistic racionalization proposition for the formation of C_{18} skeleton and of the *Brucea antidysenterica* "Keto-acid" isolated from the stem bark.

INTRODUÇÃO

No transcorrer do desenvolvimento científico, os fitoquímicos têm empregado esforços crescentes na busca de novos metabólitos secundários de origem vegetal, não só pelo seu valor econômico para a sociedade humana como pelo que representam em auxílio à ampliação do conhecimento sobre os fenômenos da Natureza. As pistas que motivam e orientam esse tipo de investigações baseiam-se muitas vezes no uso popular de diversas plantas. Foi seguindo esse critério que os pesquisadores conseguiram isolar e identificar os quassinóides, micromoléculas que, pelo que se constatou até o momento, são produzidas exclusivamente por plantas da família Simaroubaceae. Há muito que várias dessas plantas vêm tendo uso popular no tratamento de amebíases, desinterias, artrites e parasitoses intestinais, no combate à febre e, ainda, como inseticidas.

Vários estudos farmacológicos levaram a concluir que os quassinóides são os principais responsáveis pelas propriedades curativas dessas plantas. Assim, Hall *et al.* {177} constataram que substâncias desse grupo são inibidoras de proces-

sos inflamatórios e artríticos em coelhos, ao atuar como agentes estabilizadores das membranas lisossomiais por diminuir a liberação de enzimas hidrolíticas causadoras de danos aos tecidos vizinhos; concluíram, ainda, que essa atividade relaciona-se intimamente com a estrutura molecular, pois os quassinóides que a possuem em grau significativo apresentam as seguintes características: esqueleto C_{20} , 3-hidroxi- Δ^3 -2-oxo ou 1-hidroxi- Δ^3 -2-oxo, hidroxila do carbono 15 esterificada e hidroxilas livres nos carbonos 11 e 12.

Os quassinóides também possuem comprovada atividade anti-leucêmica e inibidora de diversos tipos de tumores (Tabela 1). Estudos {108,151} demonstraram que a ação dessas micromoléculas dá-se pela inibição da síntese de proteínas nas células doentes, impedindo-se assim a formação de ligações peptídicas. No caso particular da bruceantina (Tabela 6), Liao *et al.* {108} concluíram que, além de inibir a síntese de proteínas, há também a indução à quebra sequencial de polirribossomas em monômeros e, concomitantemente, a liberação - para flora dos monômeros - dos peptídeos recém-formados na forma de cadeias completas de globinas. Também neste caso, foi constatada a relação entre os efeitos farmacológicos e a estrutura, pois para exercer essa atividade anti-leucêmica e inibidora da tumeração os quassinóides têm de possuir esqueleto C_{20} , sistema cetônico α , β -não saturado no anel A, grupo éster sustentado pelos carbonos 6 ou 15, e ponte oximetilênica entre os carbonos 8 e 11, ou 8 e 13. Os autores afirmam, ainda que

a ligação dupla do anel A da bruceantina é necessária para a inibição da síntese de proteínas.

Outro exemplo de efeito farmacológico e da sua relação com a estrutura molecular está nos estudos de Wani *et al.* {122} que demonstraram que, no caso de 6, α -senecioiloxi-chaparrinona, a atividade anti-leucêmica também existe e é regida, além das características estruturais acima, também pela presença de grupos hidroxila em ponte, beta no carbono 1 e alfa em 11, que formam uma ponte de hidrogênio bastante forte, pois ao acetilarem a hidroxila do carbono 1, a ponte de hidrogênio deixou de existir e a atividade desse quassinóide desapareceu. Kupchan e Lacadie {102} também observaram este efeito ao metilar a hidroxila do carbono 1 da desidroailantinona (Tabela 6), mas concluíram dever-se a diminuição da atividade anti-leucêmica à quebra da ponte de hidrogênio entre a hidroxila do carbono 1 e o grupo cetônico do carbono 2, ponte esta que supostamente teria o papel de aumentar a reatividade do sistema α , β -não saturado, responsável pela atuação deste molécula junto aos nucleófilos biológicos.

Nesses casos mencionados da relação entre o efeito farmacológico e a estrutura, constatou-se ser necessária a presença de grupo éster nos carbonos 6 ou 15, cuja função é a de permitir o transporte dos quassinóides através das membranas celulares {108, 122, 140}.

Outra propriedade farmacológica dos quassinóides é o combate *in vitro* à malária (*Plasmodium falciparum*) {211}.

Os quassinóides desempenham papel na defesa vegetal contra o ataque de insetos, conforme comprovaram recentemente Leskinen *et al.* {211}. Treze quassinóides foram aspergidos, em diferentes dosagens, sobre plantas que são atacadas por *Epilachna varivestis* (Coleoptera, Coccinellidae) e *Spodoptera eridania* (Lepidoptera, Noctuidae), e em quase todos os casos houve redução no ataque, demonstrando-se assim que os quassinóides diminuíram a palatabilidade das plantas aos insetos. Os autores {211} mencionam que outros pesquisadores já haviam verificado o mesmo tipo de atividade para cinco quassinóides contra *locusta migratoria migratorioides* R e F (Orthoptera, Acrididae).

Essas propriedades dos quassinóides e a comprovada influência de características estruturais representam a motivação inicial desta tese. Seguindo-a, procurou-se a sistematização do conhecimento da estrutura dessas substâncias, com vistas a permitir, no futuro, o estabelecimento de um método de interpretação dos dados espectrométricos específicos para elas, automatizável mediante computador e mais seguro do que a forma clássica de interpretação que se emprega para cada substância em separado.

Para tanto, foi feito um extenso levantamento bibliográfico em que se coletaram dados de todas as fontes disponíveis sobre mais de duas centenas de quassinóides e derivados (identificados até dezembro de 1984). Os dados compreenderam basicamente os valores espectrométricos (RMN^1H , E.M. e RMN^{13}C)

e a interpretação estrutural dada pelos autores. Esses dados foram tabulados e se estabeleceu uma classificação estrutural específica para os quassinóides (Tabela 28), que permitiu verificar a validade da interpretação mediante a comparação entre os valores espectrométricos dos quassinóides afins, tendo-se constatado inúmeras impropriedades de interpretações na identidade das estruturas (Capítulo 8), propiciadas pela falta de elementos comparativos.

Ao concluir-se a análise estrutural, sentiu-se necessidade de compreender e conhecer o modo pelo qual os quassinóides distribuem-se dentro da família Simaroubaceae, isto é, qual o seu padrão de distribuição nos taxa inferiores da família e o tipo de estrutura que aparece em cada *taxon*, com vistas a facilitar a busca de novas dessas micromoléculas. Realizou-se então uma complementação do levantamento feito, em busca de estudos taxonômicos da família e de outras classes de metabólitos secundários, que não os quassinóides, que se isolaram de espécies de Simaroubaceae. Com isto, tornou-se possível o delineamento quimiotaxonômico e evolutivo, por meio de uso de parâmetros do avanço evolutivo ao nível de oxidação molecular de especialização de esqueleto (Capítulo 6). A análise dos dados contidos na literatura possibilitou, ainda, a realização da revisão detalhada da biossíntese dos quassinóides (Capítulo 4).

Pelo levantamento bibliográfico constatou-se que, apesar de composta de um número pequeno de espécies, a família

Simaroubaceae tem sido pouco estudada e, além disso, o tem sido de forma desigual, ou seja, não há a abordagem sistemática da família como um todo. Com efeito, enquanto que para um dado gênero foi estudada uma única espécie e, desta, isolada apenas um quassinóide, já em outros o estudo se fez cerrado e concentrado, como no caso da espécie japonesa *Picrasma ailanthoides* (*P. quassioides*), onde a intensidade da pesquisa teve por conseqüência o isolamento de 39 quassinóides e 24 alcalóides. Grande número de espécies de flora brasileira recaem no primeiro caso: quimicamente muito pouco estudadas ou nem sequer objeto de qualquer estudo. Diante desta situação, vê-se que esta família permanece ainda como um vasto campo para os estudos da fitoquímica clássica e que, por seu papel econômico comprovado como fármacos, os quassinóides serão o foco principal dessas pesquisas.

CAPÍTULO 1

ORGANIZAÇÃO E POSIÇÃO TAXONÔMICA DA FAMÍLIA SIMAROUBACEAE

A família Simaroubaceae compõe-se de, aproximadamente, 30 gêneros e 200 espécies, de hábito essencialmente arbóreo e arbustivo, e distribuição geográfica pantropical. A América e a África Oriental tropicais são os centros de concentração do maior número de espécies. São exceção os gêneros *Picrasma* (*P. quassioides* = *P. ailanthoides*), que se estende até o norte do Japão e da Coréia e *Ailanthus*, na China subtropical e temperada (*A. altissima*) {16}. *Picramnia*, nativo da região tropical americana, é o maior gênero da família, com cerca de 40 espécies {212}.

Segundo Nooteboom {16}, as Simaroubaceae são mais estreitamente relacionadas com as Rutaceae, seguindo-se as Deliaceae e as Burseraceae, nesta ordem.

De acordo com Heimsch, a estrutura anatômica da lenha das espécies das famílias Burseraceae e Anacardiaceae é muito semelhante, mas diferente de Rutaceae, Simarouba Me-

liaceae e Sapindaceae; geralmente, as Simaroubaceae simulam a estrutura de Rutaceae {16}.

Em 1874, Engler considerou a família como um resíduo de Geraniales {16}. É interessante notar que a ordem Rurales, que no esquema classificatório de Dahlgreen {144} inclui a família, está junta com Geraniales na superordem Rutiflorae.

Mais tarde, em 1931, o próprio Engler {31} deslocou a família para Rurales, mas levando junto a subfamília Surianoideae (Quadro 1), que Dahlgren em seu sistema eleva ao nível da família (Surianaceae) (Quadro 2).

O índice de Sporne (medida do avanço evolutivo morfológico a nível de família), atribuído às quatro principais famílias da ordem Rurales, é de: 65 para Cneoraceae, 47 para Meliceae, 45 para Rutaceae e 40 para Simaroubaceae. Destes valores, conclui-se que esta última família é a morfológicamente menos evoluída. Esta linha evolutiva também é observada no estudo dos parâmetros químicos dessas famílias {209}.

A falta de homogeneidade observada na família Simaroubaceae também se verifica em suas subfamílias. Webber (1936) concluiu, a partir de aspectos anatômicos da madeira, que as subfamílias Kirkioideae, Irvingioideae, Picramnioideae e Alvaradoideae devem ser tratadas como famílias diferentes ou, se mais adequadas a níveis morfológicos inferiores, como componentes de outras famílias {16}.

Palinologicamente, a família também apresenta uma certa falta de homogeneidade; contudo, parece provável a exis-

tência de relação dos gêneros *Irvingia* e *Suriana* com as verdadeiras Simaroubaceae {16}.

O gênero *Irvingia*, junto com *Klainedoxa*, foi classificado por Engler (1896) como uma subtribo. Posteriormente, Boas (1913) e o próprio Engler (1931) elevaram ambos esses gêneros ao nível de subfamília (Irvingioideae). Em 1892, Pierre tinha elevado esses dois gêneros ao nível de família (Irvingiaceae), em posição próxima de Anacardiaceae (devido principalmente à presença de estípulas e cavidades de mucilagem lisigênica no córtex e na medula dos ramos e pecíolos). Em 1905, Van Tieghen considerou Irvingiaceae como próxima de Simaroubaceae. Entendendo *Irvingia* como família, Hallier (1932) classificou-o perto de Linaceae e Erythroxyllaceae, disposição parcialmente aceita por Hutchinson (1959), ao colocar a família Irvingiaceae em Malpighiales e próxima a Linaceae {16}. Dahlgren {144} classifica a família Linaceae dentro de Geraniales que, como dito anteriormente, pertence à superordem Rutiflorae, da qual também Rurales faz parte. Como se vê, há concordância quanto à classificação a nível de superordem (Rutiflorae), dando-se porém muita divergência nos níveis taxonômicos inferiores.

Nooteboom {16} mantém o gênero *Irvingia* dentro da família Simaroubaceae, baseando-se em: a) presença de estípulas, tanto no gênero *Picrasma* como no *Irvingia*; b) similaridade entre as folhas de *Irvingia* e *Samadera* (apesar de não terem glândulas as folhas das plantas do primeiro desses gêneros);

e c) quantidade de sílica das folhas no gênero *Irvingia* e nos gêneros da subfamília Simarouboideae.

O gênero *Suriana* também possui uma história taxonômica controversa, tendo sido classificado sucessivamente em Crasulaceae (Linnaeus), Spiracaceae (Endlicher e Planchon) e Geraniaceae (Lindley). Em 1834, Arnott elevava-o ao nível de família (Surianaceae), que em 1958 foi colocada por Agardh próxima de Geraniales, com base na seguinte argumentação: ausência de substâncias amargas; pétalas finas, brilhantes, coloridas e em forma de garra; e ovário de dois óvulos anfítropos. Essa classificação de Agardh foi apoiada por Jadin (1901) com base em caracteres anatômicos {16}. De acordo com Weber (1936), a estrutura anatômica de *Suriana* confirma a opinião de Solereder (1899), de suprimir a família monotípica Surianaceae, como aliás proposto por Bentham e Hooker (1862) e aceito por Engler (1931) e Cronquist (1944) {16}. Entretanto, já em 1968, Cronquist {212} volta a considerar esse gênero como uma família, classificando-a dentro da ordem Rosales. Dahlgren {144} também o considera como família (Suriniaceae), mas pertencente à ordem Rutales.

Quanto à delimitação dos demais gêneros da Simaroubeaceae, Cronquist {216} considera-os em sua maioria bem definidos e claramente expressos, reafirmando aliás a classificação de Engler. Contudo, Nooteboom {215} discorda da subdivisão da tribo Simaroubeae, concluindo que apenas dois dos gêneros nela deveriam permanecer, pois os demais deveriam ser in-

cluídos em *Quassia*, na categoria de seções. Nesta concepção, o gênero *Quassia* compreenderia quatro seções: *Quassia*, *Samadera*, *Simaba* e *Simarouba*. Os estudos palinológicos de Basak {217} justificariam a união dos três últimos taxa em um só gênero, mas para *Quassia* revelaram um tipo de grão de pólen singular, que não é encontrado em nenhum outro gênero da tribo. Porter {218} também discorda de Nootboom, cujo tratamento considera excessivamente artificial; segundo ele, embora *Quassia*, *Simaba* e *Simarouba* sejam incontestavelmente gêneros proximamente relacionados, há poucas justificativas para que sejam agrupados em um único, devendo permanecerem separados.

A partir de estudos anatômicos, Metcalfe e Chalk (1950) concluíram que: "existem muito poucos caracteres em comum entre as espécies da família Simaroubaceae. A ausência de homogeneidade, que se manifesta também nos caracteres morfológicos externos, parece indicar que a família não seja natural, embora constituída de grupos individualmente uniformes" {16}.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA FAMÍLIA SIMAROUBACEAE E ALGUNS ASPECTOS QUIMIOSSISTEMÁTICOS

Na família Simaroubaceae, uma característica química que sobretudo desperta a atenção é a composição dos ácidos graxos das sementes. Em geral, essa composição é bastante uniforme nas espécies de uma mesma família. Entretanto, Nootboom {16} informa que em Simaroubaceae foram encontrados quatro grupos diferentes de ácidos graxos, nas sementes (Tabela 2).

No gênero *Irvingia*, esses ácidos são similares aos de Lauraceae e Myristicaceae, devido à presença de ácido láurico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$) e mirístico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$) em grandes quantidades {16}. Na África, a fração lipídica das sementes das espécies *I. gabonesis*, *I. barteri* e *I. oliveri* é utilizada na fabricação de sabão e velas {29}.

Já a fração lipídica das espécies do gênero *Picramnia* caracteriza-se pela presença de ácido tarírico (ácido 6-octadecínico), estruturalmente análogo ao ácido petroselinico (ácido 6-decenóico).

O ácido petroselinico (característico das famílias Umbelliferae e Araliaceae) é o principal ácido graxo da fração lipídica das sementes de *Picrasma quassioides*. Existem algumas semelhanças fitoquímicas entre Rutaceae e Umbelliferae (ocorrência de cumarinas e poliacetilenos). Conseqüentemente, a ocorrência dos ácidos petroselinico e tarírico como principais constituintes das sementes de Simaroubaceae (família de acentuada afinidade com Rutaceae) deve representar mais do que uma simples convergência química {16}.

Finalmente, os óleos de sementes de espécies de outros gêneros (*Ailanthus*, *Brucea*, *Perriera*, *Samadera* e *Simarouba*) são constituídos predominantemente pelos ácidos palmítico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$), oleico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) e linoleico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$), bastante difundidos no reino vegetal.

Tabela 2 - Principais ácidos graxos encontrados na fração lipídica das sementes de espécies da família Simaroubaceae

ÁCIDO GRAXO	ESPÉCIE
láurico e mirístico	<i>Irvingia</i> sp.
tarírico	<i>Picramnia</i> sp.
petroselinico	<i>Picrasma quassioides</i>
palmítico, oleico e	<i>Ailanthus</i> sp., <i>Brucea</i> sp., <i>Perriera</i>
linoleico	sp., <i>Samadera</i> sp. e <i>Simarouba</i> sp.

Uma outra característica peculiar a esta família refere-se à distribuição do teor de sílica nas diversas espécies. Edman (1936) observou ausência de homogeneidade quanto à quantidade de sílica nas folhas das Simaroubaceae, característica geralmente associada a taxa de níveis hierárquicos superiores. A subfamília Irvingioideae e a subtribo Simaroubinae de Simarouboideae possuem altamente silicificadas as células epidérmicas das folhas. Edman parte da premissa de que este é um caráter primitivo, por ser também encontrado em membros primitivos de Rutaceae e Burseraceae. A capacidade de estocar grandes quantidades de sílica foi perdida por alguns membros dessas três famílias {16}.

Cronquist {212} destaca que as espécies de Simaroubaceae frequentemente são taníferas, apresentam cristais de oxalato de cálcio isolados ou agrupados e estomatos silicificados.

Em Simaroubaceae, a característica química mais marcante revela-se na biossíntese dos triterpenos degradados tetra ou pentacíclicos que se denominam quassinóides, e que são as "impressões digitais" desta família. É importante destacar que estas substâncias são de ocorrência restrita às Simarouboideae (um único caso em Alvaradoideae); em assim sendo, a sua biossíntese deve envolver, provavelmente, sistemas enzimáticos bastante especializados.

Outros metabólitos secundários que se restringem à subfamília Simarouboideae são os alcalóides β -carbolínicos e

cantinônicos: similarmente ao que sucede com os quassinóides, as outras subfamílias de Simaroubaceae não apresentam alcalóides (Quadro 3).

Outras micromoléculas encontradas em Simaroubaceae (Quadro 3) são:

- a) triperpenos (de várias séries) e esteróides em Simarouboideae, Picramnioideae e Surianoideae;
- b) antraquinonas em Alvaradoideae e Picramnioideae;
- c) limonóides e cromonas no gênero *Harrisonia* da subfamília Simarouboideae;
- d) benzoquinonas, iononas, cumarinas, cumarino-lignanas, lignanas, flavonóis, flavonas e etc., de ocorrência esporádica em várias espécies desta família.

CAPÍTULO 3

RELACÕES BIOSINTÉTICAS ENTRE ALGUNS PRINCÍPIOS AMARGOS DE ORIGEM TRITERPENÓIDICA

Há mais de um século, várias espécies da família Simaroubaceae são conhecidas por possuírem substâncias amargas, que eram coletivamente denominadas "quassinas". Essas substâncias ocorrem tanto como ésteres quanto em estado livre e têm estruturas moleculares intimamente relacionadas entre si. Constituem os princípios amargos do grupo quassina e são atualmente conhecidas como quassinóides ou simaroulídeos {90}.

Os quassinóides são triterpenos degradados. Apresentam quatro esqueletos básicos (Figura 1): 1) esqueleto de 25 átomos de carbono (C_{25}), denominado de *esqueleto simarolidano* {41}; 2) esqueleto de 20 átomos de carbono (C_{20}), denominado *esqueleto quassolidiano* {41}; 3) esqueleto de 19 átomos de carbono (C_{19}), denominado *esqueleto cedrolidano* {41}; e 4) esqueleto de 18 átomos de carbono (C_{18}), aqui denominado *es-*

queleto lauricolactano. O esqueleto quassolidano (C₂₀) é o de maior ocorrência.

Os quassinóides são lactonas altamente oxigenadas (δ -lactona no esqueleto quassolidano e γ -lactona nos outros esqueletos), com quantidades variáveis de grupos hidroxila, hidroxila esterificada, carbonila, metoxila e carbometoxila. No esqueleto quassolidano, estas funções oxigenadas podem ser encontradas na maioria dos átomos de carbono, à exceção dos carbonos 5, 9, 19 e 29. Os carbonos 1, 2, 7, 11 e 12 encontram-se quase que obrigatoriamente oxigenados, exceto nos quassinóides do tipo simarolidano, que não ocorrem oxigenados na posição 12, e em outros do gênero *Brucea*, que possuem oxigenado o carbono 3.

O anel D do esqueleto quassolidano pode apresentar um grupo hidroxila no carbono 15, grupo esse geralmente esterificado com vários ácidos de pequeno peso molecular (Tabela 6). No anel B, o carbono 6 pode apresentar grupo hidroxila, esterificado ou não.

Quassinóides O-glicosidados nos carbonos 2, 3, 15 e 16 foram isolados de espécies dos gêneros *Brucea*, *Picrasma* e *Simarouba*.

O anel A costuma apresentar uma a duas ligações duplas em todos os esqueletos. Outras insaturações comuns são: Δ^5 , $\Delta^{9(11)}$, Δ^{12} , $\Delta^{13(18)}$ e Δ^{14} .

Todos os quassinóides isolados, até o momento têm somente um grupo metila no carbono 4.

Além dos quassinóides, outros metabólitos secundários

de origem triterpenoídica - as cucurbitacinas e os limonóides - também possuem sabor amargo. As cucurbitacinas têm o esqueleto básico triterpenoídico pouco rearranjado e, às vezes, bastante oxidado. Por outro lado, os limonóides têm esqueletos bastante modificados via oxidações e abertura de anéis com subsequente reciclagem por contração ou expansão destes [191]. Estas duas classes de metabólitos apresentam diferentes padrões de distribuição na natureza. As cucurbitacinas são encontradas em sete famílias vegetais distintas (Cucurbitaceae, Cruciferae, Elaeocarpaceae, Liliaceae, Primulaceae, Rosaceae e Scrophulariaceae) [40, 191], enquanto que os limonóides predominam em três famílias da subordem Rutinae de Rurales (Rutaceae, Meliaceae e Cneoraceae, sensu Engler) [191]. Do ponto de vista morfológico, estas três famílias e Simaroubaceae são intimamente relacionadas. Quimicamente esta afirmativa pode ser corroborada pela origem biossintética única de seus triterpenos degradados. É importante ressaltar que 88% dos vegetais superiores que produzem este tipo de substâncias encontram-se nesta subordem. Além disto, este grupo vegetal têm 61% dos triterpenos portadores de um grupo 3 α -hidroxila e de dimetila geminada no carbono 4 [40].

As cucurbitacinas distinguem-se dos limonóides e quas-sinóides pela feição particular do esqueleto triterpenoídico tetracíclico, pouco modificado (esqueleto cucurbitano; Figura 1), e por ter o carbono 11 sempre fazendo parte de um grupo cetônico (cucurbitacina E; Figura 1). O esqueleto cu-

curbitano pode derivar diretamente do esqualeno por rearranjo do íon carbênio intermediário 1 (Figura 1). Uma outra alternativa possível é que o grupamento cetônico no carbono 11 favoreça um rearranjo secundário no 11-oxo-3-hidroxi-24-lanosteno (2; Figura 1) - ou estrutura similar - produzindo-se o 11-oxo-3-hidroxi-5,24-cucurbitadieno (esqueleto cucurbitano; Figura 1). Uma explicação menos provável seria uma ligação dupla Δ^8 {40}.

Limonóides e quassinóides originam-se de um derivado Δ^7 do eufol ou do tirucalol (Figura 2) (vide Capítulo 4; "Biossíntese de triterpenos degradados de Simaroubaceae").

Na sua evolução, a família Rutaceae desenvolveu sistemas enzimáticos capazes de clivar os anéis A e D do precursor Δ^7 -eufol (ou Δ^7 -tirucalol) e de transformar parte da cadeia lateral em um anel furânico, dando origem aos limonóides característicos desta família, como por exemplo a limonina (Figura 2).

As plantas da família Meliaceae são muito mais versáteis em modificar o sistema tetranortriterpenoídico do que as plantas de Rutaceae. Os limonóides de Meliaceae (também chamados de meliacinas) possuem maior variedade estrutural que os de Rutaceae {19}, mantendo intacto o anel A e modificados os anéis B, C e/ou D (por exemplo: ácido nimbídico; Figura 2) .

Os limonóides mais evoluídos são os biossintetizados pelas plantas da família Cneoraceae. Estas substâncias possuem estrutura pentanortriterpênica de intensa modificação dos

anéis A, B e D, anel ciclopropânico formado pela metila 18 com o carbono 14, e são caracterizadas pela perda do carbono 16 (por exemplo: Cneorina B III Figura 2).

CAPÍTULO 4

BIOSSÍNTESE DE TRITERPENOS DEGRADADOS DE SIMAROUBACEAE

Arigoni *et al.* (1960) foram os primeiros a propor um esquema biossintético para os limonóides. De acordo com esse trabalho, o precursor postulado - eufol (1; Figura 3) - perde quatro átomos de carbono da cadeia lateral, formando-se um anel furânico com os quatro carbonos remanescentes, e sofre rearranjo de esqueleto acionado pela epoxidação da ligação dupla do isômero Δ^7 do eufol (Esquema 17), durante o qual um grupo metila migra do carbono 14 para o 8 {90}.

Após a identificação estrutural do primeiro de todos os quassinóides a ser isolado - quassina, de *Quassia amara* - e 1962, por Valenta *et al.* {14}, foram aventadas duas hipóteses biossintéticas para este grupo de substâncias. Segundo uma delas, os quassinóides seriam o resultado de acoplamento oxidativo de duas unidades fenólicas, de dez átomos de carbono cada (Figura 4); segundo a outra, do rearranjo de um diterpeno da série do pimarano (3; Figura 3). Ambas essas hipóteses de-

vem-se à existência de vinte átomos de carbono no esqueleto da quassina (Figura 4).

Entretanto, surgiu uma nova hipótese biossintética baseada naquele esquema de Arigoni *et al.* quando em 1964 Polonsky {26} isolou e identificou o primeiro quassinóide de 25 átomos de carbonos (simaroulídeo, de *Simarouba amara*; 4; Figura 3), cujo esqueleto apresentava evidente semelhança estrutural com os limonóides (5; Figura 3), inclusive com um anel γ -lactônico sustentado pelo carbono 17, que lembra o anel furânico dos limonóides. Pos esta hipótese, os quassinóides também teriam como precursor o triterpeno eufol.

Apenas a utilização de precursores marcados com isótopos radioativos pôde confirmar ou rejeitar qualquer dessas hipóteses.

4.1. Estudos com o uso de precursores marcados isotopicamente

Moron *et al.* {39, 51} ministraram a lactona do ácido mevalônico (6; Figura 3) marcada com ^{14}C nos carbonos 2 ou 5 a sementes viáveis de *Simarouba glauca*, porque esta espécie produz em grandes quantidades os quassinóides glaucarubinona e glaucarubolona (7 e 8; Figura 3). A presença de radioatividade nestes dois quassinóides exclui a hipótese de que eles seriam formados pelo acoplamento oxidativo de duas unidades fenólica de dez átomos de carbono, demonstrando-se assim a origem terpenoídica dos quassinóides. A ausência de marcação isotópica no

grupo 2-hidroxi-2-metilbutiroato sustentado pelo carbono 15 da glaucarubinona (7) revela que este grupo não tem origem no ácido mevalônico, apesar de também constituído de cinco átomos de carbono. Outros experimentos de incorporação revelaram que ele se origina do ácido aminado isoleucina {50}.

Diversas reações de degradação química foram realizadas nesses dois quassinóides com o objetivo de identificar em que posições os átomos de ^{14}C derivados de {2- ^{14}CMV } e {5- ^{14}CMV }^{*} foram incorporados e de reconhecer se sua origem seria di ou triterpenoídica. Essas reações e os resultados estão descritos a seguir.

A {2- ^{14}CMV }-glaucarubolona (8) foi submetida à oxidação de Kuhn-Roth, fornecendo ácido acético radioativo, o que torna evidente que não estavam marcados os três grupos metila e os carbonos 4, 10 e 13 deste quassinóide (Esquema 1). Foi, também, reduzida a {2- ^{14}CMV }-diidroglaucanol (9) Esquema 1) para verificar a presença de radioatividade no carbono 1; em seguida, o {2- ^{14}CMV }-diidroglaucanol (9) foi submetido à oxidação de Kuhn-Roth; por comparação com amostras de ácido acético, obtidas anteriormente a partir de glaucarubolona (8), os autores concluíram estar marcado o carbono 1. Contudo, esta forma de comparação pode induzir a erro de interpretação, pois nem to-

*Os prefixos {2- ^{14}CMV } e {5- ^{14}CMV } designam o tipo de mevalonato usado no experimento.

da a glaucarubolona produzida pela planta teve como precursor o mevalonato marcado: parte foi formada a partir de mevalonato anabolizado pela própria planta - em consequência (fator de diluição), a incorporação isotópica não chega a 100%. E, mais: a pequena radioatividade obtida ao comparar duas amostras em que apenas um único carbono está marcado e a margem de erro de mais ou menos de 3% do aparelho que a mede (cintilômetro) fazem pouco confiáveis os resultados. Assim, para obter a confirmação daquela conclusão, o $\{2-^{14}\text{CMV}\}$ - diidroglaucanol foi degradado oxidativamente e metilado, produzindo-se o tetraéster (10; Esquema 1). Comparando-se a radioatividade do tetraéster com a do diidroglaucanol, vê-se que a primeira representa 1/3 da segunda. Esta proporção é mais confiável, uma vez que a detecção de radioatividade é alta no diidroglaucanol (três átomos de carbono marcados) e baixa no tetraéster (um átomo de carbono marcado). Assim sendo, a queda de 2/3 na detecção é bastante significativa, comprovando-se estar realmente marcado o carbono 1 da glaucarubolona. Ao realizar esta mesma degradação no $\{5-^{14}\text{CMV}\}$ - diidroglaucanol, verifica-se que o tetraéster possui 2/5 da radioatividade do diidroglaucanol, demonstrando-se com isso que os carbonos 2 e 6 estão marcados.

Até este ponto, é impossível dizer se os quassinóides têm origem di ou triterpenoídica porque, para ambos os casos, a marcação isotópica dar-se-ia nos mesmos carbonos dos anéis A e B (17 e 18; Figura 5): somente os carbonos dos anéis C e

D poderiam eliminar uma das duas hipóteses, pois os diterpenos são formados pela união "cabeça-cauda" de duas unidades de pirofosfato de geranila, e os triterpenos o são pela união "cauda-cauda" de duas unidades de pirofosfato de farnesila, do que resultam diferentes marcações isotópicas. Se os quasínódes tiverem origem diterpenoídica, o carbono 12 aparecerá marcado devido à incorporação de $\{2-^{14}\text{CMV}\}$ e se, ao contrário, tiverem origem triterpenoídica será o carbono 15 quem aparecerá marcado. Usando-se $\{5-^{14}\text{CMV}\}$ como precursor, os resultados estarão invertidos, isto é, a presença de marcação no carbono 12 evidenciará origem triterpenoídica, mas no 15, diterpenoídica. De modo a comprovar-se uma das duas hipóteses, a glaucarubinona (7; Esquema 1) foi metilada (para proteger o carbono 1) e oxidada a ácido (11; Esquema 1), o qual foi posteriormente descarboxilado, fornecendo CO_2 (C-12) desprovido de radioatividade quando derivado da $\{2-^{14}\text{CMV}\}$ - glaucarubinona e com 1/5 da marcação original da $\{5-^{14}\text{CMV}\}$ - glaucarubinona. Este resultado é consistente com a biogênese da glaucarubinona a partir de um precursor triterpenoídico formado por condensação "cauda-cauda" de dois resíduos de pirofosfato de farnesila. Nova confirmação é dada pelo isolamento de ácido benzóico por intermédio de oxidação de Kuhn-Roth do fenilcarbinol (15; Esquema 1) que foi obtido a partir de reação $\{2-^{14}\text{CMV}\}$ - cetal (14) com fenil-lítio. O carbono da carboxila do ácido benzóico corresponde ao carbono 15 do quassinóide. Este carbono apresenta 1/3 da marcação original, confirmando-se a hipótese

da origem triterpenoídica dos quassinóides.

Conhecendo-se a origem biossintética dos quassinóides duas reações de degradação foram efetuadas para avaliar se houve incorporação de radioatividade na posição 16 da glaucarubolona: a) oxidação da 1-O-metilglaucarubolona, produzindo-se o 16-nor-ácido (16; Esquema 1) e CO_2 ; e b) hidrólise ácida do formiato (12, produzindo-se o ceto-acetal (13) e ácido fórmico. Tanto o CO_2 quanto o ácido fórmico obtidos da {5- ^{14}CMV } - glaucarubolona eram radioativos, o que evidencia a incorporação de ^{14}C na posição 16; o inverso ocorreu para a {2- ^{14}CMV } - glaucarubolona. Estes resultados provam que o carbono 16 deriva do mesmo carbono do precursor triterpenoídico.

Assim sendo, os padrões de marcação isotópica observados na {2- ^{14}CMV } e {5- ^{14}CMV } - glaucarubinona provam indubitavelmente a origem triterpênica dos quassinóides e são também consistentes com a hipótese da participação de um triterpeno tetracíclico do tipo apo-tirucalol ou apo-eufol (19 e 20; Esquema 2) como precursor desses metabólitos.

O apo-eufol e o apo-tirucalol podem ser formados por dois caminhos biossintéticos {77,90}: a) diretamente a partir de intermediário catiônico (21; Esquema 2) resultante da ciclização do 3,4-óxido de esqualeno, sem chegar a formar-se o eufol (1) ou o tirucalol (2); e b) a partir do Δ^7 - tirucalol (22) ou Δ^7 - eufol (23), com subsequente retro-migração do grupo metila do carbono 14 para o 8 (Esquema 2).

Ao longo das pesquisas de isolamento, essa hipótese

do envolvimento de um precursor Δ^7 vem sendo reforçada pela ocorrência, em espécies de Simaroubaceae que são produtoras de quassinóides, de vários triterpenos deste tipo, tais como: 3S, 24S, 25-triidroxi-7-tirucaleno (24; Figura 5), de *Ailanthus excelsa*; melianodiol e seu diacetato (25 e 26; Figura 5), de *Samadera madagascariensis*; 3-oxo-7,24-tirucaladieno (27; Figura 5), 20,21-anidromelianona (28; Figura 6) e melianona (29; Figura 6), de *Simarouba amara*; e melianona (29) e os derivados 30, 31, 32 e 33 (Figura 6), de *Simarouba versicolor* (*S. antispyhillitica*).

Além disso, esse rearranjo do grupo metila do carbono 14 para o 8 já foi obtido *in vitro*, de dois modos (Esquema 3): a) submetendo-se derivados do 7, 8- α -epoxitirucalol (34) a um meio ácido, com obtenção de derivados 7- α -hidroxi (35); e b) oxidando-se o 3 β -O-acetil-7-en-24,25-diidroeufofol (36), com ácido crômico, ao acetato 24,25-diidro-7-oxo-apo-eufofol (37). O primeiro rearranjo (a) é o mais plausível, pois todos os quassinóides (e limonóides) possuem alfa oxigenada a posição 7 {90}.

Não se pode ter certeza se os quassinóides derivam de um triterpeno do tipo eufofol ou do tipo tirucalol porque o carbono 20 torna-se trigonal (sp^2) quando ocorre a formação do cation intermediário (21) {90, 210}.

Para compreender o mecanismo de formação do precursor triterpenoídico dos quassinóides, Moron e Polonsky {77,90} ministraram {4R-4T,5-14C} - ácido mevalônico (38; Esquema 4) a semente de *Simarouba glauca* e obtiveram glaucarubinona e glaucarubolona com 5 átomos de carbono marcados nas posições 2, 6, 11, 12 e 16, da forma anteriormente comentada. Se todos os átomos de trítio fossem incorporados, estes quassinóides deveriam apresentar tritiadas as posições 3, 5 e 9 e, portanto, a razão atômica

$T/^{14}C$ esperada seria de 3/5.

Acontece, porém, que a glaucarubinona e a glaucarubolona, isoladas nesse experimento, apresentam razão atômica $T/^{14}C$ de 2/5 (39; Esquema 4), o que indicava a incorporação de apenas dois trítios, nas posições 5 e 9. Estas posições de incorporação foram determinadas da seguinte maneira: a) o diidroglaucanol (40), obtido por meio de redução com tetraidreto de boro e sódio seguida de aromatização do anel A (HCl/H_2O) revela razão atômica $T/^{14}C$, menor que a da glaucarubolona, demonstrando-se assim que houve perda do trítio da posição 5; e b) o diidroglaucanol (40) foi acetilado, sob condições brandas, fornecendo o tetracetato (41), com a mesma razão atômica $T/^{14}C$ do diidroglaucanol. Deste fato conclui-se que não houve eliminação de trítio nesta reação de acetilação. Entretanto, o diidroglaucanol, quando acetilado sob condições drásticas, forneceu o enol enolato (42), com eliminação do trítio da posição 9. A razão atômica $T/^{14}C$ deste enol enolato (42) mostrou-se praticamente nula, evidenciando-se que não há mais outra posição marcada com trítio.

A explicação dada por Polonsky {90} à ausência do trítio na posição 3 é de que os quassinóides são formados a partir de um 3-oxotriterpeno, no qual a metila 28 é oxidada a carboxila e eliminada pela descarboxilação de um β -ceto-ácido (Esquema 6).

A retenção de trítio na posição 9 elimina a possibilidade de que um precursor triterpenoídico com ligação dupla $\Delta^{8(9)}$ (como o eufol ou o tirucalol) ou com anel ciclopropânico

nas posições 9 e 10 seja responsável pela formação dos quassinóides. Outra conclusão pode ser obtida deste resultado. É a seguinte: se o Δ^7 -eufol (ou o Δ^7 -tirucalol for o precursor dos quassinóides, deve formar-se diretamente a partir da estabilização dos carbocátion (22) sem que haja a intervenção do eufol (ou do tirucalol) (Esquema 2).

De um modo geral, os triterpenos possuem oxigenada a posição 3 e, dois grupos metila no carbono 4. Já os quassinóides não apresentam oxigenada essa posição 3 (à exceção de alguns quassinóides do gênero *Brucea*) e têm somente um grupo metila no carbono 4.

A ausência de marcação isotópica no grupo metila do carbono 4 dos quassinóides (quando se utiliza $\{2\text{-}^{14}\text{C}\}$ - ácido mevalônico) evidencia a perda do grupo metila alfa do precursor triterpenoídico. Uma das formas de ciclização do esqualeno, aquela que propicia a formação de triterpenos do tipo eufol (ou tirucalol), dá-se quando o pró-anel A assume a conformação cadeira. Nesta conformação, o grupo metila 28 do esqualeno (43; Esquema 5) está em posição E (TRANS) em relação à cadeia carbônica (de 26 átomos de carbono) ligada ao carbono 3. Esta grupo metila deriva do carbono 2 do mevalonato {130, 137} e assumirá a posição alfa no esqueleto triterpenoídico em consequência da ciclização do esqualeno. Sendo derivada do carbono 2 do mevalonato, a metila 28 deverá apresentar marcação no triterpeno, ao se administrar $\{2\text{-}^{14}\text{C}\}$ - ácido mevalônico. Como a metila retida nos quassinóides não apresenta marcação, ela origina-se da metila beta (C-29) do triterpeno e, portanto, a alfa (C-28) é eliminada.

Polonsky {90} propõe que a eliminação ocorra a partir de um precursor 3-oxo-triterpenoídico, e que se dê por descarboxilação de um β -ceto-ácido (Esquema 6). Esta proposta baseia-se no fato de apresentar-se radioinativa a posição 3 (que deveria ter um átomo de trítio) ao ser ministrado {4R-4T,5-¹⁴C} - ácido mevalônico às sementes de *Simarouba glauca*.

Dreyer {191} propõe dois outros mecanismos para a eliminação desses dois grupos (Figura 7). O primeiro assume que o anel A do quassinóide esteja numa forma planar e que o carbono 3 sustente am grupo hidroxila alfa; neste caso, a metila 28 seria oxidada a carboxila, descarboxilada ciclicamente e eliminada simultaneamente com o grupo 3 α -hidroxi. Para tanto, a energia necessária à planarização do anel A seria parcialmente compensada pelo relaxamento das interações 1,3-diaxial metila-metila. O outro mecanismo assume que o anel estaria na conformação bote e o grupo hidroxila do carbono 3, em posição beta. Ocorreria, assim, oxidação da metila 28 e descarboxilação cíclica, com eliminação simultânea dos grupos metila 28 e 3 β -hidroxi. A mudança de conformação, de cadeira para bote, seria também favorecida pela diminuição das interações 1,3-diaxial. Estas propostas de Dreyer baseiam-se na pequena ocorrência de quassinóides 3-oxigenados e não em experimentos feitos com marcação isotópica.

4.2. Proposta mecanística de formação dos quassinóides

Atualmente, são conhecidos cinco quassinóides de esqueleto C_{25} . Podem ser divididos por dois grupos, em função do modo de formação da γ -lactona sustentada pelo carbono 13.

Os passos biossintéticos que dão origem ao grupo γ -lactônico dos quassinóides C_{25} (picrasina A e simarolídeo), a partir do precursor, são: clivagem oxidativa da ligação entre os carbonos 23 e 24, com perda de quatro átomos de carbono (C-24, C-25, C-26 e C-27); oxidação do carbono 21; e lactonização da carboxila 23 com a hidroxila do carbono 21 (Esquema 7). A formação do anel δ -lactônico processa-se via expansão oxidativa do anel D do seco-triterpeno e posterior translactonização do carbono 16 com a hidroxila alfa do carbono 7 (Esquema 8).

Os quassinóides C_{25} simarinolídeo, soulameolídeo e guanepolídeo formam-se de modo diferente (Esquema 9); o anel D do precursor triterpenoídico é expandido oxidativamente; o carbono 16, translactonizado com a hidroxila do carbono 7; a ligação entre os carbonos 23 e 24, clivada com perda de quatro átomos de carbono; o carbono 23, lactonizado com a hidroxila do carbono 17; e o carbono 21, oxidado.

Os quassinóides C_{25} não tem oxigenação no carbono 12, ao contrário dos quassinóides C_{20} , C_{19} e C_{18} . Deste fato, resulta a proposta mecanística defendida por vários autores {58, 90, 191} segundo a qual a eliminação do grupo γ -lactônico dos quassinóides C_{20} , C_{19} e C_{18} tem como primeiro passo a oxidação do

carbono 12, com a formação de uma β -hidroxina. O Esquema 10 representa a clivagem desta β -hidroxicetona. Apesar de não haver até hoje comprovação experimental de que esta reação esteja envolvida na formação dos quassinóides, a sua ocorrência é bastante comum em vários caminhos biossintéticos conhecidos para outras substâncias.

Dois quassinóides isolados de *Ailanthus altissima* têm o esqueleto C_{20} rearranjado. Para o primeiro, chinjudilactona, Ishibashi {178} propôs mecanismos de formação a partir do quassinóide ailantona, também isolado de *A. altissima* (Esquema 11. Não foi proposta, ainda, uma racionalização mecanística para a formação do outro quassinóide, chinjulactona C (Figura 8). Em sua estrutura, chama atenção a posição beta do hidrogênio do carbono 9 que em todos os outros quassinóides possui orientação alfa. Ishibashi {152} aventou a hipótese de que a inversão do centro quiral na posição 9 deve ocorrer antes da formação das ligações C-1/C-12 e C-5/C-13, e que esta formação provavelmente ocorre com a participação de uma ligação $\Delta^{12(13)}$

Os únicos quassinóides isolados de C_{22} são o sergeolídeo e o 15-descetilsergeolídeo (de *Picrolemma pseudocoffea*). Morretti {153} propõe uma racionalização mecanística para a formação desse esqueleto a partir do quassinóide isobruceína B, também isolado dessa mesma espécie (Esquema 12).

Os quassinóides C_{19} derivam dos seus homólogos C_{20} pela perda do carbono 16 (por descarboxilação oxidativa) e posterior translactonização do carbono 15 com a hidroxila do car-

bono 12 (Esquema 13).

Dois quassinóides C_{19} não se formam por esse mecanismo. Um deles é chinjulactona B (isolada de *Ailanthus altissima*) que perde o carbono 1 do esqueleto C_{20} . Furuno *et al.* {162} propõem, para a sua formação, o mecanismo representado no Esquema 14. O outro é o ceto-ácido isolado de *Brucea antidysenterica* (Esquema 15). Para este, propõe-se aqui uma racionalização mecanística baseada na biossíntese do ácido penicílico {58} a partir do ácido orselínico e na formação da betanina {58} a partir da 3,4-diidroxifenilalanina (DOPA). A escolha desta racionalização mecanística deve-se ao fato do gênero *Brucea* produzir quassinóides com oxigenação no carbono 3 e ligação dupla Δ^3 ex.: bruceantina).

O esqueleto C_{18} é representado pelos quassinóides lauricolactona A e B, e samaderina A, para a formação dos quais a literatura não fornece proposta mecanística. As lauricolactonas A e B foram isoladas de *Eurycoma longifolia* e a samaderina A, de *Samadera indica*. Estas duas espécies produzem quassinóides, C_{19} com grupos hidroxila nos carbonos 1 e 2, ou grupo hidroxila no carbono 1 e carbonila no carbono 2. Partindo-se do pressuposto de que o esqueleto C_{18} derive do C_{19} , tomou-se por base o padrão de oxigenação do anel A dos quassinóides C_{19} dessas duas espécies para propor o mecanismo de formação dos quassinóide C_{18} (Esquema 16). Além disto, este mecanismo está calcado em rearranjo do tipo do ácido benzílico, já que Valenta *et al.* {213} conseguiram, em laboratório, transformar a quassina em ácido norquassínico (Figura 9) e esta reação ocorre por meio do rear-

ranjo mencionado.

4.3. Propostas mecanísticas de formação dos limonóides do gênero *Harrisonia*.

O gênero *Harrisonia* não produz quassinóides e sim limonóides. A sua posição taxonômica dentro da família Simaroubaceae será discutida no Capítulo concernente à quimiosistemática. Far-se-á neste capítulo uma pequena discussão sobre a biossíntese dos limonóides desse gênero.

Limonóides e quassinóides têm o mesmo tipo de precursor {40, 90, 191} que é o Δ^7 -tirucalol (ou Δ^7 -eufol). Este precursor também sofre retromigração da metila do carbono 14 para o 8 via epoxidação da ligação dupla Δ^7 (Esquema 17).

A formação do anel furânico dos limonóides, a partir desse precursor, pode ocorrer por três caminhos hipotéticos {58} (Esquema 18).

Os limonóides do gênero *Harrisonia* têm o esqueleto básico da obacunona, isto é, os anéis A e D, do precursor triterpenoídico, são expandidos oxidativamente (Esquema 19). O limonóide atalantolídeo-isolado de *Harrisonia abyssinica* - é o resultado da clivagem do anel A da obacunona (Esquema 20).

CAPÍTULO 5

USO DE DADOS QUÍMICOS EM SISTEMÁTICA VEGETAL

A imensa diversificação dos seres vivos e dos fenômenos naturais tem representado contínuo desafio à capacidade inquisitiva do Homem, em seu esforço para dominar o ambiente e, sobretudo, para compreendê-lo em sua totalidade. É provável que desde cedo, muito antes da ampliação do seu nicho ecológico até os amplos limites atuais, tenha havido o vislumbre de que a melhor forma de compreender a Natureza seria a de tratar os diversos componentes em separado e, após ter acumulado uma gama suficientemente grande de conhecimentos, estudar as interações, de modo a obter um quadro geral de funcionamento do todo. Não é provável que esse vislumbre tenha ocorrido a *priori*, de forma planejada ou premeditada, mas que tenha surgido da própria busca de melhores condições de sobrevivência.

Não fugiu deste contexto o estudo dos vegetais, subdividido que foi desde cedo em várias áreas de atuação, tais como Fisiologia, Morfologia, Ecologia, Sistemática, Taxonomia

etc, estas duas últimas frutos visíveis do esforço de decompor para compreender o todo.

O termo Sistemática origina-se das palavras gregas *syn* e *histanai*, que significam "colocar com" ou "juntar", sem dar idéia de precisão, enquanto que o termo Taxonomia, igualmente derivado de palavras gregas (*taxis* e *nomos*, que têm como sentido "dispor segundo uma lei" ou "um princípio"), encerra essa idéia faltante. Atualmente, contudo, ambos os termos são empregados praticamente como sinônimos.

Acredita-se que a Sistemática teve os seus primórdios na China e no Egito antigos, mas parece não ter havido contribuição direta desses países no desenvolvimento desta ciência no Hemisfério Ocidental, onde os seus pais foram os gregos Theophrastus e Discorides, no ano 300 A.C. Desde essa época até um passado bem próximo, a Sistemática engatinhou como ciência: os critérios classificatórios eram baseados nos usos econômicos e medicinais, e no porte dos vegetais, além de manter a terrível confusão imposta pelo uso de diferentes nomes em várias línguas (grego, latim, persa etc), para um mesmo vegetal.

Nos séculos XVI e XVII, as grandes descobertas marítimas e o mercantilismo tiveram por conseqüência o descobrimento de floras tropicais, até então desconhecidas dos europeus. Muitas dessas plantas ganharam enorme valor econômico, criando-se a necessidade de metodologia rápida e fácil para a catalogação e identificação vegetal. O Império Britânico e a holandesa companhia das Índias começaram a investir grandes somas na pesqui-

sa botânica e na construção de Jardins Botânicos, com Kew Garden, com o que os seus mercadores se habilitavam a coletar com precisão, nas colônias, os produtos comercializáveis. Com isso, fez-se crescentemente maior o acervo de informações sobre o reino vegetal.

Em meados do século XVIII, o suíço Karl von Linne, automeado Carolus Linnaeus, propôs um sistema classificatório baseado na morfologia vegetal (principalmente das estruturas florais), no uso de herbários e em descrições e terminologia padronizadas, e adotou um sistema (uma nomenclatura) binomial fixo de gêneros e espécies, derivado da lógica aristotélica {20}, tendo o latim como linguagem científica. Este sistema classificatório revolucionou de tal forma a taxonomia vegetal que é até hoje internacionalmente utilizado, com apenas pequenas modificações que pouco lhe alteram a estrutura geral.

A partir do trabalho de Linnaeus, a morfologia tornou-se o principal, senão único, critério taxonômico da classificação vegetal, por serem facilmente visualizáveis as diferenças morfológicas, sem necessidade de qualquer tipo de aparelho ou instrumental sofisticado, somando-se ainda o fato de que os caracteres morfológicos propiciam o agrupamento dos vegetais segundo as "afinidades naturais", isto é, as semelhanças morfológicas.

Em 1859, o aparecimento da teoria da origem das espécies, de Darwin, ocasionou nova revolução na Taxonomia Vegetal. O conceito de evolução tornou-se dela parte e os indivíduos passaram a ser agrupados não somente por critérios baseados na mor-

fologia, como também levando em conta o grau de evolução de determinadas estruturas morfológicas. Com isso, surgiu a hierarquização vertical dos grupos vegetais e a filogenia assumiu papel de caráter classificatório. Dentro deste princípio, a classificação evolutiva passa a ter poder de previsão, isto é, admite-se que seja mais que casual a chance de que certos caracteres próprios de um novo *taxon* acompanhem o padrão que para eles tiver sido estabelecido pelo estudo de apenas um número relativamente pequeno de indivíduos desse novo *taxon* {28}. Quanto mais estudada a relação evolutiva entre os taxa, maior será a chance de se fazerem previsões acertadas {151}. Este novo tipo de classificação foi chamado de classificação natural.

Um fato importante a ressaltar é que a classificação proposta por Linnaeus, ao ser confrontada com os estudos filogenéticos pós-Darwin, apresentou correlação significativa, devido ao fato de serem os caracteres morfológicos a expressão fenotípica do genótipo.

Obrigada desde cedo a tratar em separado as numerosíssimas incógnitas oferecidas pela Natureza, a ciência humana ganhou tendência à fragmentação em altamente especializadas áreas de estudo (Botânica, Geologia, Química, etc.etc.), por vezes assumindo essa necessária metodologia uma excessiva tendência à estanqueidade, que ainda se observa. Em meados deste século, vários cientistas aperceberam-se de que, apesar de as diversas áreas de estudo já possuírem quantidade bastante significativa de dados e conclusões, ainda não se alcançara a almejada compreensão dos mecanismos de funcionamento dos ecossistemas terres-

tres; isso só se tornaria possível se as diversas áreas de estudo começassem a interpenetrar-se, preenchendo mutuamente as lacunas de conhecimento. Para a compreensão da vida como um todo talvez a Química seja o necessário elo de ligação para um estudo abrangente. Todos os organismos vivos são peguenas "indústrias" de milhares de substâncias químicas que lhes regem o funcionamento. Desse modo, as lacunas de conhecimento deixadas pela Botânica estão sendo paulatinamente preenchidas pelos conhecimentos adquiridos nos estudos da Química de Produtos Naturais, Bioquímica Vegetal e Fisiologia Vegetal.

Naturalmente, todos os caracteres morfológicos tem base química e a vida, como um todo, parece ser essencialmente um conjunto integrado de fenômenos químicos. Folhas, flores, frutos ou qualquer outra estrutura morfológica que se examine são o resultado de interações químicas complexas. As diferenças dos caracteres morfológicos dependem de diferentes substâncias químicas vitais, não de sua mera presença ou ausência, mas das quantidades, proporções e estágios de desenvolvimento {99}. Assim, cabe a indagação: por que não se utilizar da química como ferramenta auxiliar na elucidação das relações filogenéticas vegetais? As moléculas podem ser consideradas como documentos da história evolutiva utilizáveis à guisa de dados adicionais importantes na classificação evolutiva dos vegetais {98}; assim como as características morfológicas, elas são uma manifestação fenotípica do genótipo.

Dados químicos podem ser utilizados na classificação

vegetal mediante o registro da presença ou da ausência de substâncias em unidades taxonômicas, ou mediante a comparação da feição estrutural e dos caminhos biossintéticos de formação de um determinado grupo biogenético presente em diferentes taxa. Duas grandes classes de substâncias têm sido usadas em estudos taxonômicos e evolutivos; os metabólitos primários (ácidos nucleicos e proteínas) e os metabólitos secundários (ácidos aminos não-proteicos, alcalóides, flavonóides, betalainas, terpenóides, etc). {98}.

Os metabólitos secundários, também conhecidos como micromoléculas, têm importância classificatória porque são os responsáveis pelas interações de plantas com animais e microrganismos. Embora a atividade aleloquímica das micromoléculas só tenha sido evidenciada em alguns casos, devido às dificuldades de comprovação experimental dessas interações, vêm sendo acumuladas evidências suficientes em apoio ao papel primordialmente ecológico das micromoléculas, tanto como mediadoras de interações de plantas e suas biotas associadas, quanto como agentes protetores contra stress físico causado pelo meio ambiente {151}. Na verdade, seria difícil justificar a enorme variabilidade estrutural dos metabólitos secundários levando-se em conta somente a importância metabólica ou a função como substâncias de estocagem ou hormônios {151}. É ainda objeto de discussão a possibilidade de todas essas substâncias possuírem atualmente ou terem possuído no passado importância adaptativa {151, 183}. precisamente esta dependência de fatores ambientais que desencorajou, no passado, o uso de substâncias aleloquímicas co-

mo marcadores sistemáticos {151, 183}. Por esta razão, a maior contribuição em Sistemática Química tem sido proporcionada pelas substâncias macromoleculares: ácidos nucleicos (ADN) e homólogos proteicos (citocromo c, plastocianina, ferredoxina e hemoglobina) {151, 183}. Estas substâncias estão estreitamente associadas com a manifestação do genótipo e este é influenciado por fatores ambientais somente de forma indireta {98, 151, 183}.

Apesar de a contribuição inicial em Sistemática Química ter sido feita a nível macromolecular, os trabalhos realizados dentro da classe das Angiospermae, conferem validade ao uso de micromoléculas na sistematização e determinação de polarizações evolutivas de grupos vegetais. É importante resaltar que a dependência a fatores ambientais do quimismo dos metabólitos secundários, inicialmente causador de um avassalamento da sistemática micromolecular em favor da macromolecular, constitui o ponto chave nos estudos evolutivos e sistemáticos devido à natureza dinâmica da interação dos diversos vegetais em relação a seus habitats.

Os estudos efetuados com macromoléculas vem fornecendo informações importantes, como no caso da evolução de metaloproteínas, desde fungos e bactérias até Angiospermae. Torna-se necessário, pois, interrelacionar esta gama de informações de caráter multidisciplinar, tais como tendências evolutivas micromoleculares, macromoleculares, citogenéticas, paleontológicas, etc., em um sistema classificatório único que constitua um mosaico mais completo, diversificado e coerente.

5.1. Metodologia {183}

5.1.1. Levantamento bibliográfico

O primeiro passo para a elaboração desta parte, referente à Quimiosistemática consistiu do levantamento bibliográfico no "Chemical Abstracts" nos periódicos por ele indicados, até dezembro de 1984, obtendo-se os trabalhos relativos a todas as micromoléculas isoladas de espécies da família Simaroubaceae até essa data.

5.1.2. Mapa bioossintético (Figura 10)

Após o levantamento bibliográfico, construiu-se um mapa bioossintético que relaciona todos os tipos de quassinóides isolados. Esse mapa foi elaborado em função da relação bioossintética existente entre os diferentes esqueletos moleculares, de tal forma que, da esquerda para a direita e de cima para baixo, aumenta o número de etapas reacionais necessárias para a formação de um determinado tipo estrutural. Taxa mais evoluídos devem conter estruturas localizadas mais à direita e/ou mais próximas da base do mapa.

A elaboração levou em conta, ainda, o exame das propostas bioossintéticas, da forma discutida no Capítulo 4 ("Biossíntese de triterpenos degradados de Simaroubaceae").

5.1.3. Cálculo dos índices de especialização de esqueleto

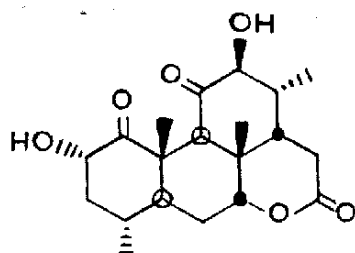
O índice de especialização (E) é uma característica de cada esqueleto e calcula-se pela relação entre (A) e o número de átomos de carbono. (A) é o somatório de pontos derivados da

contagem, carbono por carbono, das ligações rompidas e estabelecidas para passar-se do precursor triterpenoídico ao esqueleto em questão.

Esses pontos - cujo somatório é o valor de (A) - são atribuídos da seguinte maneira:

- um ponto para cada átomo de carbono de uma ligação C-C, cindida ou formada;
- um ponto para cada átomo de carbono envolvido em ligações com heteroátomos em fechamento ou abertura de anel;
- zero pontos para a quebra e formação de ligações C-H e π ; e
- um ponto para cada átomo de carbono do esqueleto que se ligar a carbono adicional.

Todas essas contagens de pontos são feitas comparando-se o esqueleto em questão com o do precursor. Assim sendo, átomos de carbono adicionais ao esqueleto do precursor não são levados em consideração na contagem do número de átomos de carbono e não se atribuem pontos para as transformações que com eles ocorram. Caso tenha havido degradação do esqueleto, consideram-se somente os átomos de carbono que sobraram tanto na contagem de pontos como na do número de carbonos.



C-C formadas = 2

C-C clivadas = 5

C-O formando anel = 2

Total = 9

Amarolideo

Nº de carbonos do

esqueleto = 20

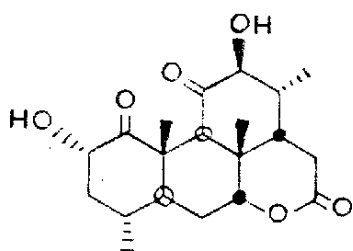
$$E = 9/20 = 0,45$$

5.1.4. Cálculo dos valores de oxidação

O valor de oxidação (O) pode ser calculado pelo método de Pine, Hendrickson, Cram e Hammond. É a relação entre o somatório de pontos atribuídos pelas regras descritas a seguir e o número de átomos de carbono da molécula:

- examina-se cada substância considerada, atribuindo-se valor zero para cada ligação C-C, -1 ponto para cada ligação C-H e +1 para cada ligação C-X (onde X : heteroátomo);
- Substâncias diméricas são consideradas como duas substâncias separadas;
- caso tenha havido degradação do esqueleto considerado (comparado com o precursor), consideram-se os átomos de carbono que sobraram tanto na contagem de pontos como na contagem do número de átomos de carbono, e adiciona-se +3 pontos por grupo desligado;

- caso tenha havido adição de unidades carbônicas es-
 tranhas ao esqueleto em questão (comparado com o
 precursor), consideram-se somente os átomos de car-
 bono provenientes do precursor tanto na contagem dos
 pontos como na contagem dos carbonos.



Amarolideo

Nº de ligações

$$C-H = 26 \times (-1) = -26$$

Nº de ligações

$$C-O = 10 \times 1 = 10$$

Nº de grupos

$$\text{desligados} = 2 \times 3 = 6$$

Nº total de

$$\text{carbonos} = 20$$

$$O = \frac{-26 + 10 + 6}{20} = -0,50'$$

5.1.5. Cálculo dos parâmetros de avanço evolutivo do *taxon*

O avanço evolutivo de um dado *taxon* é expresso segun-
 do a especialização de esqueleto (AEe) e segundo a oxidação
 (AEo).

O avanço evolutivo em termos de especialização de es-
 queleto do *taxon* (AEe) é a média aritmética dos índices de es-

pecialização (E) dos esqueletos de todas as substâncias que ocorrem nesse *taxon*.

O avanço evolutivo em termos de oxidação do *taxon* (AEO) é a média aritmética dos valores de oxidação (O) de todas as substâncias que ocorrem nesse *taxon*.

Os valores de ambos esses parâmetros, para os quassinóides, foram calculados e estão nas Tabelas de 3 a 14.

Nas Tabelas de 15 a 27 encontram-se os outros tipos de metabólicos secundários isolados de espécies da família Simaroubaceae.

3), que não aparecem nos outros gêneros de Simaroubaceae e Rutaceae. Esses dois gêneros possuem também afinidades com as famílias Ptaeroxylaceae (pequena família intimamente relacionada à Meliaceae) e Cneoraceae, onde ocorrem esses tipos de cromonas {155}. A posição taxonômica de *Harrisonia* não é clara e está sendo re-examinada por F.White e C.B.T. Styles em Oxford {155}.

O Quadro 3 revela que os quassinóides se concentram na subfamília Simarouboideae e que somente um exemplar foi encontrado em Alvaradoideae. Ao contrário do que se possa imaginar, não é possível afirmar que os quassinóides só ocorram nestas duas subfamílias porque Irvingioideae, Surianoideae e Picramnioideae foram muito pouco estudadas e para Kirkioideae não foi encontrado nenhum estudo até dezembro de 1984. Os resultados e discussões aqui desenvolvidos portanto, são apenas concernentes à subfamília Simarouboideae.

Simarouboideae (*sensu* Engler) está dividida em três tribos: Simaroubeae, Picrasmeae e Soulameae. No Gráfico 1, vê-se que Picrasmeae apresenta-se com valor de AEE maior do que as duas outras tribos e que a evolução dentro de Simarouboideae ocorre pelo aumento na oxidação e na especialização dos esqueletos (AEO e AEE) dos quassinóides. Depreende-se ainda neste Gráfico e no Quadro 3 que a evolução das tribos Picrasmeae e Simaroubeae ocorreu de forma semelhante até um certo ponto - isto é, ambas possuem quassinóides de esqueleto 1.2 e 1.2.1. (vide Mapa Biossintético) -, passando posteriormente a ca-

minhos divergentes. A tribo Simaroubeae evoluiu com pequenas alterações no esqueleto 1.2.1, perdendo um átomo de carbono na formação do esqueleto 1.2.1.1. e dois carbonos na formação do 1.2.1.1.1. Re-examinando-se o Mapa Biossintético, verifica-se que este caminho evolutivo corresponde ao lado direito superior do mapa correspondente aos quassinóides. A tribo Picrasmeae teve outro rumo evolutivo. A formação de novos esqueletos a partir de 1.2.1 ocorreu pela adição de uma unidade de acetato (esqueleto 1.2.1.2), modificações estereoquímicas e formação de novas ligações (esqueleto 1.2.1.3), clivagem do anel A com perda de um carbono (esqueleto 1.2.1.4), clivagem e rearranjo do anel C com formação de novo anel lactônico (esqueleto 1.2.1.5) e clivagem e rearranjo dos anéis A e B com perda de um carbono (esqueleto 1.2.1.6). No Mapa Biossintético estes esqueletos estão distribuídos na linha vertical.

A tribo Simaroubeae divide-se nas subtribos Manniinae, Simaroubinae, Eurycominae e Harrisoninae. Esta última subtribo é monogenérica, isto é, contém somente o gênero *Harrisonia* que, como já foi visto anteriormente, parece não fazer parte da família Simaroubaceae. Assim sendo, esta tribo (e o seu único gênero) não será incluída nas discussões a seguir. No Gráfico 2, vê-se que a evolução dentro da tribo Simaroubeae se dá pelo aumento do índice de oxidação dos quassinóides no seguinte sentido: Simaroubinae → Manniinae → Eurycominae.

A tribo Picrasmeae é constituída pelas subtribos Casteliinae, Ailanthinae, Picrolemmatinae e Picrasminae. No Gráfico 2, pode-se perceber que as três primeiras subtribos apresentam cor-

relação positiva entre os valores de AEe e AEo, sendo Castelineae menos evoluída do que Ailanthinae e esta menos do que Picrolemmatinae. A subtribo Picrasminae afasta-se da tendência evolutiva apresentada pela sua tribo.

Soulameeae é uma tribo monogenérica (gênero *Soulamea*) não sendo possível, portanto, cogitar-se sobre sua evolução.

Visualiza-se no Gráfico 3, a polarização evolutiva das subtribos Castelineae, Picrasminae e Simaroubinae. Para as outras subtribos (Manniinae, Eurycominae, Picrolemmatinae e Ailanthinae), não foi possível este tipo de visualização, pois todas são monogenéricas.

Na subtribo Castelineae (Gráfico 3), a polarização evolutiva ocorre com aumento concomitante de AEe e AEo, sendo o gênero *Castela* menos evoluído do que o gênero *Holacantha*.

Os gêneros *Picrasma*, *Perriera* e *Brucea* constituem a subtribo Picrasminae. A sua evolução está condicionada pelo aumento de AEo e pode-se perceber (Gráfico 3) uma clara polarização evolutiva de *Picrasma* (menos evoluído) para *Brucea* (mais evoluído). Esta polarização evolutiva é confirmada pela comparação dos quassinóides de *Picrasma* com os de *Brucea*, conforme o Quadro 4.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Justifica-se o uso de quassinóides como marcadores sistemáticos na família Simaroubaceae pela variabilidade estrutural desses metabólitos, pelo seu importante papel em interações ecológicas e por permitirem visualizar polarizações evolutivas dentro de *Taxa* hierarquicamente inferiores.

Os quassinóides só ocorrem em Simaroubaceae, não tendo sido encontrados em outras famílias da ordem Rutales ou de outra ordem qualquer. Não se tinha notícia da ocorrência de limonóides nesta família, até recentemente quando estes foram encontrados no gênero *Harrisonia* (quadro 3). Nos Gráficos 2 e 3, vê-se que os parâmetros de avanço evolutivo deste gênero não se situam dentro da faixa de valores apresentada pelos outros gêneros da família. Os limonóides de *Harrisonia* são tópicos do gênero *spathelia* da subfamília Spathelioideae de Rutaceae. Estes dois gêneros parecem ter grande afinidade {209} pois, além dessa semelhança de seus limonóides, em ambos ocorrem cromonas (Quadro

Características estruturais dos quassinóides

	Gênero <i>Picrostima</i>	Gênero <i>Brucea</i>
Carbono 3	nunca oxigenado	as vezes oxigenado
Carbono 15	nunca oxigenado	sempre oxigenado
Carbono 18	é sempre um grupo metila ou CH ₂ OH	é sempre um grupo carbometoxi
Anel D	δ-lactona ou hemiacetal	sempre δ-lactona
Ponte dioximetilênica entre C-11 e C-12	alguns possuem	não possuem
Ponte oximetilênica	são dois quassinóides; entre C-8 e C-11	sempre entre C-8 e C-13
Esqueleto	1.2 e 1.2.1	1.2.1

Quadro 4: Comparação das características estruturais dos quassinóides de *Picrostima* e *Brucea*.

Conclui-se, pois, que existem duas grandes linhas evolutivas dentro da tribo Picrasmae: a primeira, constituída das subtribos Castelinae, Ailanthinae e Picrolemmatinae (Gráfico 2), e a segunda, constituída pelos gêneros *Picrasma*, *Perriera* e *Brucea* dentro da subtribo Picrasminae (Gráfico 3).

A subtribo Simaroubinae é constituída pelos gêneros *Samadera*, *Simarouba*, *Simaba*, *Odyendyca*, *Quassia* e *Hannoa*. A polarização evolutiva desta subtribo dá-se pelo aumento de AEO, sendo de 0,31 para AEO e 0,15 para AEe, a diferença entre os parâmetros evolutivos dos gêneros *Quassia* (menos evoluído) e *Samadera* (mais evoluído). Contudo, a exceção do gênero *Samadera*, todos os demais gêneros são caracterizados por pequena variação nos valores de AEO. Comparando-se os quassinóides do gênero *Quassia* com os do gênero *Samadera* verifica-se que *Quassia* apresenta os com esqueleto 1.2.1, enquanto que *Samadera*, com 1.2.1, 1.2.1.1 e 1.2.1.1.1 Talvez seja preferível afirmar-se que a evolução de Simaroubinae se dá pelo aumento concomitante de AEe e AEO. Os gêneros *Simaba* e *Simarouba* não se encaixam na linha evolutiva traçada para a subtribo Simaroubinae, parecendo necessários maiores estudos para comprovar-se a sua real posição evolutiva.

No Gráfico 3 verifica-se, ainda, que os gêneros *Picrasma* e *Quassia* se caracterizam por valores baixos de AEe e AEO e que *Brucea*, *Samadera* e *Picrolemma* são os mais evoluídos dentre de Simarouboidae.

O Gráfico 4 apresenta a polarização evolutiva das espécies do gênero *Ailanthus*. Vê-se que a evolução se dá pelo au-

mento de AEO, sendo *A. altissima* a espécie menos evoluída e *A. malabarica*, a mais evoluída. Cria-se aqui um dilema, haja visto que *A. altissima* é a espécie que apresenta quassinóides com altos valores de E dentro desse gênero (esqueletos 1.2.1.3, 1.2.1.5 e 1.2.1.6). O seu valor de AEe torna-se menor porque este índice é calculado por média aritmética e só foi, até agora, isolado um único quassinóide de cada um desses tipos de esqueleto. É possível que maiores estudos sobre estas espécies venham a alterar a sua posição evolutiva.

O gênero *Brucea* (Gráfico 5), assim como *Ailanthus*, tem a sua evolução direcionada pelo aumento de AEO, de *B. sumatrana* (menos evoluída) até *B. antidysenterica* (mais evoluída).

A evolução dos gêneros *Castela*, *Hannoa*, *Perriera*, *Picrasma*, *Quassia*, *Simaba*, *Simarouba* e *Soulamea* (Gráfico 6 a 13, respectivamente) ocorre por aumento concomitante de AEe e AEO. É interessante notar que todos esses gêneros estão contidos na porção inferior do Gráfico 3 (área delimitada), isto é, são eles os gêneros menos evoluídos dentro de Simaroubaceae. Aparentemente, esta observação leva-nos a crer que o avanço evolutivo por aumento concomitante de E e O é uma característica dos gêneros primitivos e por aumento apenas de O é uma característica dos gêneros mais evoluídos desta família. Dentre os gêneros mais evoluídos, somente para *Ailanthus* e *Brucea* esta observação pode ser verificada, já que para *Holacanta*, *Odycondyca*, *Pierrodendron*, *Eurycoma*, *Samadera* e *Picrolemma* somente uma espécie de cada um destes gêneros foi estudada quimicamente.

A espécie *Quassia indica* (Gráfico 10) não acompanha a linha evolutiva das outras espécies deste gênero. Pode-se atribuir duas razões para este fato: a) isolou-se {199} somente um quassinóide desta espécie não sendo possível portanto, afirmar que esta seja a posição evolutiva que representa a espécie; b) a espécie pode ter sido identificada, botanicamente, de forma equívoca.

Em Simarouboideae, a direção evolutiva dos quassinóides corresponde muito mais à primeira divisão morfológica de Engler {214}, ou mesmo às idéias mais recentes de Porter {218}, do que às de Nooteboom-{215}. Mesmo *Pierrodendron*, *Simarouba*, *Odyendyea*, *Quassia* e *Hannoa*, quimicamente mais afins, não devem ser tratados como um único gênero, pois a análise dos seus valores de A_{Ee} e A_{Eo} (Tabela 6) mostra-os diferentes. Aliás, analisando-se mais detalhadamente o tipo estrutural 1.2.1. dos quassinóides (Tabela 6), verifica-se que é comum em *Pierrodendron*, *Simarouba*, *Odyendyea* e *Hannoa* a ligação etérica entre C-30 e C-11, ao passo que em *Quassia* essa ligação ocorre tão somente entre c-30 e c-13, mais uma justificativa para não serem aglutinados a *Quassia* esses gêneros.

No Quadro 3 vê-se que, excluindo-se os quassinóides, muito pouco se estudou sobre a ocorrência de outros metabólitos secundários em Simaroubaceae. É bem provável que o isolamento de maior número destas micromoléculas venha a trazer novas luzes para uma melhor compreensão do avanço evolutivo dos diversos taxa dentro dentro desta família.

Tendo em vista os diversos artigos consultados na literatura, verifica-se que a investigação e isolamento de quassinóides em alguns gêneros se deu de forma bastante tímida, como por exemplo para o gênero *Holacantha* para o qual só existem dois artigos referentes ao isolamento de dois quassinóides da espécie *H. emoryi*. Por esta razão, não é possível afirmar que quassinóides não ocorram em Irvingioideae, Surianoideae, Picramnioideae e Kirkioideae.

Os gêneros *Klainedoxa* (Irvingioideae), *Rigiostachys* (Surianoideae) e *Kirkia* (Kirkioideae) ainda não foram quimicamente estudados.

Outra consequência da ausência de estudos mais completos é a impossibilidade de solucionar, pela química de micromoléculas, a polêmica existente entre os botânicos se as subfamílias Irvingioideae e Surianoideae devem ou não ser elevadas a nível de famílias (vide Cap. 1).

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

A subfamília Simarouboideae tem seu avanço evolutivo marcado por pequeno aumento da oxidação e da especialização dos esqueletos de quassinóides (AEo e AEe), sendo Picrasmeae a sua tribo mais evoluída.

A evolução dentro da Tribo Simaroubeae dá-se pelo aumento do índice de oxidação dos quassinóides, sendo a subtribo Simaroubinae a menos evoluída, seguindo-se Manniinae e Eurycominae.

A Tribo Picrasmae possui duas linhas evolutivas. Numa delas há correlação positiva entre os valores de AEe e AEo. Esta linha é constituída pelas subtribos Castelinae, Ailanthinae e Picrolemmatinae, sendo esta a ordem crescente de evolução. Na outra, o aumento de AEo é mais acentuado do que o de AEe. Esta linha é constituída pelos gêneros *Picrasma*, *Perriera* e *Brucea* (subtribo Picrasminae), em ordem crescente de evolução.

Na subtribo Castelinae, a polarização evolutiva ocorre

com aumento concomitantemente de AEe e AEo, sendo o gênero *Castela* menos evoluído do que o *Holacantha*.

A polarização evolutiva da subtribo Simaroubinae ocorre pelo aumento de AEo e AEe. O gênero *Quassia* é o menos evoluído seguido de *Hannoa*, *Odyendyea* e *Samadera*, sendo este último o mais evoluído. Os gêneros *Simaba* e *Simarouba* não se enquadram nesta linha evolutiva, o que leva a concluir-se que é necessário efetuar-se maior número de estudos de isolamento de quassinóides para estes gêneros.

A família Simaroubaceae (subfamília Simarouboideae) tem como gêneros mais primitivos *Picrasma* e *Quassia* e como mais evoluídos *Brucea*, *Samadera* e *Picrolemma*.

Os gêneros mais primitivos de Simaroubaceae (*Castela*, *Hannoa*, *Perriera*, *Picrasma*, *Quassia*, *Simarouba* e *Soulamea*) evoluíram por intermédio de aumento concomitante dos valores de AEe e AEo. Já os gêneros *Ailanthus* e *Brucea* têm sua evolução marcada pelo aumento dos valores de AEo.

A família Simaroubaceae, apesar de constituída de um pequeno número de espécies, necessita ainda de estudos fitoquímicos mais profundos e mais intensos, tanto no que diz respeito ao isolamento de seus quassinóides, quanto de outros metabólitos secundários, de modo a viabilizar uma compreensão mais acurada das linhas evolutivas dos seus taxa de nível hierárquico inferior. Pode-se dizer, portanto, que esta família vegetal é ainda um campo bastante vasto e rico para estudos Fitoquímicos e Quimiosistemáticos futuros.

CAPÍTULO 8

ANÁLISE DE DADOS ESPECTRAIS DE QUASSINÓIDES

INTRODUÇÃO

Neste capítulo, são analisados e comparados os dados de RMN (^1H , ^{13}C) e de espectrometria de massa disponíveis na literatura até 1984, (inclusive), referentes a todos os quassinóides, tanto os isolados como os seus derivados, com o objetivo de caracterizar os diversos tipos estruturais, para, no futuro, estabelecer um método computadorizado de interpretação que permita a identificação de qualquer padrão estrutural desta classe de metabólitos, de uma forma simples e automática a partir meramente dos valores revelados pelos diferentes métodos espectrais.

Conforme a nomenclatura explicitada na "Biossíntese de quassinóides" (Capítulo 4), os quassinóides foram separados em grupos chamados tipos de que diferem entre si por: estrutura do anel, substituintes e ligação dupla - número e posi-

ção - (Tabela 28). Cada tipo de anel A foi, a seguir, subdividido de acordo com as semelhanças estruturais dos anéis B, C e D. A cada uma destas subdivisões, foi dado o nome de esqueleto-padrão. Assim, por exemplo, os quassinóides que possuem o anel A do tipo I se subdividiram em seis esqueletos-padrão.

Após estabelecimento deste esquema classificatório, foram analisados e discutidos os dados espectrométricos referentes a cada um dos esqueletos-padrão, tendo-se constatado por vezes a necessidade de alterações, ora nos próprios dados (por contarem erros de determinação ou de interpretação), ora na estrutura proposta pelo autor.

Posteriormente, os diversos-esqueletos-padrão de cada tipo de anel A foram analisados comparativamente.

Tabela 28: Caracterização dos tipos de Anel A

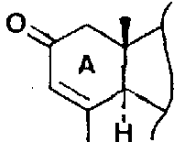
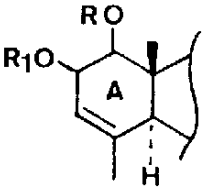
TIPOS DE ANEL A	CARACTERISTICAS	ESTRUTURA
I	Ligação dupla Δ^3 ; Carbonila em C-2	
II	Ligação dupla Δ^3 ; substituintes oxigenados em C-1 e C-2	

Tabela 28: Continuação

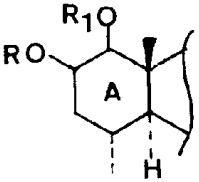
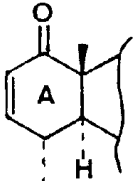
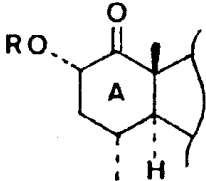
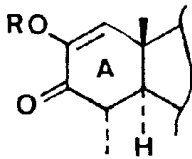
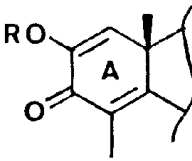
TIPOS DE ANEL A	CARACTERISTICAS	ESTRUTURA
III	Substituintes oxigenados em C-1 e C-2, metila C-29 na posição alfa	
IV	Ligação dupla Δ^2 ; carbonila em C-1; metila C-29 na posição alfa	
V	Carbonila em C-1; substituinte oxigenado alfa em C-2; metila C-29 na posição alfa	
VI	Ligação dupla Δ^1 ; carbonila em C-3; substituinte oxigenado em C-2; metila C-29 na posição alfa	
VII	Ligação dupla Δ^1 e Δ^4 ; carbonila em C-3; substituinte oxigenado em C-2.	

Tabela 28: Continuação

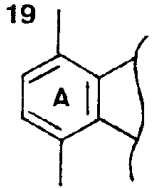
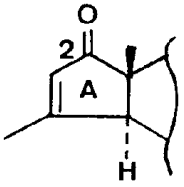
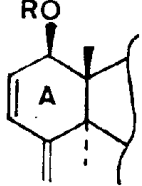
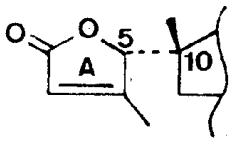
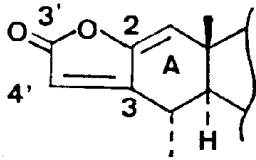
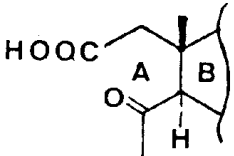
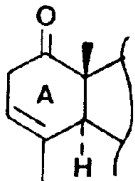
TIPOS DE ANEL A	CARACTERISTICAS	ESTRUTURA
VIII	Anel A aromático; metila C-19 migra de C-10 para C-1	
IX	Ligação dupla Δ^3 ; perda de C-1; carbonila em C-2	
X	Ligação dupla Δ^2 e $\Delta^4(29)$; substituinte oxigenado em C-1 (beta)	
XI	Anel A = γ - lactona α , β - insaturada; unida ao anel B por ligação alfa C-5 - C-10	

Tabela 28: Continuação

TIPOS DE ANEL A	CARACTERÍSTICAS	ESTRUTURA
ANÔMALOS	VIDE TEXTO	
		
		

8.1. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS

8.1.1. Anel A do tipo I: Esqueleto-padrão 1

8.1.1.1. RMN¹H (Tabela 29)

8.1.1.1.1. Faixa de absorção dos prótons (CDCl₃)

-PRÓTON H-1

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-1	C-11	
β-OAc	=O	5,13 - 5,23

- PRÓTON H-3

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	6,02 - 6,07

- PRÓTON H-7

SUBSTITUINTE			FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-6	C-15	C-30	
H	x	OAc	4,75 - 5,01
	OAc		
	Y		
	Z		
	Z ₁		
Z ₄	H	OAc	4,80
H	H	OAc	4,60 - 4,62
H	H	H	4,43

- PRÓTON H-9

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	3,25 - 3,47

- PRÓTON H-12

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-12	(ppm)
α -OA	4,92 - 5,02
β -OAc	4,62

- PRÓTON H-15

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-12	(ppm)
X	6,00 - 6,15
OAc	
Y	
Z	
Z ₁	5,47

- PRÓTONS H-18

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,02 - 1,22

- PRÓTONS H-19

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,25 - 1,45

- PRÓTONS H-29

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,93 - 2,00

- PRÓTON H-30a

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	3,85 - 4,03

- PRÓTON H-30b

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-12	C-30	
α -OAc	OAc	4,63 - 4,72
α -OAc	H	1,18
β -OAc	OAc	4,23

Desconsiderando-se os valores usuais, aplicáveis à interpretação da estrutura de qualquer substância, são ressaltados a seguir apenas variações de valores que caracterizam determinadas peculiaridades de alguns quassinóides.

8.1.1.1.2. Absorção do próton H-1

As estruturas que possuem grupo OMe em C-1 e OH em C-11 (quassinóides II, e V) ou que possuem grupo OH em C-1 e OMe em C-11 (XIII, XIV e XV) apresentam valores de δ (delta)

para H-1 entre 3,62 e 3,65 ppm (Tabela 29).

O valor aberrante encontrado para H-1 ($\delta = 3,75$ ppm) no quassinóide VI não parece justificável, já que não há mudanças estruturais compatíveis. A presença de β -OH em C-12 não pode ser responsável por este deslocamento paramagnético, já que não é observado no quassinóide XV que também possui esta feição estrutural. Poder-se-ia aventar, como possibilidade, ter sido trocado este valor ($\delta = 3,75$ ppm) como o que foi atribuído para próton H-30a; no entanto, ao comparar-se o valor de H-30a do quassinóide VI com o dos outros quassinóides, constata-se que este está em desacordo com tal possibilidade, uma vez que analisando-se os quassinóides XIII e XV verifica-se que H-30a não sofre deslocamento quando R_3 passa de α -OH para β -OH.

A absorção de H-1 no quassinóide VII ($\delta = 3,85$ ppm) também aparece fora da faixa de maior frequência. Parece improvável que a presença de OH em C-15 possa justificar o deslocamento paramagnético de 0,22 ppm, deduzido da comparação de V com VII.

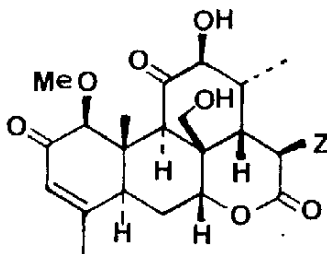
8.1.1.1.3. Absorção do próton H-5

O grupo Z_4 sustentado pelo C-6 confere a este próton um efeito de desproteção de 0,29 ppm, fato comprovado mediante a comparação dos quassinóides CXIII e CIX, onde se constata deslocamento químicos para H-5 de 3,38 e 3,09 ppm, respectivamente.

8.1.1.1.4. Absorção do próton H-9

Os valores dos deslocamentos químicos de H-9 estão entre 2,56 e 2,77 ppm.

Para o quassinóide VI, no entanto, foi consignado o valor espectral de 3,08 ppm para H-9; a estrutura proposta pelo autor não se coaduna com este valor, que seria mais compatível com a presença de grupo carbonila no C-11, cf. desenho que se segue:



8.1.1.1.5. Absorção do próton H-12

A presença de grupo OH (α ou β) em C-12 faz com que H-12 tenha valores de absorção entre 3,50 e 3,58 ppm.

No quassinóide CXII, o deslocamento químico de 2,56 ppm (dubleto; $J = 4$ Hz), atribuído pelo autor para o próton H-12, não se coaduna com a estrutura proposta, uma vez que esse quassinóide é bastante semelhante ao CX onde H-12 tem $\delta = 3,56$ ppm, parecendo então mais provável que aquele valor ($\delta = 2,56$ ppm) corresponda no quassinóide CXII ao próton H-13 e não ao H-12.

A Tabela 29a assinala os dados de RMN¹H para os derivados acetilados dos quassinóides de esqueleto-padrão 1.

8.1.1.1.6. Faixas de absorção dos prótons dos derivados acetilados (CDCl₃)

- PRÓTON H-1

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-1	C-11	
OH	OH	4,06 - 4,18
OMe	OH	3,62 - 3,65
OH	OMe	
OAc	OH	5,38

- PRÓTON H-3

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-1	C-11	
OH	OH	6,06 - 6,17
OMe	OH	6,02 - 6,03
OH	OMe	

- PRÓTON H-5

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-6	
H	3,09
Z ₄	3,38

- PRÓTON H-6

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	
C-6		H-6ax.	H-6eq.
H		2,05	2,28
Y		5,49 - 5,56	-
Z ₄			

- PRÓTON H-7

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	
C-12	C-15		
OH (α ou β)	H	4,45 - 4,54	
α-OAc			
OH (α ou β)	Z ₂	4,56 - 4,76	
	Z		
	Z ₁		
	OH		
	Z ₃		
	Y		
=O	H		

- PRÓTON H-9

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	2,56 - 2,77

- PRÓTON H-12

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-12	
OH (α ou β)	3,50 - 3,58
α-OAc	5,07

- PRÓTON H-15

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-15	
OH	4,70 - 4,71
Z	5,54 - 5,72
Z ₃	
OAc	
Z ₂	
Y	
Z ₁	5,17

- PRÓTON H-30a .

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-12	
α -OAc	3,63 - 3,78
OH (α ou β)	
=O	3,99

- PRÓTON H-30

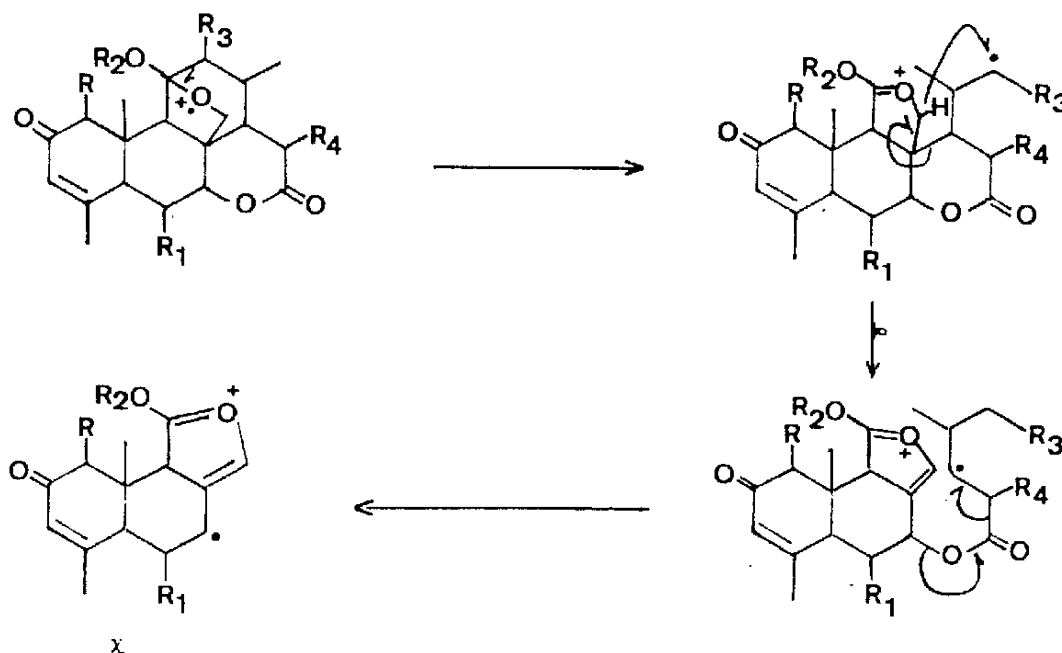
SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-12	
α -OAc	3,95 - 4,17
OH (α ou β)	
=O	4,29

8.1.1.2. Espectrometria de massa (Tabela 30)

A utilização de espectrometria de massa no estudo da quassinóides contribui, como ferramenta auxiliar, para a elucidação dos diferentes esqueletos, fornecendo peso molecular e auxiliando na determinação dos substituintes ligados à estrutura geral.

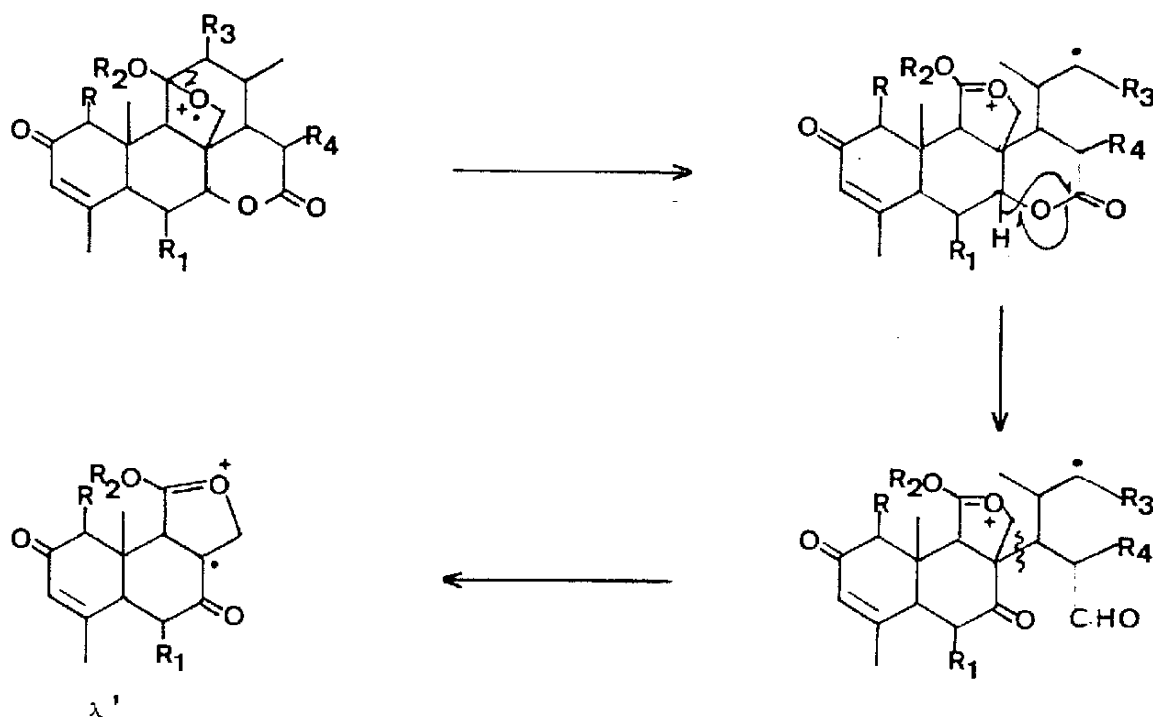
De um modo geral, os quassinóides apresentam quatro tipos de fragmentos iônicos característicos: x , x' , y e y' . O fragmento iônico x resulta da ruptura das ligações C-11 - C-12, C-8 - C-14 e C-7-O. A racionalização mecânica das reações envolvidas na formação deste fragmento está representada no Esquema 21 {49}.

Esquema 21: Racionalização mecânica que conduz à formação do cátion-radicalar x em quassinóides {49}.



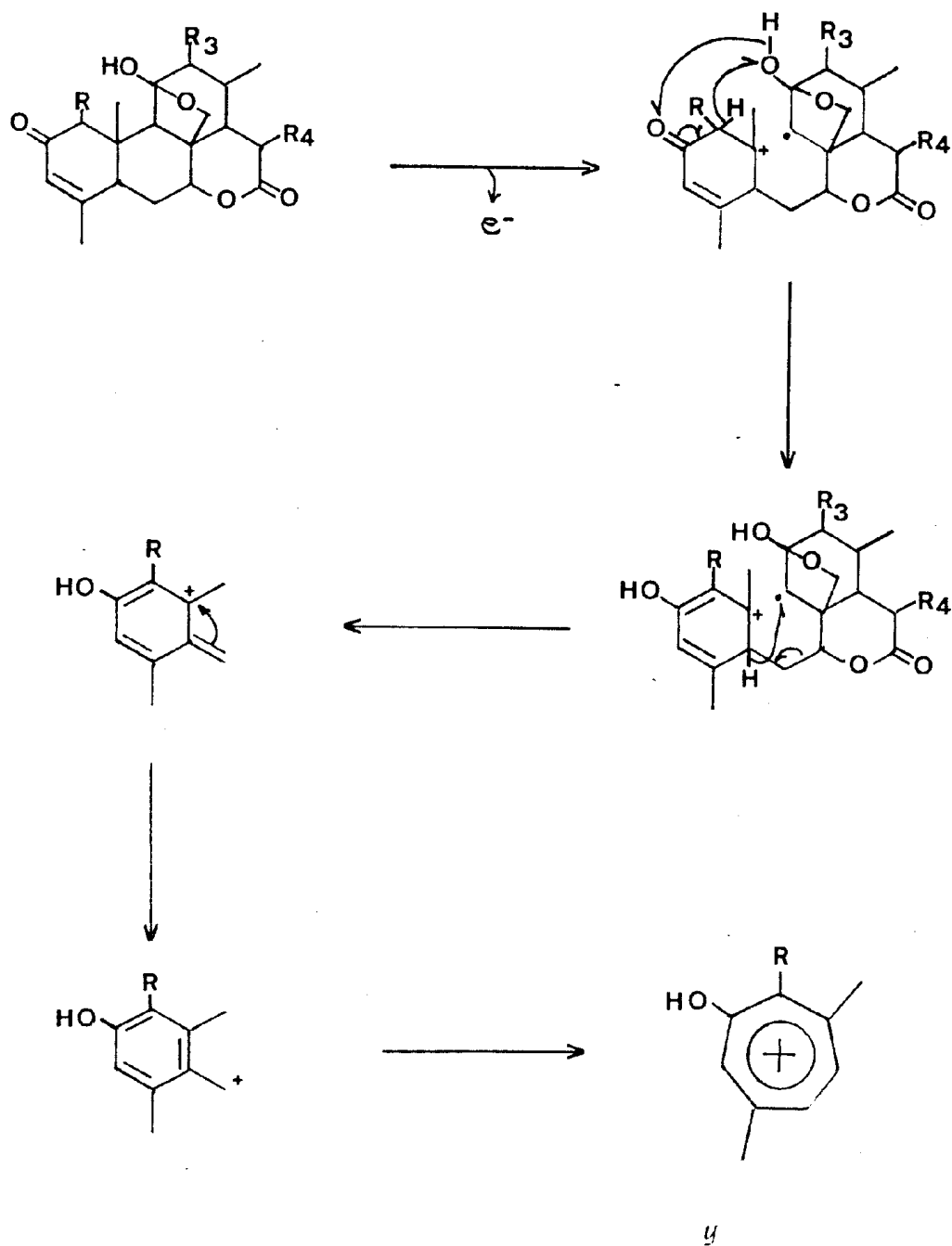
Na formação íon x' , a fragmentação difere da anterior apenas na ruptura de uma das ligações: ao invés da ruptura verificada em C-7-O, ela se dá em C-16-O, e por rearranjo de hidrogênio. O mecanismo desta fragmentação está representada no Esquema 22.

Esquema 22: Racionalização mecanística de formação do cátion-radicalar x' em quassinóides {49}.

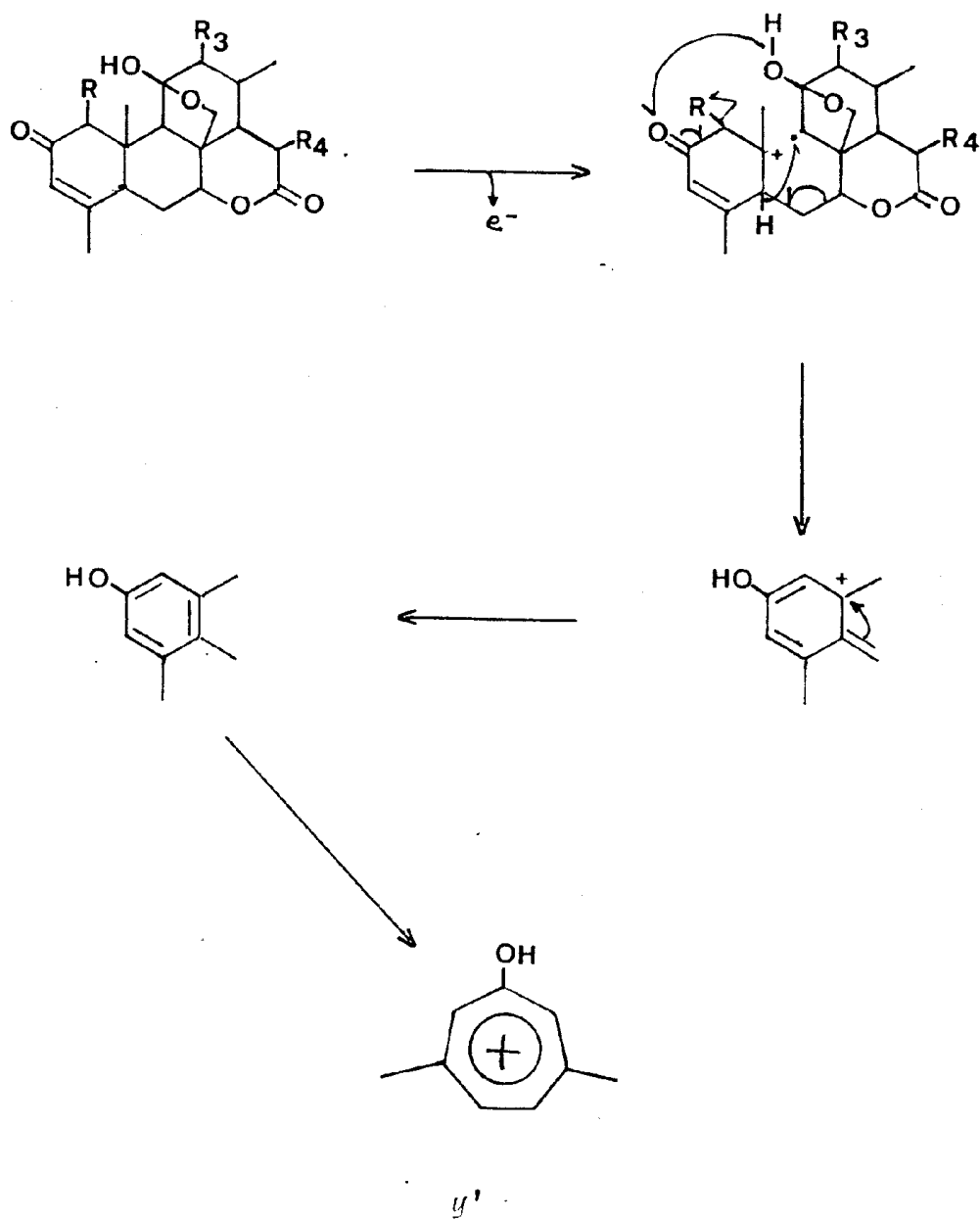


Os fragmentos iônicos y e y' formam-se a partir da ruptura das ligações C-6-C-7 e C-9-C-10 (Esquemas 23 e 24).

Esquema 23: Formação do fragmento iônico γ , oriundo de quassi-nóides quando submetidos à espectrometria de massa [49].



Esquema 24: Formação do fragmento iônico y' , oriundo de quas-sinôides quando submetidos à espectrometria de massa [49].



Segundo Fourrey *et al.* {49}, a presença ou ausência dos íons x , x' , y e y' , bem como as modificações nas suas intensidades relativas, depende da ocorrência e tipo de substituintes ligados à estrutura geral dos quassinóides:

1) a presença de carbonila em C-12, a ligação dupla entre os carbonos 12 e 13 ($\Delta^{12(13)}$) e a ausência de função hemiacetal em C-11 dificultam a formação dos fragmentos x e x' ; já a presença de função epóxido nos carbonos 12 e 13 não oferece dificuldades significativas no comportamento reacional para a formação destes íons;

2) o aumento do grau de oxidação do anel A dificulta as reações que fornecem os fragmentos y e y' , chegando mesmo a não ocorrer a formação em alguns casos;

3) a intensidade do pico correspondente ao íon y apresenta-se com maior abundância relativa do que a do íon y' ; entretanto, as substâncias sem ponte oximetilência no carbono 11 comportam-se de forma diferente, por apresentarem intensidade relativa maior no pico do íon y' ;

4) o tipo de substituinte sustentado pelo carbono 11 influi na fragmentação da qual resultam y e y' ; a presença de carbonila ou metoxila em C-11 fica evidenciada pela ausência dessas fragmentações, o que não ocorre quando C-11 sustenta um grupo hidroxila.

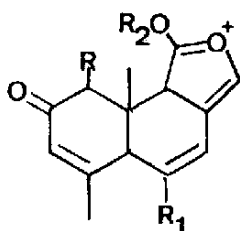
Os resultados da análise dos dados da Tabela 30 são coerentes com as deduções de Fourrey *et al.* {49}:

a) o quassinóide II, que contém carbonila em C-12, não revelou picos correspondentes aos íons x e y' ; e

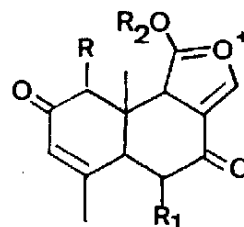
b) o grupo metoxila ligado ao C-11 do quassinóide XIII parece ter impedido as reações que conduzem aos fragmentos y e y' .

Obviamente, estas deduções devem ser considerada com o devido cuidado, pois os autores mencionados {45,49} podem não ter levado em conta todas as informações nos espectros de massa.

A Tabela 30 assinala o fato de vários quassinóides (V, IX, X, XI, XII, LXX, CX e CXIII) apresentarem o fragmento iônico $x - H$. e o fragmento iônico $x' - H$, ambos abaixo representados.

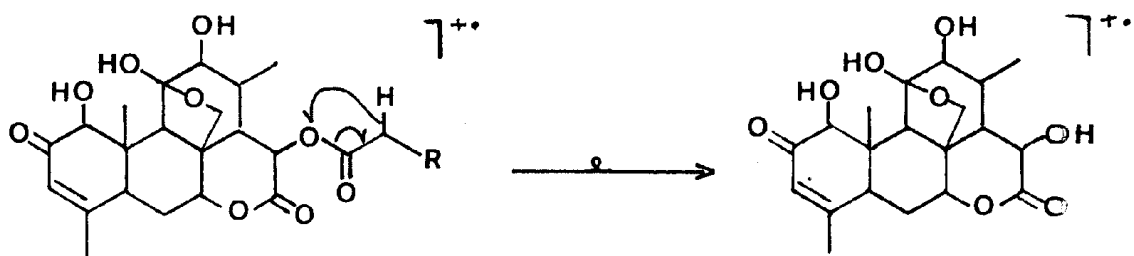


$x-H^+$



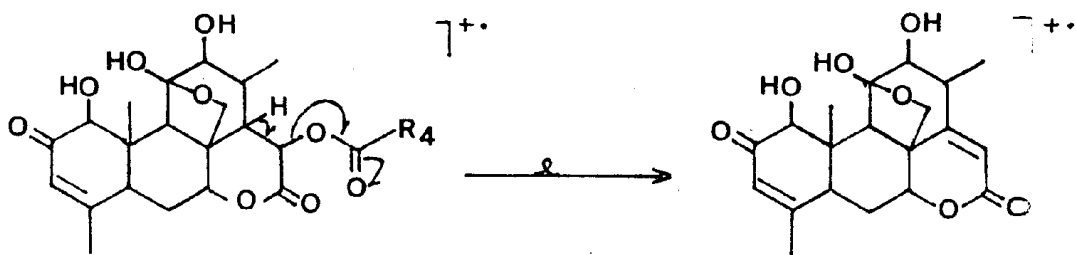
$x'-H^+$

O pico m/z 394 (VIII, XI, LXX, CVIII e CIX) é resultado de rearranjo 1,4 de hidrogênio no substituinte do carbono 15.

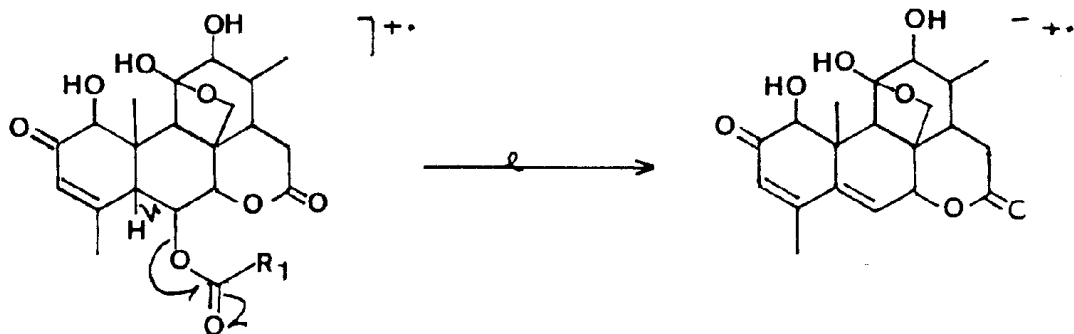


m/z 394

Os quassinóides VIII, XI e CXIII apresentam em seus espectros de massa o pico m/z 376, que resulta de rearranjo de McLafferty no substituinte do C-15 ou do C-6, conforme o caso.

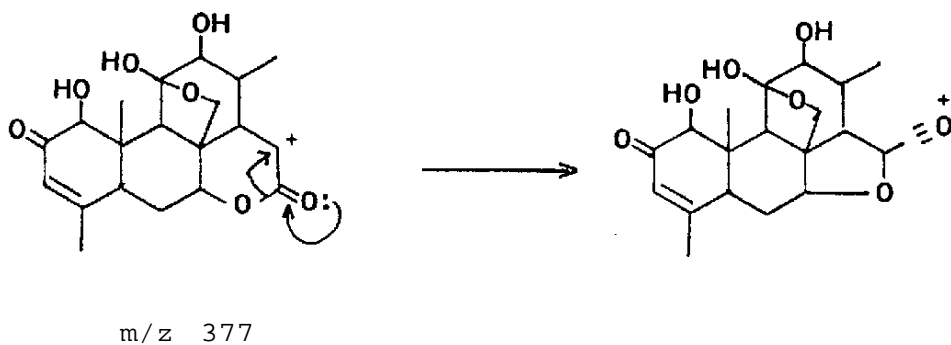


m/z 376



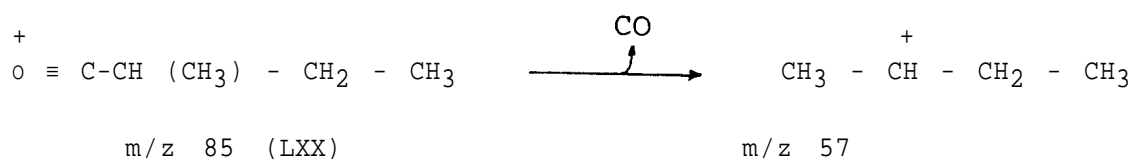
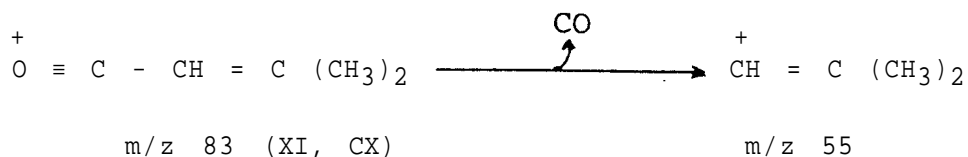
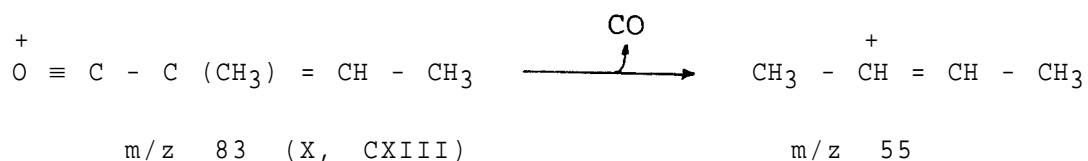
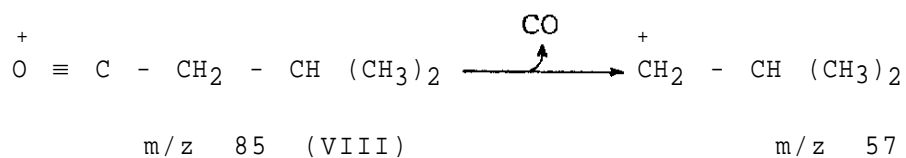
m/z 376

Os quassinóides XII e LXX apresentaram o pico de m/z 377, que pode ser atribuído ao fragmento formado pela expulsão do substituinte sustentado por C-15, após ruptura homolítica.



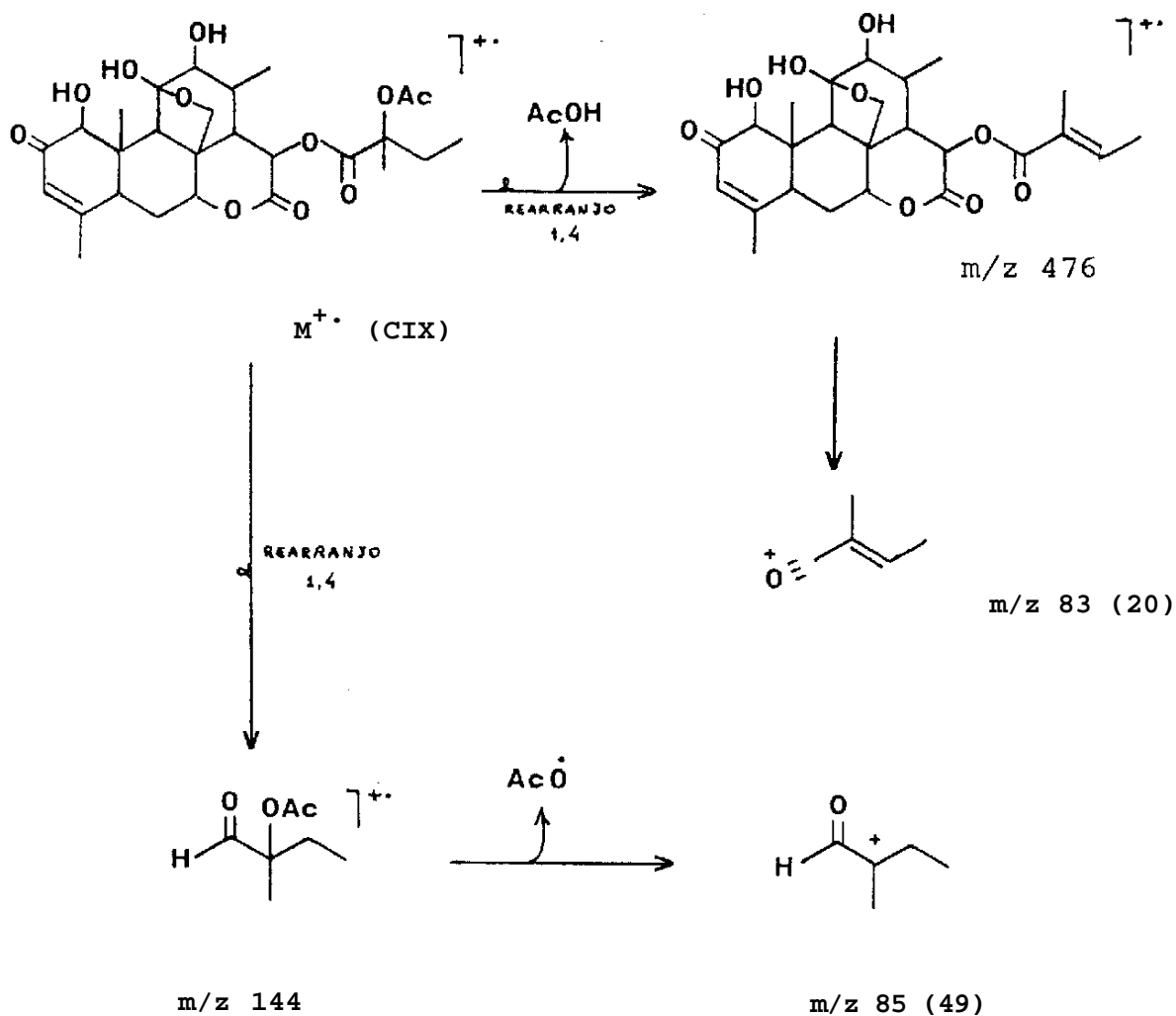
A presença, em C-15, de um substituinte que contenha grupo carboxila (X, Y, Z, Z₂, Z₃ e Z₄) é indicada pelos picos característicos em m/z 85 e m/z 83, sendo que nos quassinóides X e CXIII o pico em m/z 83 aparece como pico base (Esquema 25). Estes fragmentos podem eliminar CO para fornecer os picos em m/z 55 e m/z 57 (Esquema 25).

Esquema 25: Fragmentos característicos de substituintes carboxilados sustentados por quassinóides (entre parênteses estão indicados os quassinóides que fornecem estes fragmentos).



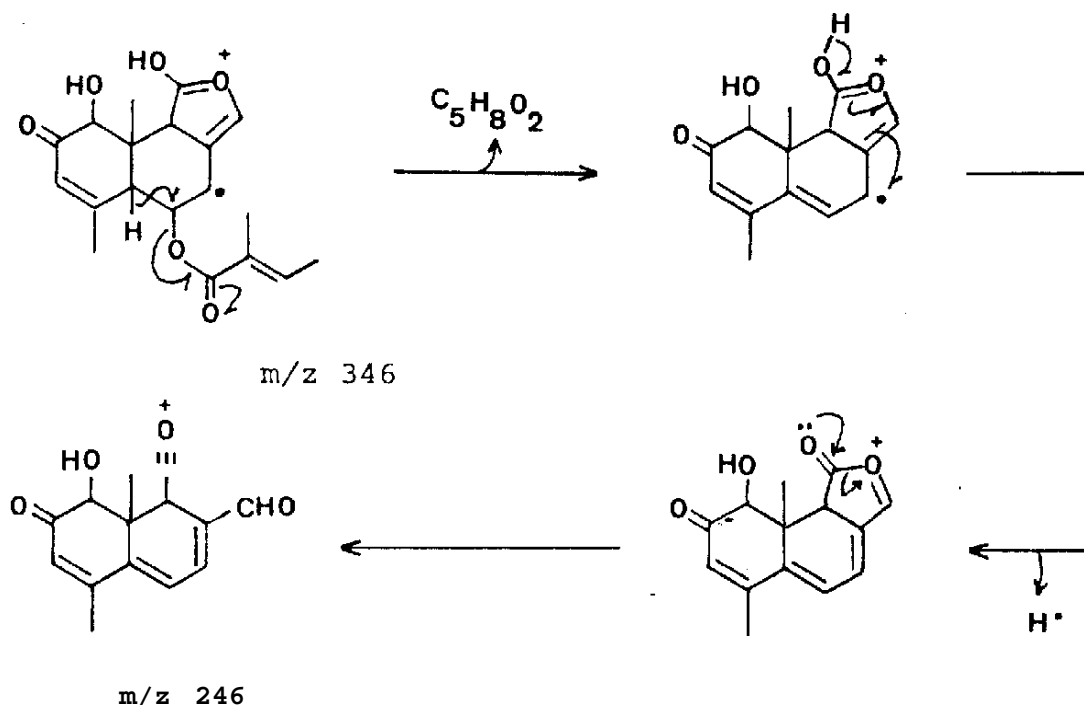
Os fragmentos iônicos m/z 85 e m/z 83 do quassinóide CIX têm origem diferente dos acima mencionados. A racionalização mecânica de sua formação é dada pelo Esquema 26.

Esquema 26: Formação dos fragmentos iônicos m/z 85 e m/z 83 do quassinóide CIX.



Os quassinóides X e CXIII apresentam o pico em m/z 245, apesar de ele não constar na Tabela 30, de intensidade relativa de 99% e 22%, respectivamente. Este pico foi atribuído ao fragmento oriundo do íon x (m/z 346), formado em decorrência de rearranjo de McLafferty e posterior perda de hidrogênio radicalar (Esquema 27).

Esquema 27: Formação do fragmento iônico m/z 246 dos quassinóides X e CXIII.



Constata-se, assim, que a análise de dados fornecidos por espectrometria de massa pode contribuir significativamente para a elucidação estrutural de quassinóides.

A Tabela 30a assinala os fragmentos iônicos apresentados por derivados acetilados dos quassinóides pertencentes ao esqueleto-padrão 1.

O Esquema 28 sintetiza a racionalização mecanística das reações envolvidas na formação destes fragmentos iônicos. Nota-se a ausência dos fragmentos iônicos x , x' , y e y' , que se deve a não haver: a) ponte oximetilênica entre os carbonos 11 e 8; e b) hidroxila no C-11 (Fourrey et al. {49}).

8.1.1.3. RMN¹³C (Tabela 31)

Três dos quassinóides pertencentes a este esqueleto-padrão 1 (IX, CVIII e CIX) são comentados aqui, porque apenas para eles foram encontrados dados referentes a este método. A única diferença estrutural entre eles é o tipo de substituinte ligado a C-15 (Tabela 31). Em assim sendo, esperava-se que os carbonos 14, 15 e 16 apresentassem algum tipo de deslocamento nos seus valores de absorção, de modo a possibilitar a identificação do tipo de substituinte em C-15. Contudo, isto não foi constatado, demonstrando que com relação a RMN¹³C os três substituintes (Z, Z₁ e glicose) atuam de modo bastante semelhante sobre os carbonos 14, 15 e 16, apesar da utilização de diferentes solventes para cada quassinóide.

Na Tabela 31a encontram-se assinalados os dados de RMN¹³C dos derivados acetilados de quassinóides pertencentes ao esqueleto-padrão 1.

Estes dois derivados (XLIX e L) podem distinguir-se entre si pela presença, no XLIX, de Z₁ em C-15 (única diferença entre os dois derivados), a qual causa deslocamento nos valores de absorção dos carbonos 15 (efeito α), 14 (efeito β) e 13 (efeito γ).

O derivado XLIX (R = Z₁) apresenta deslocamento de 70,1 ppm para C-15, 34,1 ppm para C-14 e 30,4 ppm para C-13.

O valor de absorção atribuído ao C-14 no derivado L parece não ter sido assinalado corretamente, já que era esperado um menor deslocamento químico para o C-14 do derivado XLIX

(34,1 ppm) devido à ausência de substituinte oxigenado no C-15 (L; R = H), o qual exerce efeito desprotetor.

Polonsky *et al.* {105} ressaltaram que o derivado L (triacetato de chaparrinona) foi analisado somente com base no espectro desacoplado dos prótons. Esta ressalva conduziu à possibilidade de troca dos deslocamentos químicos dos carbonos 14 e 15, sendo lícito admitir que o deslocamento químico do C-14 seja de 27,8 ppm e o do C-15, de 34,8 ppm.

8.1.2. Anel A do tipo I: Esqueleto padrão 2

8.1.2.1. RMN¹H (Tabela 32)

8.1.2.1.1. Faixas de absorção dos prótons (CDCl₃)

- PRÓTON H-1

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-1	C-11	
OH	OH	4,17 - 4,26
OAc	OH	5,40 - 5,45
H	OH	2,53

- PRÓTON H-3

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-6		
H		6,05 - 6,11
α-OAc		6,30

- PRÓTON H-5

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-6	(ppm)
H	2,90 e 2,91
α - OAc	2,35

- PRÓTON H-6

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	
C-6	H-6 ax.	H-6 eq.
H	1,78 e 1,86	2,40 - 2,41
α - OAc	-	5,60

- PRÓTON H-7

SUBSTITUINTE			FAIXA DE ABSORÇÃO
C-12	C-14	C-15	(ppm)
OH ou OAc	H	Z ₂	4,65 - 4,80
		OAc	
		Z ₃	
		Z ₁	
OH ou OAc	OH	OH	4,95 - 5,21
		OAc	
		H	

- PRÓTON H-9

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-6		
H		2,33 - 2,61
α - OAc		2,78

- PRÓTON H-11

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-12		
β -OH		3,80
α -OH		4,58 - 4,86
α -OAc		

- PRÓTON H-12

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-12	C-13	
OH (α ou β)	Me	3,74 - 3,82
α - OAc	Me	5,28
	COOMe	
α - OH	COOMe	4,12

- PRÓTON H-15

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-14	C-15	
H	OAc	5,15
OH	OH	5,26
OH	OAc	6,12 - 6,48
	Z ₁	
	Z ₂	
	Z ₃	

- PRÓTON H-18

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,40 - 1,55

- PRÓTON H-19

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,04 - 1,43

- PRÓTON H-29

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,78 - 1,97

PRÓTONS H-30

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	
	H-30a	H-30b
	3,57 - 4,08	4,05 - 4,81

8.1.2.1.2. Absorção do próton H-1

O deslocamento químico (5,26 ppm) atribuído ao próton H-1 no quassinóide XIX {125} não foi correlacionado de modo correto, já que na análise anterior - referente a quassinóides de esqueleto-padrão 1 (Tabela 29) que contêm grupos hidroxila nos carbonos 1 e 11 - viu-se que este próton H-1 absorve entre 4,07 e 4,18 ppm; o quassinóides XVII, XVIII e CXVIII também comprovam esta afirmativa (Tabela 32). Conseqüentemente, aquele deslocamento químico (5,26 ppm) deve corresponder ao H-15.

Admitindo-se correta essa interpretação para os dados, os quassinóides de esqueleto-padrão 2, cujos C-1 e C-11 sustentam grupos hidroxila (XVII e XIX), apresentam absorção entre 4,17 e 4,26 ppm para o H-1.

8.1.2.1.3. Absorção do próton H-7

A análise dos quassinóides de esqueleto-padrão 1 mostra que aqueles que contêm grupo hidroxila (α ou β) ligado ao

C-12 e éster no C-15 ou no C-6 apresentam absorção para H-7 na faixa entre 4,56 e 4,72 ppm.

A Tabela 32 aponta deslocamento químicos entre 4,65 e 4,80 ppm para quassinóides de esqueleto-padrão 2 que possuem grupos hidroxila ou acetoxila no C-12 e éster no C-15 (XVII, XVIII, CXVI, CXVIII).

Nos quassinóides XIX, XX e CXVII o H-7 absorve entre 4,95 e 5,21 ppm. Este maior deslocamento químico pode ser justificado pela interação deste próton com a hidroxila β do carbono 14.

8.1.2.1.4. Absorção do próton H-9

No quassinóide XVII, a atribuição do deslocamento químico (3,80 ppm) ao próton H-9 não se coaduna com a situação estrutural apresentada para a molécula. Parece então provável que esse deslocamento representa o próton H-11 e não o H-9, já que H-11 está ligado a um carbono que sustenta um grupo hidroxila. Assim, o deslocamento químico de H-9 deve ser de 2,61 ppm.

O quassinóide XIX apresenta o próton H-9 com valor de absorção de 2,33 ppm, representado por um duplo dubleto ($J = 5$ Hz e $J = 2$ Hz). Este desdobramento adicional ($J = 2$ Hz) não é de ocorrência comum quando C-1 sustenta somente um hidrogênio, já que na maioria dos casos H-9 aparece como dubleto, como no caso do quassinóide XVIII ($\delta = 2,38$ ppm; dubleto; $J = 5$ Hz). A constante de acoplamento de 5 Hz demonstra a in-

teração vicinal axial-equatorial entre os prótons H-9 e H-11. A constante de acoplamento de 2 Hz pode ser atribuída à interação em W entre H-9 e H-30a {3,87 ppm (dd, J = 8 Hz e 2 Hz)}.

Este próton H-9 apresenta-se mais protegido nos quassinóide de esqueleto-padrão 2 do que nos de esqueleto-padrão 1 (com ponto oximetilênica entre C-11 e C-8), devido à maior distância entre H-9 e o átomo de oxigênio da ponte (entre C-13 e C-8) do esqueleto-padrão 2.

8.1.2.1.5. Absorção do próton H-11

O valor de absorção do próton H-11, no quassinóide XVII, está trocado pelo valor do próton H-9, como discutido no "item" anterior (8.1.2.1.4.). Em consequência, o deslocamento do 3,80 ppm deve corresponder a H-11 (Tabela 32).

O valor da absorção atribuído a este próton (5,30 ppm), no quassinóide XXXII {48} mostra-se incompatível com a estrutura proposta, uma vez que este quassinóide é o único da Tabela 32 que possui β -OAc no C-12, e este grupo não influencia na absorção de H-11, que é α .

8.1.2.1.6. Absorção do próton H-12

Os quassinóides de esqueleto-padrão 1 que possuem ponte oximetilênica entre C-11 e C-8 e grupo hidroxila (α ou β), ligada a C-12 (Tabela 29), apresentam o valor de absorção deste próton H-12 entre 3,50 e 3,58 ppm.

Já os quassinóides pertencentes a este esqueleto-padrão 2 (Tabela 32) que possuem grupo hidroxila (α ou β) sustentado pelo C-12 e grupo metila a ligado ao C-13 (XVII, XIX e CXVIII) revelam deslocamento químico do próton H-12 entre 3,74 e 3,82 ppm.

O valor de absorção (5,60 ppm) atribuído a este próton H-12 no quassinóide XXXII e a estrutura proposta {48} são incompatíveis, uma vez que comparando-se o XXXII com o CXVI (Tabela 32) vê-se que este último possui um grupo carbometoxi em C-13 e tem H-12 com deslocamento químico de 5,28 ppm, ao passo que o XXXII não tem este grupo em C-13 e está apresentando para H-12 um deslocamento maior, de 5,60 ppm.

8. 1.2.1.7. Absorção do próton H-14

O grupo Z_1 sustentado pelo C-15, no quassinóide CXVIII, atua sobre o próton H-14, protegendo-o (2,34 ppm). Verifica-se este fato quando este quassinóide é comparado com o XVIII, que possui um grupo acetoxila ligado ao C-15 e tem H-14 com valor de absorção de 3,03 ppm.

O valor de absorção de 4,95 ppm, atribuído ao próton H-14 no quassinóide XXXII {48} não é justificável com base na estrutura proposta pelos autores, uma vez que o quassinóide XVIII, de mesmo substituinte em C-15 (OAc) tem este próton com valor de absorção de 3,03 ppm, não havendo nenhum outro substituinte que justifique a diferença.

8.1.2.1.8. Absorção do próton H-15

O quassinóide XVI, que possui um hidrogênio axial ligado ao C-14 e grupo acetoxila no C-15, apresenta valor de absorção (5,15 ppm) incompatível com a estrutura proposta, pois no quassinóide XVIII, de mesmo tipo de substituinte na vizinhança do H-15, este próton tem 6,30 ppm para o valor de absorção.

O deslocamento químico atribuído ao próton H-15, no quassinóide XIX {125}, está trocado pelo do H-1, como já mencionado no "item" 8.1.2.1.2.

Os quassinóides que possuem Z_1 , Z_2 , Z_3 ou OAc ligados ao C-15 e que, além disso, tem o C-14 sem substituinte (XVII, XVIII, CXVI e CXVIII) têm H-15 com valor de absorção entre 6,12 e 6,48 ppm, demonstrando deste modo que o valor de 5,60 ppm, atribuído ao H-15 do quassinóide XXXII {48}, não é compatível com a estrutura proposta.

8.1.2.1.9. Absorção dos prótons H-18

Os valores de deslocamento químico destes prótons (1,40 e 1,55 ppm) demonstram maior desproteção do que os observados nos quassinóides de esqueleto-padrão 1, demonstrando a influência da ponte oximetilênica entre C-13 e C-8.

O deslocamento químico (1,15 ppm) atribuído a estes prótons no quassinóide CXVII {115} não se coaduna com o valor esperado para estrutura proposta.

8.1.2.1.10. Absorção dos prótons H-19

Estes prótons apresentam deslocamento químico entre 1,04 e 1,43 ppm.

A atribuição dos deslocamentos químicos dos prótons H-19 e H-18 nos quassinóides XIX e XX {125} não foi feita de modo correto, como se vê pela Tabela 32, uma vez que nenhum desses dois quassinóides apresenta modificações estruturais que justifiquem maior desproteção desses prótons H-19 em relação aos prótons H-18.

8.1.2.1.11. Absorção dos prótons H-30

O próton H-30a absorve entre 3,57 e 4,08 ppm e o H-33b, entre 4,05 e 4,81 ppm, pois passam a sentir o efeito desprotector da hidroxila beta do carbono 11, fato este que não ocorre com os quassinóides de esqueleto-padrão 1 (Tabela 29). Estes valores repetem-se na análise dos dados de RMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 3 (Tabela 35).

8.1.2.2. Espectrometria de massa (Tabela 33)

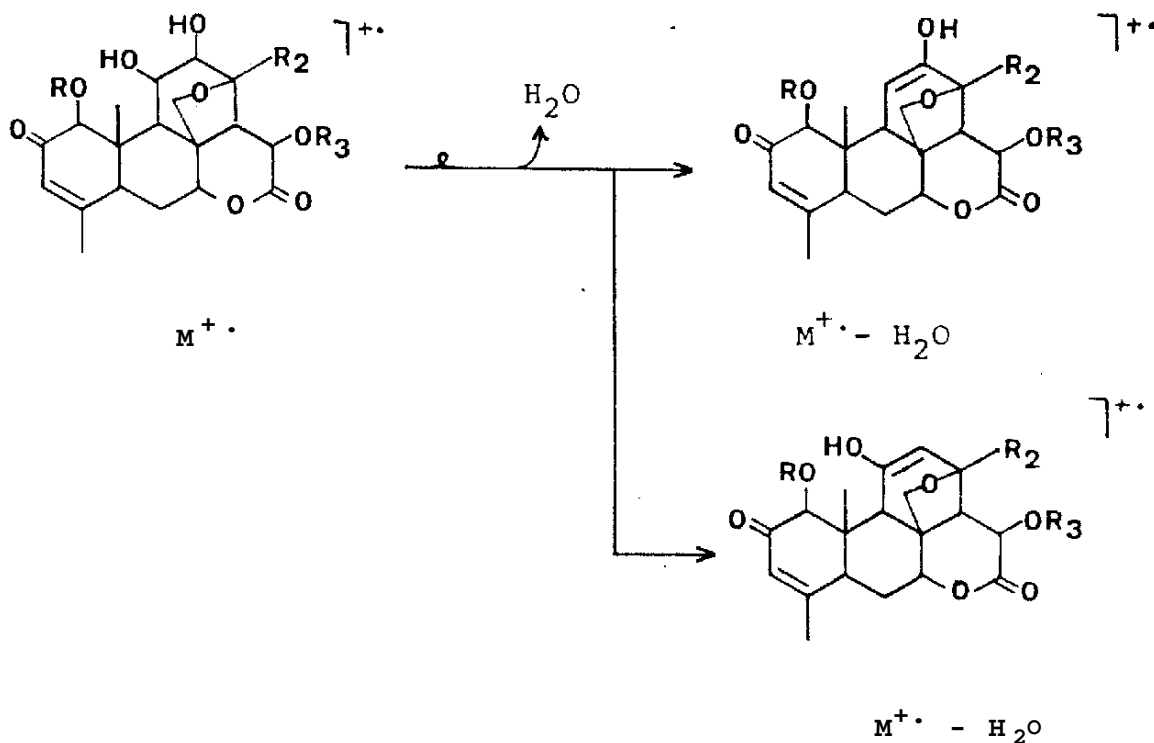
Os quassinóides de esqueleto-padrão 2 não revelam as reações de fragmentação que fornecem os fragmentos x e x' (Tabela 33) observados nos quassinóides de esqueleto-padrão 1 (Tabela 30). Deve-se isto à presença de ponte oximetilênica en-

tre os carbonos 8 e 13, e não entre os carbonos 8 e 11.

Assim, a presença ou ausência desses fragmentos iônicos x e x' contribui significativamente na elucidação estrutural de quassinóides.

Neste grupo de quassinóides, a formação do fragmento iônico $M^{+\cdot} - H_2O$ decorre de perda de molécula de água, de dois modos possíveis, ambos decorrentes de rearranjo de hidrogênio: a) entre a hidroxila de C-11 e o hidrogênio de C-12; ou b) entre a hidroxila de C-12 e o hidrogênio de C-11.

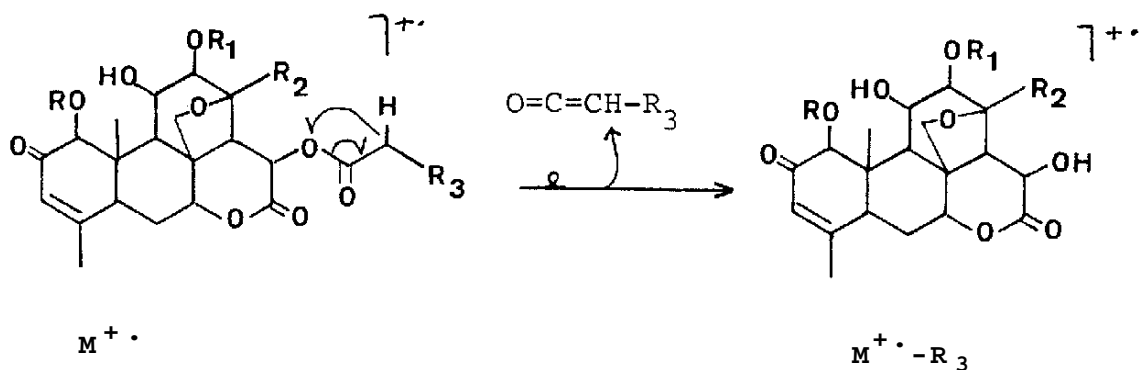
Esquema 29: Formação do fragmento iônico $M^{+\cdot} - H_2O$ no espectro de massa dos quassinóides de esqueleto-padrão 2.



Um rearranjo 1,4 de hidrogênio é o responsável pela formação do fragmento iônico $M^{+\cdot} - R_3$ (Esquema 30), fragmentação esta observada nos quatro quassinóides XVI, XVII, XVIII e

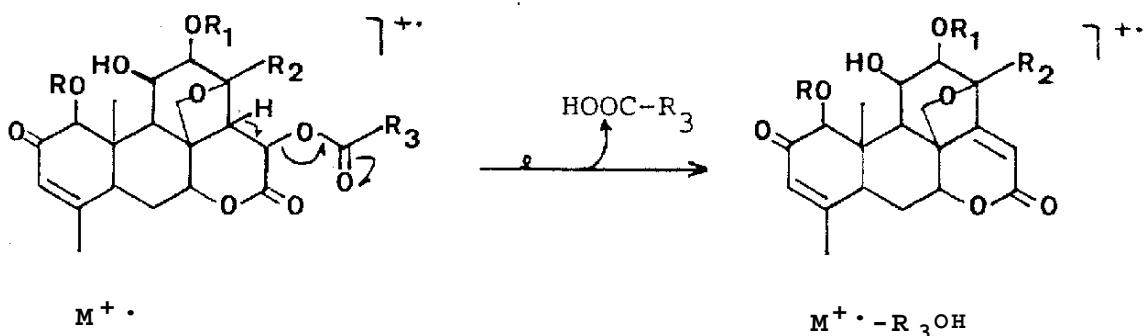
CXXII (Tabela 33), devido à presença de éster ligado a C-15.

Esquema 30: Formação do fragmento iônico $M^{+\cdot}-R_3$ no espectro de massa de quassinóides de esqueleto-padrão 2.



Os picos no espectro de massa de quassinóides de esqueleto-padrão correspondentes ao fragmento iônico $M^{+\cdot}-R_3OH$ são formados por eliminação de uma molécula de R_3OH . Este fragmento é produzido por rearranjo de McLafferty no grupo éster sustentado por C-15 (Esquema 31).

Esquema 31: Formação do fragmento iônico $M^{+\cdot}-R_3OH$ no espectro de massa de quassinóides de esqueleto-padrão 2.



Os picos em m/z 358 e 402, observados no espectro de massa dos quassinóides XVIII e CXVIII, podem ser justificados mediante reações consecutivas de eliminação de moléculas de água (Esquema 29) e R_3OH (Esquema 31). A eliminação de R_3OH mediante rearranjo de McLafferty (Esquema 31), seguido de perda de molécula de H_2O , conduz aos mesmos fragmentos.

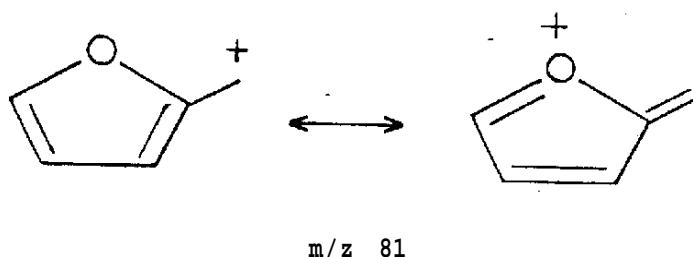
Os picos em m/z 346, 314 e 297, no quassinóide XVIII, são o resultado da eliminação sucessiva de moléculas de CO e CH_3OH e do radical OH . As formas de eliminação estão demonstradas no Esquema 32. O pico de massa m/z 297 parece estar relacionado com a presença de ponte oximetilênica entre C-8 e C-13, já que esse pico também ocorre nos quassinóides de esqueleto-padrão 3 (Tabela 36).

A ponte oximetilênica entre C-8 e C-13 não impede que se verifiquem reações de fragmentação que forneçam os fragmentos y e y' . Na Tabela 33, vê-se que para os quassinóides XVI e XVIII registra-se o pico correspondente ao fragmento iônico y' (m/z 135), e que os quassinóides XVIII e CXVIII produzem o fragmento y (m/z 151). Torna-se possível admitir que os quassinóides XVII e CXXII se comportem de maneira análoga, embora os fragmentos a eles referentes não tenham sido assinalados pelos autores {81,104}.

Os quassinóides XVI e XVIII fornecem o pico m/z 95. Postula-se a ocorrência de quatro rearranjos (1,4) consecutivos de hidrogênio para formar o fragmento m/z 126 (não mencionado pelo autor {101}) e posterior eliminação de radical me-

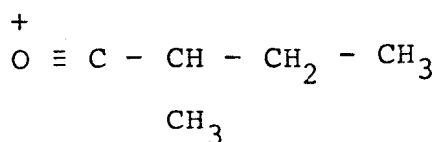
toxila (Esquema 33). A confirmação da ausência de pico em m/z 126 pode ser utilizada para justificar o caminho alternativo proposto para o fragmento oriundo de eliminação de radical metoxila (Esquema 33).

Os quassinóides XVII e CXVIII não devem fornecer este fragmento iônico (m/z 95), pois possuem um grupo metila (R_2) ligado no carbono 13. Nestes quassinóides:, o fragmento correspondente a m/z 95 deve ser representado por pico em m/z 81. Este caminho reacional pode assumir importância na elucidação estrutural de quassinóides por espectrometria de massa.

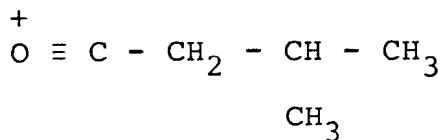


A racionalização mecanística de formação dos fragmentos iônicos $M^+ \cdot -R_2$, $M^+ \cdot -2(H_2O) - R_3OH$, $M^+ \cdot -H_2O - R_3OH - CO$, $M^+ \cdot -H_2O - R_3OH - CO - \cdot CHO$, $M^+ \cdot -H_2O - R_3OH - CO - \cdot CHO - 136$ e $M^+ \cdot -372$ está representada no Esquema 34.

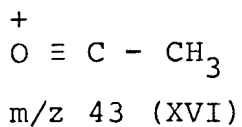
O fragmento iônico R_3^+ (XVI: m/z 43; XVII e CXXII: m/z 85) é resultado da ruptura homolítica da ligação entre o oxigênio e a carbonila do éster sustentação por C-15.



m/z 85 (XVII)



m/z 85 (CXXII)



Os dados discutidos permitem concluir, para os quassinóides de esqueleto-padrão 2, que eles:

- a) não apresentam fragmentações que conduzam aos fragmentos x e x' ;
- b) fornecem os fragmentos do tipo y e y' ;
- c) apresentam pico de massa m/z 95 quando o carbono 13 sustenta grupo COOMe.

8.1.2.3. RMN¹³C (Tabela 34)

Os dados de RMN¹³C atribuídos aos quassinóides XIX (bruceína D) e a estrutura proposta por Lee *et al.* {125} são conflitantes.

A ausência de sinais de absorção em torno de 199,0, 124,0 e 165,0 ppm afasta definitivamente a possibilidade de ter esse quassinóide um sistema α , β -não saturado no anel A; ademais, a presença de um tal sistema conferiria ao carbono 1 hidroxilado o valor de absorção de 83 ppm e não o de 73 ppm

que se vê na Tabela 34.

A atribuição do deslocamento químico ao C-16 {125} tampouco é aceitável, o que se constata pela comparação com dados relativos a outras substâncias de estrutura semelhante. Também não se pode admitir a existência de hidroxila em C-15, pois este grupo conferiria ao C-16 um valor bem mais alto (como se vê nos quassinóides XLII e LXI, com 172 ppm para o C-16, Tabela 44), e o maior valor registrado para o quassinóide em pauta (XIX) é de 166,5 ppm.

O valor de absorção de 107,1 ppm atribuído ao carbono 3 {125} não se coaduna com os que se observam em geral para esse carbono. Esse valor é característico para os quassinóides de ponte oximetilênica entre C-11 e C-30, isto é, função hemiacetal (Tabela 31). Entretanto a estrutura proposta coloca essa ponte entre C-13 e C-30, o que não é compatível com esse valor.

Por outro lado, entender-se essa ponte como estando entre C-11 e C-30 (como indicado pelo valor de 107,1 ppm), cria um impasse, pois esse fato causaria a presença de um sinal de 10 ppm para a metila C-19, e nos sinais registrados não há nenhum valor tão baixo (o menor é de 16 ppm).

Xie e Ji {119} propuseram, para este quassinóide XIX, outra estrutura. Nela os anéis B, C e D são mantidos e o anel A passa a ser do tipo II, isto é, grupos hidroxila β no C-1 e a no C-2, e Δ^3 . Tendo sido o artigo publicado em revista chinesa (Yao Hsueh Hsueh Pao), não foi possível obter dados

espectrométricos que levaram os autores a essa nova estrutura. Estretanto, essa nova estrutura também não se coaduna com os dados apresentados por Lee et al. {125}.

Comparando-se os deslocamentos químicos descritos para XIX com os de outros quassinóides não foi possível lançar proposta alternativa. A dificuldade acentua-se em face da não confiabilidade dos dados descritos. É por esta razão que a estrutura da bruceína D (XIX) não foi incluída na listagem dos quassinóides que ocorrem no gênero *Brucea* (Tabela 5 a 14).

8.1.3. Anel A do tipo I: Esqueleto-padrão 3

8.1.3.1. RMN¹H (Tabela 35)

8.1.3.1.1. Faixas de absorção dos prótons (CDCl₃)

- PRÓTONS H-1

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-11	(ppm)
OH	2,40 e 2,90

- PRÓTON H-7

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	4,78 - 4,86

- PRÓTON H-11

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-11	(ppm)
OAc	5,21 - 5,23
OH	4,12 - 4,28

- PRÓTON H-12

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-12	(ppm)
OAc	5,23 - 5,35
OH	4,21 - 4,24

- PRÓTON H-15

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-15	(ppm)
Y	6,08 - 6,26
Z ₅	
Z ₆	
-OCOC ₆ H ₅	6,42

- PRÓTONS H-19

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-11	(ppm)
OAc	1,28 - 1,31
OH	1,37 - 1,50

- PRÓTONS H-29

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,80 - 1,85

- PRÓTON H-30a

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	3,78 - 3,85

- PRÓTON H-30b

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	4,72 - 4,77

Da mesma forma como se vem fazendo, não serão comentados os valores normais, aplicáveis à interpretação estrutural de qualquer substância, mas apenas as variações de valores que caracterizem determinadas peculiaridades de alguns quassinó-

des deste esqueleto-padrão.

8.1.3.1.2. Absorção do próton H-15

A faixa de absorção para H-15 ocorre entre 6,08 e 6,42 ppm.

Os substituintes Y, Z₅ e Z₆ do carbono 15 exercem, praticamente, o mesmo efeito sobre H-15 (6,08 a 6,26 ppm).

O quassinóide XXXI contém um grupo benzoato ligado ao carbono 15 e, por esta razão, este próton é representado por valor de absorção deslocado para campo baixo (6,42 ppm).

8.1.3.1.3. Absorção dos prótons H-29

A presença de substituinte oxigenado no carbono 3 não afeta significativamente os valores de absorção de H-29, uma vez que, no esqueleto-padrão 2 (C-3 não possui substituinte), H-29 absorve entre 1,78 e 1,97 ppm (Tabela 32) e, no esqueleto-padrão 3, H-29 absorve entre 1,80 e 1,85 ppm.

8.1.3.2. Espectrometria de massa (Tabela 36)

Os quassinóides de esqueleto-padrão 3 (Tabela 36) apresentam picos correspondentes aos fragmentos $M^+ - H_2O$ (Esquema 29), $M^+ - R_3$ (Esquema 33), $M^+ - R_3OH$ (Esquema 34), $M^+ - H_2O - R$ OH, y (Esquema 23) e R_3^+ , da mesma forma que os quassinóides de esqueleto-padrão 2 (Tabela 33), demonstrando isto que a presença de substituinte oxigenado no carbono 3 não modifica subs-

tancialmente os principais tipos de fragmentação.

Assume importância a ausência do pico correspondente ao fragmento do tipo y' (m/z 135). Neste caso, existe substituinte oxigenado que se localiza no carbono 3 (esqueleto-padrão 3), ao invés de no carbono 1 (esqueleto-padrão 2). Este dado pode contribuir para a identificação do quassinóide com base no espectro de massa.

A presença de grupos hidroxila nos carbonos 11 e 12 é indicada pelo fragmento $M^+ - H_2O$, como se pode observar nos quassinóides XVIII (Tabela 33), XXVI, XXVII e XXIX (Tabela 36).

O quassinóide XXXI apresenta fragmentação peculiar, devido à natureza diferente do substituinte do carbono 15, um grupo benzoato que condiciona o aparecimento de picos de massa m/z 437, 105 e 77 (Esquema 35).

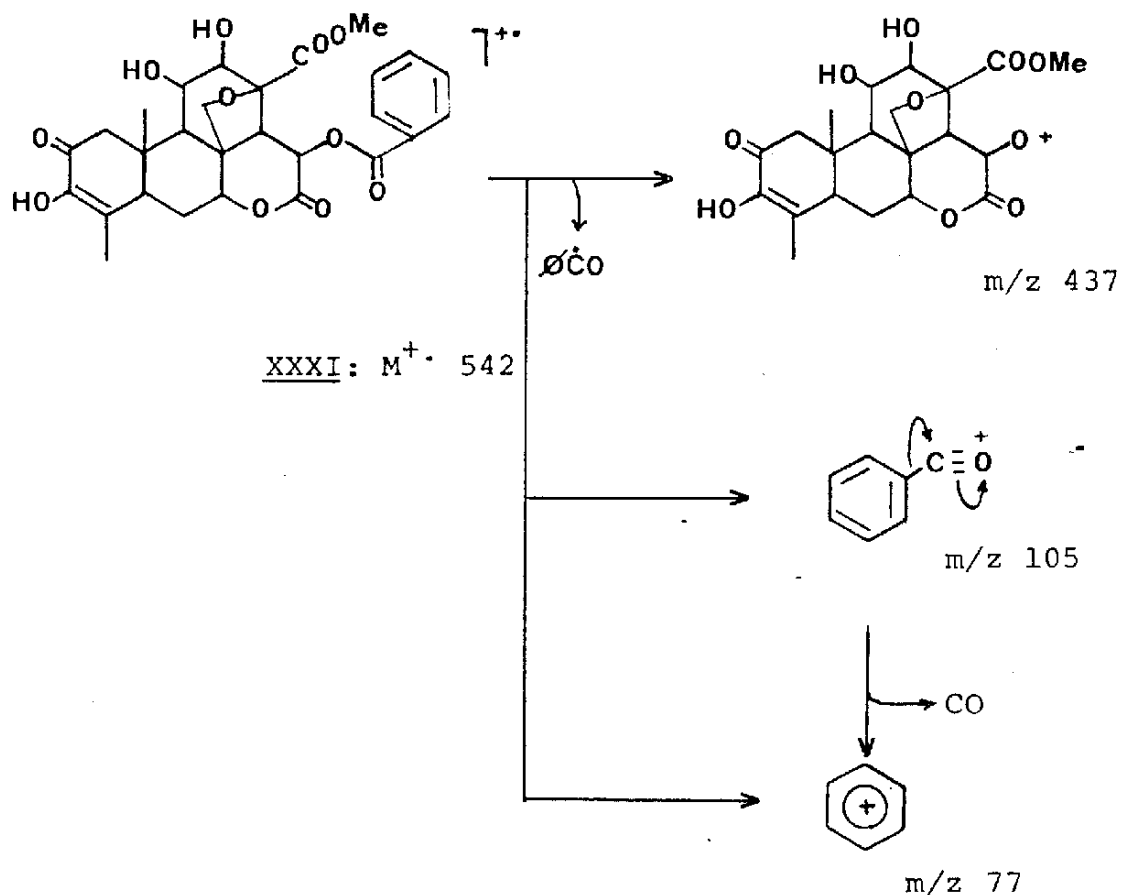
Surpreendentemente, nenhum dos quassinóides de esqueleto-padrão 3 fornece o pico de massa m/z 95, comportamento diferente dos quassinóides de esqueleto-padrão 2.

O Esquema 36 resume todos os tipos de fragmentação do íon molecular M^+ dos quassinóides XXVI, XXVII e XXIX.

Pode-se deduzir que os quassinóides de esqueleto-padrão 3 não apresentam fragmento do tipo y' (m/z 135).

Os quassinóides que possuem β -OH em C-11 e α -OH em C-12 (esqueleto-padrão 2 e esqueleto-padrão 3) revelam facilidade de eliminação de molécula de H_2O .

Esquema 35: Formação dos fragmentos iônicos correspondentes aos picos em m/z 437, 105 e 77 que aparecem no espectro de massa do quassinóide XXXI.



8.1.3.3. RMN¹³C (Tabela 37)

Os dados de RMN¹³C descritos na literatura para quatro dos quassinóides de esqueleto-padrão 3 (XXVI, XXVII, XXX e LXV) foram obtidos em diferentes solventes (Tabela 37). Mesmo assim, por serem as estruturas bastante similares e envolverem o carbono 1 nas mais significativas diferenças de deslocamento químico ($\Delta\delta$), decidiu-se construir a Tabela 38, que contém a

faixa de valores observados para cada carbono, possibilitando-se, assim, a caracterização do esqueleto-padrão 3 quanto aos valores de absorção de RMN¹³C.

A comparação entre estes valores (Tabela 38) e os dados obtidos para o quassinóide IX (Tabela 31), de esqueleto-padrão 1, permite avaliar os efeitos decorrentes das diferenças estruturais (Tabela 38a) sobre os deslocamentos químicos dos carbonos.

Tabela 38a: Diferenças estruturais entre o esqueleto-padrão 1 e o esqueleto-padrão 3.

Esqueleto-padrão 1	Esqueleto padrão 3
1) β -OH no C-1	1) C-1 sem substituinte
2) C-3 sem substituinte	2) OH no C-3
3) α -OH no C-11	3) β -OH no C-11
4) Ponte oximetilênica entre C-11 e C-8	4) Ponte oximetilênica entre C-13 e C-8
5) C-18 é um grupo metila	5) C-18 é um grupo carbometoxi

Estas diferenças estruturais provocam modificações nos valores de absorção dos carbonos 1, 3, 4, 11, 13, 18 e 29 (Tabela 38b).

Tabela 38: Faixas de absorção dos carbonos

<u>C</u>	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
1	42,7 - 48,7
2	192,9 - 193,0
3	144,1 - 145,9
4	128,3 - 129,4
5	39,9 - 42,4
6	28,7 - 29,6
7	82,8 - 83,5
8	44,7 - 46,0
9	40,4 - 42,2
10	40,9 - 41,3
11	71,2 - 73,0
12	74,7 - 76,8
13	81,4 - 82,7
14	48,7 - 52,3
15	66,1 - 68,2
16	167,0 - 172,7
18	168,0 - 173,5
19	15,0 - 15,7
29	13,1 - 13,4
30	72,3 - 74,1

Tabela 38b: Deslocamentos químicos de carbonos dos quassinoides de esqueleto-padrão 1 e esqueleto-padrão 3.

CARBONO	ESQUELETO-PADRÃO 1 (ppm)	ESQUELETO-PADRÃO 3 (ppm)
1	82,6	42,7 - 48,7
3	124,8	144,1 - 145,9
4	162,5	128,3 - 129,4
11	108,9	71,2 - 73,0
13	31,4	81,4 - 82,7
18	14,8	168,0 - 173,5
29	22,1	13,1 - 13,4

8.1.4. Anel A do tipo I: Esqueleto-padrão 4.

8.1.4.1. RMN¹H (Tabela 39)

8.1.4.1.1. Faixas de absorção dos prótons

- PRÓTON H-1

SUBSTITUINTE		SOLVENTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-1	C-11		
OMe	OH	CDCl ₃	3,67 - 4,02
OH	OMe		
OH	OEt		
OH	OH	CDCl ₃	4,30
OH	OH	C ₅ D ₅ N	4,21 - 4,55

- PRÓTON H-3

SUBSTITUINTE	SOLVENTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	CDCl ₃	6,03 - 6,15
	C ₅ D ₅ N	6,05 - 6,16

- PRÓTON H-7

SUBSTITUINTE	SOLVENTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-14		
H	CDCl ₃	4,50 - 4,60
H	C ₅ D ₅ N	4,66 - 4,75
OH	C ₅ D ₅ N	5,23

- PRÓTON H-9

SUBSTITUINTE	SOLVENTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-12		
α-OH	CDCl ₃	2,75 - 3,13
β-OH	CDCl ₃	2,58 - 2,81
β-OAc		
OH (α ou β)	C ₅ D ₅ N	3,54 - 3,76

- PRÓTON H-12

SUBSTITUINTE	SOLVENTE	FAIXA DE ABSORÇÃO	
		(ppm)	
C-12			
OH (α ou β)	CDCl_3	4,02 - 4,07	
β -OAc	CDCl_3	5,24 - 5,37	
α -OH	$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$	4,47 - 4,52	

- PRÓTON H-15

SUBSTITUINTE	SOLVENTE	FAIXA DE ABSORÇÃO	
		(ppm)	
C-15			
Z	CDCl_3	5,72 - 5,87	
Z_2			
Z_2	$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$	6,33	
H	$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$	2,80 e 3,07	
OH	$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$	5,60	

- PRÓTONS H-18

SUBSTITUINTE	SOLVENTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	
		H-18a	H-18b
C-14			
H	CDCl_3	5,19 - 5,27	5,21 - 5,38
H	$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$	5,16 - 5,19	5,27 - 5,30
OH	$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$	5,63	6,07

- PRÓTONS H-19

SUBSTITUINTE	SOLVENTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	CDCl ₃	1,20 - 1,37
	C ₅ D ₅ N	1,50 - 1,62

- PRÓTON - H-29

SUBSTITUINTE	SOLVENTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	CDCl ₃	1,94 - 2,04
	C ₅ D ₅ N	1,74 - 1,81

- PRÓTONS H-30

SUBSTITUINTE	SOLVENTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	
		H-30a	H-30b
C-14			
H	CDCl ₃	3,52 - 3,73	3,73 - 4,03
H	C ₅ D ₅ N	3,39 - 3,68	3,39 - 4,11
OH	C ₅ D ₅ N	4,02	4,50

Da mesma forma como se vem fazendo, não serão comen-
tados os valores normais, aplicáveis à interpretação estrutu-
ral de qualquer substância, mas apenas as variações de valores
que caracterizem determinadas peculiaridades de alguns quassi-

nóides deste esqueleto-padrão.

8.1.4.1.2. Absorção do próton H-9

O valor de absorção do próton H-9 é afetado pelo tipo e estereoquímica do substituinte ligado ao carbono 12, quando o solvente é CDCl_3 . Assim, observa-se que:

- a) quando C-12 sustenta α -OH (XXXIII e XXXIV, o próton H-9 absorve entre 2,75 e 3,13 ppm; e
- b) quando C-12 sustenta β -OH ou β -OAc, H-9 absorve entre 2,58 e 2,81 ppm.

A utilização de $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ como solvente parece impedir essa variação de faixa conforme o substituinte. Com efeito, quando utilizado este solvente, embora variassem os substituintes no C-12 para os quassinóides XXXVII e LXXII (β -OH) e, ainda, LXXI (α -OH), o deslocamento químico do próton H-9 deu-se em uma única faixa, de 3,54 a 3,76 ppm.

A Tabela 39a assinala os dados de RMN^1H dos derivados acetilados LVII e LVIII, dos quassinóides XXXVII e XXXIV, respectivamente.

8.1.4.2. Espectrometria de massa (Tabela 40)

Os espectros de massa dos quassinóides de esqueleto-padrão 4 (Tabela 40) são semelhantes aos de esqueleto-padrão 1 (Tabela 30). Em ambos os casos, esses espectros revelam-se compatíveis com a presença dos fragmentos iônicos x , $x-1$, x' , y e y' (Esquemas 21, 22, 23 e 24) demonstrando com isso que a presença de ligação dupla $\Delta^{13(18)}$ (esqueleto-padrão 4) não modifica significativamente o padrão de fragmentação.

No que diz respeito a estes fragmentos iônicos, merece destaque o quassinóide XXXVIII que, devido à presença de grupo metoxila no carbono 11, tem dificultada a formação do fragmento y $\{m/z$ 151 (8%) $\}$.

O Esquema 37 resume a racionalização mecanística de formação dos fragmentos iônicos oriundos dos quassinóides da Tabela 40 (XXXIII, XXXVI e LXXI), que possuem éster sustentado pelo carbono 15.

O quassinóides LXXII, apesar de fornecer o fragmento iônico $M^+ - H_2O$ (m/z 390), semelhante ao apresentado pelo quassinóide LXXI (m/z 458), pode ainda formá-lo com outra estrutura (Esquema 38).

Os quassinóides de esqueleto-padrão 1 e esqueleto-padrão 4 (Tabelas 30 e 40, respectivamente) revelam comportamento análogo entre si quando submetidos à espectrometria de massa, ocorrendo porém diferenças nos valores e intensidade dos picos.

8.1.4.3. RMN¹³C (Tabela 41)

No espectro de RMN¹³C, o esqueleto-padrão 4 (Tabela 41) difere do esqueleto-padrão 1 (Tabela 31) pelo aparecimento de sinais em 141,1 - 146,6 ppm e 118,9 - 121,7 ppm, referentes respectivamente aos carbonos olefínicos 13 e 18. Os valores de absorção dos outros carbonos não diferem significativamente qualquer que seja o esqueleto, 1 ou 4. Esta afirmativa comprova-se pela comparação dos dados de RMN¹³C do quassinóide IX, de esqueleto-padrão 1 (Tabela 31), com os do quassinóide XXXVI, de esqueleto-padrão 4 (Tabela 41), apesar de obtidos com solventes diferentes (IX: CD₃SOCD₃; XXXVI: CDCl₃ + C₅D₅N), pois os dados de quassinóide XXXVI são muito próximos aos dos outros dois quassinóides (XXXVII e LXXII), também de esqueleto-padrão 4.

É interessante ressaltar que a observação da Tabela 41 mostra claramente que a posição ocupada pela hidroxila no carbono 12 pode ser reconhecida pelo deslocamento do carbono 9. Quando essa hidroxila ocupa posição axial (α), o carbono 9 sofre efeito γ e aparece em campo mais baixo

A Tabela 41 contém os dados de RMN¹³C do derivado acetilado (LVII) do quassinóide XXXVII.

8.1.4.3.1. Faixas de absorção dos carbos-
nos

<u>C</u>	SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
1		82,5 - 83,18
2		196,8 - 197,2
3		124,9 - 125,4
4		162,3 - 162,7
5		40,7 - 45,0
6		24,7 - 25,3
7	H no C-14	77,7 - 78,4
	OH no C-14	70,6
8	H no C-14	44,5 - 47,1
	OH no C-14	51,3
9		41,8 - 46,2
10		44,5 - 45,1
11		107,8 - 109,1
12		79,1 - 79,4
13		141,1 - 146,6
14	H no C-14 e no C-15	41,1
	OH no C-14 e no C-15	78,0
	H no C-14 e Z no C-15	51,4
15	H no C-14 e no C-15	34,3
	OH no C-14 e no C-15	74,8
	H no C-14 e Z no C-15	69,3
16		166,6 - 172,4
18		118,9 - 121,7
19		9,5 - 9,8
29		22,2 - 26,7
30	H no C-14	71,2 - 71,6
	OH no C-14	66,2

8.1.5. Anel A do tipo I: Esqueleto-padrão 58.1.5.1. RMN¹H (Tabela 42)8.1.5.1.1. Faixas de absorção dos prótons
(CDCl₃)

- PRÓTON H-1

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-1	C-11	
OH	OH	4,07 - 4,18
OAc	OH	5,25 - 5,33
OAc	OAc	

- PRÓTON H-3

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	6,02 - 6,15

- PRÓTON H-5

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	3,05 - 3,25

- PRÓTON H-7

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-15		
OH		4,69 - 4,87
H		4,15

- PRÓTON H-11

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-11	C-12	
OH	OH	4,61
OH	OAc	4,33 - 4,38
OAc	OAc	5,31

- PRÓTON H-12

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-12		
OH		4,13
OAc		4,80 - 5,01

- PRÓTON H-15

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-15		
OH		4,56
OAc		5,37

- PRÓTONS H-18

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-13	(ppm)
OH	1,21 - 1,33
OAc	
H	0,95

- PRÓTONS H-19

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-11	(ppm)
OH	1,40 - 1,53
OAc	1,25

- PRÓTONS H-29

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,86 - 1,97

- PRÓTONS H-30

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-13	(ppm)
H	1,32
OH	1,61 - 1,72
OAc	

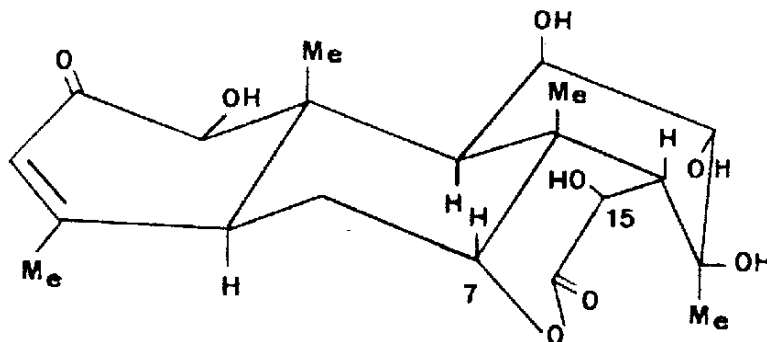
Da mesma forma como se vem fazendo, não serão comentados os valores normais, aplicáveis à interpretação estrutural de qualquer substância, mas apenas as variações de valores que caracterizem determinadas peculiaridades de alguns quassinóides deste esqueleto-padrão.

8.1.5.1.2. Absorção do próton H-7

O Próton H-7 do quassinóide XLI (soulameanona) tem maior deslocamento químico que o do quassinóide XLII e outros semelhantes, o que se deve à conformação espacial dos anéis da estrutura.

Polonsky *et al.* {139} submeteram os cristais da soulameanona (XLI) a estudo pelos raios-X e verificaram que o anel A se encontra na conformação meia-cadeira, o anel B na conformação cadeira (carbonos 5, 6, 8 e 9 no plano), o anel C na conformação bote (carbonos 8, 11, 12 e 14 no plano) e o anel D também na conformação bote (carbonos 8,14 e 16 e o oxigênio do anel no plano).

Em assim sendo, a soulameanona possui a seguinte estrutura espacial:



Nesta estrutura, a proximidade entre o grupo hidroxila beta do carbono 15 e o próton H-7 (também beta) desprotege este próton, fazendo-o apresentar deslocamento químico de 5,28 ppm.

Os quassinóides XLII e XLIV apresentam os deslocamentos químicos de 4,87 ppm (CDCl₃ + C₅D₅N 20%) e 4,69 ppm (CDCl₃), respectivamente.

A ausência de substituinte oxigenado no carbono 15 (R₄ = H), no quassinóide XLIII, faz o deslocamento químico do próton H-7 aparecer em campo mais alto (4,15 ppm) que em outros quassinóides da Tabela 42.

Apesar de não possuir substituinte oxigenado no C-15 (R₄ = H), o quassinóide CXIX tem H-7 com deslocamento químico de 5,34 ppm (C₅D₅N), devido à presença de grupo hidroxila ligado ao carbono 30.

8.1.5 1.3. Absorção do próton H-15

No quassinóide XLI, o deslocamento químico deste próton (4,96 ppm) pode ser justificado pela conformação espacial da molécula (item 8.1.5.1.2,) e pelo fato de a hidroxila do C-15 formar ponte de hidrogênio intermolecular com o oxigênio da carbonila da δ -lactona de uma molécula adjacente {139}.

O quassinóide XLII deve assumir outro tipo de conformação no anel D ou não formar ponte de hidrogênio intermolecular, uma vez que o próton H-15 absorve em campo mais alto (4,56 ppm) em relação a XLI.

O sinal em 5,37 ppm (XLIV) caracteriza a presença de OAc sustentado pelo C-15.

8.1.5.1.4. Absorção dos prótons H-30

Estes prótons têm deslocamento químico entre 1,61 e 1,72 ppm quando o carbono 13 sustenta substituinte oxigenado (XLI, XLII e XLIV), devido à interação 1,3 entre o oxigênio e os prótons do carbono 30.

A ausência de substituinte no C-13 (XVIII) acarreta menor deslocamento químico para os prótons H-30 (1,32 ppm).

8.1.5.2. Espectrometria de massa (Tabela 43)

A literatura assinala somente a presença de picos correspondentes a fragmentos iônicos de pouca relevância para o estudo de determinação estrutural dos quassinóides deste esqueleto-padrão 5. Entretanto, dois fatos chamam a atenção: a) a ausência de fragmentos x e x' ; e b) a presença, no quassinóide XLII, do fragmento iônico y' com intensidade relativa maior que o do y . Segundo Fourrey *et al.* {49}, esses fatos serão relacionados coma ausência de ponte oximetilênica entre os carbonos 8 e 11.

8.1.5.3. RMN¹³C (Tabela 44)

8.1.5.3.1. Faixas de absorção dos carbonos

C	SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
1		82,0 - 85,1
2	β -OAc no C-1	191,5
	β -OH no C-1	198,5 - 199,6
3		123,9 - 125,9
4		162,3 - 165,1
5		41,7 - 42,9
6		24,6 - 26,4
7	OH no C-30	79,7
	H no C-30	83,7 - 83,9
8	OH no C-30	42,4
	H no C-30	35,0 - 38,1
9	OH no C-30	36,2
	H no C-30	39,7 - 42,9
10		46,2 - 48,8
11	α -OAc no C-12	71,2
	α -OH no C-12	75,3 - 77,7
12	α -OAc no C-12	78,5
	α -OH no C-12	72,3 - 74,2
13	α -OAc no C-12 e β -OAc no C-13	72,3
	α -OH no C-12 e β -H no C-13	26,3 - 27,9
14	β -OAc no C-13 e β -H no C-15	61,3
	β -H no C-13 e β -OH no C-15	54,9
	β -H no C-13 e no C-15	43,3 - 45,1
15	β -H no C-15	28,6 - 29,4
	β -OH no C-15	65,4 - 67,1
16		171,6 - 172,7
18	β -H no C-13	15,0 - 16,3
	β -OAc no C-13	22,2
19		11,3 - 13,0
29		22,1 - 22,4
30	H no C-30	24,2 - 27,2
	OH no C-30	61,8

Da mesma forma como se vem fazendo, não serão comentados os valores normais, aplicáveis à interpretação estrutural de qualquer substância, mas apenas as variações de valores que caracterizem determinadas peculiaridades de alguns quassinóides deste esqueleto-padrão.

8.1.5.3.2. Absorção do carbono C-7

O quassinóide CXIX tem C-7 com deslocamento químico de 79,7 ppm, devido ao efeito γ de proteção do grupo hidroxila sustentado pelo carbono 30. Conseqüentemente, os quassinóides LXI e LXII não podem apresentar, para C-7, deslocamento químico em campo mais alto do que o CXIX. Convém portanto indicar, para este carbono, os deslocamentos químicos de 83,9 e 83,7 ppm nos quassinóides LXI e LXII, respectivamente.

A atribuição de 71,2 ppm para o C-7 do quassinóide XLII também parece incorreta. Não há justificativa para um valor de absorção em campo mais alto que o apresentado por CXIX; aquele valor de absorção (71,2 ppm) representa melhor o deslocamento químico do C-11, porque este carbono sente o efeito protetor do grupo acetoxila alfa sustentado pelo carbono 12. Resolveu-se atribuir ao carbono 7 deslocamento químico de 79,8 ppm (que fora pelo autor atribuído ao C-12), por ser este valor o mais próximo dos atribuídos ao C-7 dos quassinóides LXI e LXII.

8.1.5.3.3. Absorção do carbono C-11

Este carbono tem valor de absorção de 71,2 ppm para o

o quassinóide XLII, 77,7 ppm para o CXIX, 75,3 ppm para o LXI e 76,0 ppm para o LXII. Estão explicados no item 8.1.5.3.2. (Absorção do carbono C-7) os motivos desta troca de valores.

8.1.5.3.4. Absorção do carbono C-12

No quassinóide XLII o deslocamento químico deste carbono é de 78,5 ppm. A explicação está contida no item 8.1.5.3.2. (Absorção do carbono C-7). Este valor situa-se em campo mais baixo que os dos outros quassinóides (Tabela 44), devido à presença de grupo acetoxila neste carbono.

8.1.6. Anel A do tipo I: Esqueleto-padrão 6

8.1.6.1. RMN¹H (Tabela 45)

8.1.6.1.1. Faixas de absorção dos prótons

- PRÓTON H-1

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	4,04 - 4,20

- PRÓTON H-3

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	6,09 - 6,29

- PRÓTON H-5

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
Δ	
-	2,37
3	2,87

- PRÓTONS H-6

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)		
	H-6	H-6 α	H-6 β
Δ			
-	-	2,31	2,98
3	-	2,81	2,83
3 e 5	6,24	-	-

- PRÓTON H-9

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
Δ^5	
Ausente	1,73 - 1,86
Presente	2,27 - 2,33

- PRÓTON H-11

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
Δ^5	
Ausente	4,61 - 4,77
Presente	4,89 - 5,00

- PRÓTON H-12

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	4,34 - 4,39

- PRÓTON H-13

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	2,86 - 2,96

- PRÓTON H-14

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	2,93 - 3,01

- PRÓTON H-18

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,15 - 1,19

- PRÓTON H-19

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
Δ^5	(ppm)
Presente	1,45 - 1,46
Ausente	1,21 - 1,25

- PRÓTON H-29

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO
C-6	Δ	(ppm)
H	-	0,97
H	3	1,94
H	3 e 5	2,16
OH	3 e 5	2,40

- PRÓTON H-30

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,51 - 1,59

Da mesma forma como se vem fazendo não serão comentados os valores normais, aplicáveis à interpretação estrutural de qualquer substância, mas apenas as variações de valores que caracterizem determinadas peculiaridades de alguns quassinóides deste esqueleto-padrão.

8.1.6.1.2. Absorção do próton H-6

Por ser um próton olefínico, o H-6 do quassinóide CXX tem deslocamento químico de 6,24 ppm.

A ligação dupla Δ^3 faz com que o grupo metila (H-29) ligado ao carbono 4 exerça um efeito desprotetor sobre o próton H-6a do quassinóide LIII, impondo-lhe um valor de absorção de

2,81 ppm. Suprimindo-se esta ligação dupla (LV), o próton H-6 α passa a absorver em 2,31 ppm e o grupo metila beta ligado ao carbono 4 passa a ficar mais próximo do próton H-6 β , desprotegendo-o de 0,15 ppm, isto é, este próton tem sinal de absorção em 2,83 ppm no quassinóide LIII e em 2,98 ppm no LV.

8.1.6.1.3. Absorção do próton H-9

Os quassinóides sem a ligação dupla Δ^5 (LIII e LV) têm o próton H-9 absorvendo em campo mais alto (1,73 - 1,86 ppm) que os quassinóides que possuem essa ligação (CXX e CXXI), devido ao fato de ela forçar o anel B a assumir uma conformação que afasta o H-9 do campo de proteção (efeito anisotrópico) exercido pela carbonila do carbono 15. Desta maneira, o H-9 desses quassinóides (CXX e CXXI) tem valor de absorção entre 2,27 e 2,33 ppm.

8.1.6.1.4. Absorção do próton H-11

Este próton apresenta deslocamento químico entre 4,61 e 4,77 ppm quando o quassinóide não possui a ligação dupla Δ^5 (LIII e LV). Em presença desta ligação (CXX e CXXI), o próton H-11 passa a sofrer com maior intensidade o efeito desprotetor do grupo hidroxila beta ligado ao carbono 1, devido à mudança de conformação do anel B (cf. análise feita no item 8.1.6.1.3.).

8.1.6.1.5. Absorção dos prótons H-19

A ligação dupla Δ^5 faz com que os prótons H-19 sintam o efeito desprotetor do grupo metila sustentado pelo carbono 8, devido a ser menor a distância entre estes prótons (vide item 8.1.6.1.3.). Em consequência, o deslocamento químico de H-19 passa a ser de 1,45 - 1,46 ppm (CXX e CXXI).

Os quassinóides LIII e LV, que não possuem ligação dupla Δ^5 têm H-19 com valor de absorção entre 1,21 e 1,25 ppm

8.1.6.2. Espectrometria de massa

A bibliografia não menciona dados de espectrometria de massa para este esqueleto-padrão.

8.1.6.3. RMN¹³C (Tabela 46)

8.1.6.3.1. Faixas de absorção dos carbonos

C	SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
1		81,3 - 84,0
2	sem Δ^3	206,8
	com Δ^3	196,7 - 197,4
3	sem Δ^3	38,8
	com Δ^3	123,8 - 126,4
4	sem Δ^3	47,4
	com Δ^3	160,5 - 162,2
5		46,6 - 53,1
6	sem Δ^3	45,5
	com Δ^3	36,3 - 38,6
7		204,4 - 209,3

<u>C</u>	SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
8	sem pte. oximetilênica	45,7 - 47,8
	com pte. oximetilênica	60,2
9		48,5 - 53,0
10		46,6 - 51,3
11		68,8 - 69,9
12		80,6 - 83,2
13	sem pte. oximetilênica	32,4 - 36,4
	com pte. oximetilênica	86,5
14	sem pte. oximetilênica	31,7 - 32,6
	com pte. oximetilênica	55,3
15		171,2 - 176,3
18	sem pte. oximetilênica	16,4 - 17,1
	com pte. oximetilênica	20,4
19	sem pte. oximetilênica	12,2 - 23,1
	com pte. oximetilênica	9,9
29	sem Δ^3	15,1
	com Δ^3	21,3 - 24,5
30	sem pte. oximetilênica	12,5 - 23,7
	com pte. oximetilênica	74,3

Da mesma forma como se vem fazendo não serão comentados os valores normais, aplicáveis à interpretação estrutural de qualquer substância, mas apenas as variações de valores que caracterizem determinadas peculiaridades de alguns quassinóides deste esqueleto-padrão.

8.1.6.3.2. Absorção do carbono C-6

O quassinóide LV tem valor de absorção de 45,5 ppm, devido à ausência do efeito de proteção a distância, exercido pela ligação dupla Δ^3 . Os deslocamentos químicos entre 36,3 e 38,6 ppm para o C-6 caracterizam a presença dessa ligação dupla Δ^3 .

8.1.6.3.3. Absorção do carbono C-13

A ponte oximetilênica entre os carbonos 8 e 13 acarreta deslocamento químico de 86,5 ppm para o último desses carbonos (LXIII); a ausência dessa ponte induz um efeito diamagnético sobre o C-13, e este passa a apresentar deslocamento químico entre 32,4 e 36,4 ppm.

Assim, o valor de absorção de 45,4 ppm assinalado para o C-13 do quassinóide CXXI {189} é surpreendente; a estrutura desse quassinóide não justifica um tal valor.

8.1.6.3.4. Absorção de carbono C-14

O valor de absorção de 55,3 ppm para C-14 do quassinóide LXIII é explicável pela existência da ponte oximetilênica entre C-13 e C-30, pois o seu átomo de oxigênio exerce efeito β desprotetor sobre C-14.

O carbono 14 absorve entre 31,7 e 32,6 ppm (LIII, LV e CXXI) quando C-30 é uma metila.

Suong *et al.* {156} atribuíram o deslocamento químico de 49,2 ppm para o C-14 do quassinóide LIII, mas este valor

não é justificável em face da estrutura proposta. Tampouco é justificável que o carbono 14 venha a ter valor de absorção maior que o do carbono 13, pois este último está ligado diretamente ao oxigênio do anel γ -lactônico e o outro, não.

8.1.6.3.5. Absorção do carbono C-19

O carbono 19 localiza-se bastante próximo do carbono 30 quando este último é uma metila, fato este que ocasiona efeito desprotetor sobre C-19, que então apresenta deslocamento químico entre 12,2 e 22,6 ppm.

O quassinóide CXXI possui C-30 fazendo parte de ponte oximetilênica com o C-13. Esta ponte contrai o anel C deste quassinóide e, assim, aumenta a distância existente entre C-19 e C-30, proporcionando a diminuição do efeito desprotetor de C-30 e o deslocamento químico de 9,9 ppm para C-19.

8.1.6.3.6. Absorção do carbono C-29

Os quassinóides que possuem ligação dupla Δ^3 (LIII, LXIII e CXXI têm para o carbono 29 deslocamento químico entre 21,3 e 24,5 ppm. Já o LV (que não possui Δ^3) tem para o mesmo C-29 deslocamento químico de 15,1 ppm, pois esse grupo metila (C-29) passa a ser axial (β) e, portanto, mais protegido.

8.1.7. Anel A do tipo I: Quassinóides de esqueleto anômalos

Na bibliografia, são encontrados seis quassinóides (LVI, CXXIII, CXXIV, CXXV, CXXVI e CXXVII) que, apesar do anel A do tipo I, apresentam esqueletos que não se encaixam nos seis padrões anteriormente definidos (Figura 11), devido a particularidades estruturais (o LVI apresenta γ -lactona ligada ao C-13; o CXXIII, uma ligação etérea entre C-1 e C-11; o CXXIV, uma δ -lactona entre C-8 e C-11; e os três restantes, ligações entre C-1 e C-12, e C-5 e C-13).

Os dados de RMN¹H e ¹³C estão nas Tabelas 47 e 48 e os de espectrometria de massa são analisados nos Esquemas 39, 40 e 41 (racionalização mecanística de formação de fragmentos iônicos).

8.2.1. Anel A do tipo II: Esqueleto-padrão 7

8.2.1.1. RMN¹H (Tabela 49)

8.2.1.1.1. Faixa de absorção dos prótons

- PRÓTON H-1

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	SOLVENTE
C-1		
OH	3,93 - 4,15	C ₅ D ₅ N
β -OMe	3,40 - 3,41	C ₅ D ₅ N

- PRÓTON H-2

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	SOLVENTE
C-2			
OH		4,50 - 4,61	C ₅ D ₅ N

- PRÓTON H-3

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	SOLVENTE
	5,63 - 5,86	C ₅ D ₅ N
	5,58 - 5,60	CDCl ₃

- PRÓTON H-6ax .

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	SOLVENTE
C-6			
H		1,88	C ₅ D ₅ N
Z ₄		5,90 - 5,95	C ₅ D ₅ N
Y			

- PRÓTON H-7

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	SOLVENTE
C-6	C-15		
H	H	4,42 - 4,55	C ₅ D ₅ N
H	OH	4,69	C ₅ D ₅ N
H	O-Gli	4,71 - 4,79	C ₅ D ₅ N
	Z ₁		
	Z ₂		
Z ₄	H	4,80 - 4,83	C ₅ D ₅ N
Y			
		4,40 - 4,52	CDCl ₃

- PRÓTON H-9

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	SOLVENTE
C-15		
Z ₁		
Z ₂	3,43 - 3,48	C ₅ D ₅ N
OH		
H	2,85 - 3,19	C ₅ D ₅ N
O-Gli		
	2,32 - 2,65	CDCl ₃

- PRÓTON H-12

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	SOLVENTE
C-12		
OH	3,87 - 4,08	C ₅ D ₅ N

- PRÓTON H-15

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	SOLVENTE
C-15		
OMe	4,02 - 4,05	CDCl ₃
OH	4,55	CDCl ₃
	5,23	C ₅ D ₅ N
OAc	5,53 - 5,55	CDCl ₃
Z ₈		
O-Gli	5,59	C ₅ D ₅ N
Z ₁	6,08	C ₅ D ₅ N
Z ₂	6,47	C ₅ D ₅ N

- PRÓTONS H-18

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	SOLVENTE
C-15			
H		1,07 - 1,11	C ₅ D ₅ N
OH		1,61 - 1,65	C ₅ D ₅ N
O-Gli			
Z ₁			
Z ₂		1,34	C ₅ D ₅ N
OMe		1,10 - 1,25	CDCl ₃
OAc			
OH			
Z ₈			

- PRÓTONS H-19

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	SOLVENTE
C-1	C-6		
β-OH	H	1,17 - 1,23	CDCl ₃
β-OME		1,43 - 1,68	C ₅ D ₅ N
β-OH	Z ₄	1,89	C ₅ D ₅ N
α-OH	Y	1,71	C ₅ D ₅ N

- PRÓTONS H-29

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	SOLVENTE
C-6			
Y		1,89 - 1,90	C ₅ D ₅ N
Z ₄			
H		1,54 - 1,71	C ₅ D ₅ N
		1,68 - 1,71	CDCl ₃

- PRÓTON H-30a

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	SOLVENTE
	3,67 - 3,88	C ₅ D ₅ N
	3,93 - 4,04	CDCl ₃

- PROTON H-30b

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	SOLVENTE
C-6		
H	3,93 - 4,04	CDCl ₃
	4,02 - 4,21	C ₅ D ₅ N
Z ₄		
Y	4,47 - 4,48	C ₅ D ₅ N

Da mesma forma como se vem fazendo não serão comentados os valores normais, aplicáveis à interpretação estrutural de qualquer substância, mas apenas as variações de valores que caracterizem determinadas peculiaridades de alguns quassinóides deste esqueleto-padrão.

8.2.1.1.2. Absorção do próton H-15

Para os quassinóides LXXIX, LXXX, LXXXII e LXXXIII, o valor de absorção conferido a H-15 (CDCl₃) varia conforme o grupo substituinte em C-15, do seguinte modo:

- a) quando o grupo é OMe, o valor está entre 4,02 e 4,05 ppm;

b) quando OH, 4,55 ppm;

c) quando OAc ou Z₈, entre 5,53 e 5,55 ppm.

Para os quassinóides LXXVII, CIII, CIV e CV, acontece o mesmo, mas com outros valores (C₅D₅N), do seguinte modo:

a) quando o grupo é OH, o valor é de 5,23 ppm;

b) quando O-Gli, 5,59 ppm;

c) quando Z₁, 6,08 ppm;

d) quando Z₂, 6,47 ppm; este valor, em campo mais baixo que o do caso c (Z₁), deve-se à presença de grupo acetoxila no carbono 2' do grupo Z₂, cuja carbonila exerce efeito anisotrópico desprotetor sobre H-15 (CIV).

8.2.1.1.3. Absorção dos prótons H-18

Os deslocamentos químicos compreendidos entre 1,07 e 1,11 ppm (C₅D₅N) caracterizam os quassinóides sem substituintes no C-15.

Os quassinóides LXXVII, CIII e CV, que possuem substituintes no C-15, revelam deslocamento químico entre 1,61 e 1,65 ppm (C₅D₅N). O quassinóide CIV é uma exceção (1,34 ppm; C₅D₅N), que se deve à presença de grupo acetoxila sustentado pelo carbono 2' do grupo Z₂, cuja carbonila exerce efeito anisotrópico protetor sobre esses prótons H-18.

O uso de CDCl₃ na obtenção dos dados referentes a LXXIX, LXXX, LXXXII, LXXXIII e LXXXIV faz com que os prótons

H-18 apresentam valores de absorção entre 1,10 e 1,25 ppm.

A Tabela 49a apresenta os dados de RMN¹H dos derivados dos quassinóides deste esqueleto-padrão.

8.2.1.2. Espectrometria de massa (Tabela 50)

Os fragmentos iônicos apresentados pelos quassinóides deste esqueleto-padrão 7 (Anel A do tipo II) não diferem muito dos apresentados pelos quassinóides cujo anel A é do tipo I. Em vista disso, as racionalizações mecanísticas de formação desses fragmentos podem ser apreciadas em Esquemas anteriores (fragmento y: Esquema 23, item 8.1.1.2; fragmentos R⁺, R₁⁺, R⁺ - CO e R₁⁺ - CO: Esquema 25, item 8.1.1.2; fragmento x-1: Esquema 27, item 8.1.1.2; fragmento M^{+·} - R: Esquema 30, item 8.1.2.2; fragmentos M^{+·} - R₁OH: Esquema 31, item 8.1.2.2; e fragmentos M^{+·} - ROH - H₂O e M^{+·} - R₁OH - H₂O: Esquema 36, item 8.1.3.2).

A ocorrência de fragmentos iguais em dois tipos de anel A leva a crer que a ausência da carbonila do carbono 2 (anel A do tipo I) não altera significativamente o modo de fragmentação dos quassinóides.

A formação dos fragmentos iônicos que embora relacionados na Tabela 50, não foram acima mencionados está representada nos Esquemas 42 e 43, mais adiante.

O Esquema 44 representa a racionalização mecanística de espectro de massa do derivado acetilado LXXXIX.

8.2.1.3. RMN¹³C (Tabela 51)

Os quassinóides LXXXI e CV diferem entre si apenas no tipo de substituinte do C-15 e, como se vê na Tabela 51, têm deslocamentos químicos semelhantes, apesar dessa diferença.

O quassinóide restante (CVI) não possui substituintes no C-15 e sim no C-6. Devido à omissão dos deslocamentos químicos de muitos dos carbonos deste quassinóide {138}, não é possível fazer a avaliação dos efeitos produzidos pelo grupo Z₄.

A Tabela 51a assinala os deslocamentos químicos dos carbonos do derivado acetilado (XCIV) do quassinóide CV, nela vendo-se que os deslocamentos são os já esperados (efeitos de proteção e desproteção) em face da proteção de grupos acetoxila no quassinóide CV.

8.2.2. Anel A do tipo II: Esqueleto-padrão 8

8.2.2.1. RMN¹H (Tabela 52)

8.2.2.1.1. Faixa de absorção dos prótons
(C₅D₅N)

H	SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
1		3,90 - 4,05
2		4,50 - 4,62
3		5,71 - 5,80
7	H no C-14	4,55 - 4,69
	OH no C-14	5,17
12	α-OH no C-12	4,56 - 4,59
	β-OH no C-12	4,78
14	H no C-15	2,80
	Z ₂ no C-15	3,08
15α	H no C-15	3,57
	OH no C-15	5,48
	Z ₂ no C-15	6,20
18a	H no C-14	5,20
	OH no C-14	5,62
18b	H no C-14	5,28 - 5,32
	OH no C-14	6,10
19	OH no C-1	1,62 - 1,68
	OMe no C-1	1,55
29		1,56 - 1,73
30a	OH no C-1	3,67 - 4,05
	OMe no C-1	3,50
30b	H no C-14	4,10 - 4,17
	OH no C-14	4,55

Desconsiderando os valores usuais, aplicáveis à interpretação da estrutura de qualquer substância, são ressaltados a seguir apenas variações de valores que caracterizam determinadas peculiaridades de alguns quassinóides.

8.2.2.1.2. Absorção do próton H-12

A mudança de posição, de equatorial (XCVI e CXV) para axial (XCVII), faz com que o próton H-12 passe a ter o sinal em campo mais baixo. Assim, esses dois primeiros quassinóides têm, para H-12, o deslocamento químico de 4,56-4,59 ppm e o último, de 4,78 ppm.

8.2.2.1.3. Absorção dos prótons H-29

A faixa de valores de absorção que vai de 1,56 a 1,73 ppm caracteriza os prótons H-29 dos quassinóides XCVI, XCVII e CXV. No quassinóide XCV, o valor de absorção encontrado para H-29 (1,35 ppm) {163} parece injustificável diante da estrutura proposta.

8.2.2.2. Espectrometria de massa (Tabela 53)

O esqueleto-padrão 8 possui fragmentos iônicos que não lhe são exclusivos: da mesma forma que o esqueleto-padrão 7, têm fragmentos iônicos semelhantes aos apresentados por quassinóides de anel A do tipo I. A racionalização de formação desses fragmentos encontra-se no Esquema 45.

8.2.2.3. RMN¹³C (Tabela 54)

O deslocamento químico (49,6 ppm) atribuído ao carbono 5 do quassinóide CXV é surpreendente, pois este carbono está distante dos centros de modificações estruturais (C-14 e C,15). Não se justifica uma diferença de deslocamento ($\Delta\delta$) de 9,7 ppm entre o C-5 deste quassinóide e o do XCVII (39,9 ppm). Consequentemente, resolveu-se atribuir para esse quassinóide XCV o valor de 49,6 ppm ao C-14 e o valor de 41,9 ppm ao C-5.

Esperava-se que os carbonos 9, 13 e 18 revelassem deslocamentos químicos diferentes em XCVII e CV, devido aos efeitos γ , β e γ , respectivamente produzidos pelo grupo hidroxila sustentado pelo C-14. Entretanto, isto não ocorreu, como o demonstra a Tabela 54, o que talvez decorra do uso de diferentes solventes, na obtenção dos espectros.

8.2.3. Anel A do tipo II: Esqueleto-padrão 9

8.2.3.1. RMN¹H (Tabela 55)

Algumas vezes a bibliografia não fornece os dados espectrais dos quassinóides isolados e sim de seus derivados. Estão incluídos neste caso os quassinóides LXXIII, LXXIV, LXXVI e C: são todos eles derivados acetilados de quassinóides isolados.

Os dois primeiros (LXXIII e LXXIV) correspondem a um único derivado de um mesmo quassinóide, embora tenha recebido dois diferentes nomes: Bruceína E {125} e WST-63 {54}.

8.2.3.1.1. Faixas de absorção dos prótons (CDCl₃)

H	SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
1		5,14 - 5,24
2		5,36 - 5,40
3		5,34 - 5,39
7	com Δ^{14}	4,71
	sem Δ^{14}	5,11 - 5,12
11		3,83 - 3,89
12	H no C-18	4,75 - 4,77
	OAc no C-18	4,95
15		6,11 - 6,13
18	H no C-18	1,29 - 1,40
	OAc no C-18	4,28 - 4,45
19		1,42 - 1,46
29		1,67 - 1,71
30a	sem Δ^{14}	3,95 - 4,05
	com Δ^{14}	3,70
30b		4,67 - 4,78

Desconsiderando-se os valores usuais, aplicáveis à interpretação de estrutura de qualquer substância, são ressaltados a seguir apenas as variações de valores que caracterizem determinadas peculiaridades de alguns quassinóides.

8.2.3.1.2. Absorção do próton H-7

No quassinóide C, este próton H-7 absorve em campo alto (4,71 ppm), devido à sua proximidade ao sistema carbonílico α , β -não saturado dos carbonos 14, 15 e 16, o qual exercer efeito anisotrópico protetor sobre o próton, e dá ao anel D a conformação meia-cadeira, que aproxima o próton desse sistema.

Os quassinóides que não possuem ligação dupla Δ^{14} têm, para este próton H-7, deslocamento químico entre 5,11 e 5,12 ppm.

8.2.3.2. Espectrometria de massa

A bibliografia não menciona dados de espectrometria de massa para os quassinóides deste esqueleto-padrão 9.

8.2.3.3. RMN¹³C

Também para este método espectrométrico, a bibliografia não consigna dados para os quassinóides deste esqueleto-padrão 9.

8.2.4. Anel A do tipo II: Esqueleto-padrão 10

8.2.4.1. RMN¹H (Tabela 56)

Os únicos prótons que revelam alteração em seus deslocamentos químicos, quando há ocorrência de modificação es-

trutural em R, são o próton H-12 e os prótons H-18. Ambos sentem o efeito desprotetor do grupo acetoxila sustentado pelo carbono 18 do quassinóide XCVIII, cf. Tabela 56.

8.2.4.1.1. Faixas de absorção dos prótons
(CDCl₃)

H	SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
1		4,95 - 4,98
2		5,42 - 5,50
3		5,40 - 5,42
7		5,12
9		3,38 - 3,42
12	H no C-18	4,83
	OAc no C-18	5,05
15		6,65 - 6,68
18	H no C-18	1,28
	OAc no C-18	4,33
19		1,40
29		1,68 - 1,69
30		3,97 - 4,05

8.2.4.2. Espectrometria de massa

A bibliografia não menciona dados de espectrometria de massa para os quassinóides deste esqueleto-padrão 10.

8.2.4.3. RMN¹³C

Também para este método espectrométrico, a bibliografia não consigna dados para os quassinóides deste esqueleto-padrão 10.

8.3.1. Anel A do tipo III: Esqueleto-padrão 11

8.3.1.1 RMN¹H (Tabela 57)

Para os quassinóides isolados CI e CII, os únicos que têm este esqueleto-padrão, não se pode mais do que simplesmente registrar a sua existência, já que os dados de RMN¹H a eles relativos foram obtidos mediante o uso de solventes distintos (CD₃COCD₃ e C₅D₅N, respectivamente).

8.3.1.2. Espectrometria de massa

Os Esquemas 46 e 47 apresentam as racionalizações mecânicas para a formação dos fragmentos iônicos correspondentes aos principais picos observados nos espectros de massa destes dois quassinóides {76}.

8.4.1. Ariel A do tipo IV: Esqueleto-padrão 12

8.4.1.1. RMN¹H (Tabela 58)8.4.1.1.1. Faixas de absorção dos prótons
(CDCl₃)

- PRÓTON H-3

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-11	
OAc	5,14 - 5,17
OH	5,31 - 5,56

- PRÓTON H-7

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-14	(ppm)
OH	4,56 - 4,67
H	4,10 - 4,25
Δ^{14}	

- PRÓTON H-9

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-11	(ppm)
OAc	2,56 - 2,57
OH	2,15
OH	2,48 - 2,58 (C_5D_5N)

- PRÓTON H-11

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-11	(ppm)
OAc	5,25 - 5,67
OH	3,72 - 3,96
OH	4,29 - 4,40 (C_5D_5N)

- PRÓTON H-12

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-11	C-12	
OH	β -OMe	2,85
OH	β -OAc	4,80
OAc	β -OMe	3,02 - 3,36

- PRÓTONS H-18

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-13		
H		1,04 - 1,17
OH		1,45 - 1,53

- PRÓTONS H-19

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-11		
OAc		1,25 - 1,28
OH		1,35 - 1,52

- PRÓTONS H-29

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	0,88 - 1,18

- PRÓTONS H-30

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
Δ	(ppm)
-	1,20 - 1,28
14	1,50 - 1,51

Da mesma forma como se vem fazendo, não serão comentados os valores normais, aplicáveis à interpretação estrutural de qualquer substância, mas apenas as variações de valores que caracterizem determinadas peculiaridades de alguns quassinóides deste esqueleto-padrão.

8.4.1.1.2. Absorção do próton H-3

A ligação dupla Δ^2 confere a este tipo IV de anel A a conformação meia-cadeira e faz com que a absorção do próton H-3 seja influenciada pela natureza do substituinte sustentado pelo C-11. Em assim sendo, os quassinóides de grupo OAc alfa ligado ao C-11 (CXXXII, CXXXIII e CXXXVII) têm entre 5,14 e 5,17 ppm o deslocamento químico desse próton H-3. Os demais quassinóides (de grupo OH alfa no C-11) apresentam esse valor entre 5,31 e 5,56 ppm.

8.4.1.1.3. Absorção dos prótons H-18, H-19, H-29 e H-30

Nos quassinóides CXXVIII, CXXIX, CXXX, CXXXIII, CXXXIV, CXXXVI, CXXXVII, CXXXVIII e CXXXIX, os autores {81, 79, 89} li-

mitaram-se a relacionar estes prótons e os seus valores de absorção, sem estabelecer a devida correspondência. Entretanto, a análise comparativa torna-se possível fazer essa correspondência, além de possibilitar as seguintes alterações no proposto pela literatura (Tabela 58):

- a) os quassinóides que não apresentam substituintes no C-13 ($R_3 = H$) revelam absorção dos prótons do carbono 18 entre 1,04 e 1,17 ppm; a presença de grupo hidroxila nesse carbono ocasiona maior desproteção para estes prótons, passando a absorção a dar-se em 1,45 e 1,53 ppm;
- b) o valor de absorção de 1,24 ppm atribuído aos prótons H-18 em CXXXIII {79} merece alteração, uma vez que esse quassinóide tem um grupo OH sustentado pelo C-13. O valor de 1,52 ppm atribuído nos prótons 30 coaduna-se melhor com o deslocamento químico do H-18. Em conseqüência, H-18 passa a ter 1,52 ppm como valor de absorção e H-30, 1,24 ppm.
- c) a faixa de absorção dos prótons do carbono 30 compreende valores entre 1,20 e 1,28 ppm. A presença da ligação dupla A 14 acarreta efeito anisotrópico desprotetor sobre estes prótons, justificando-se os deslocamentos químicos em 1,50 e 1,51 ppm, para o CXXXVI e o CXXXVII respectivamente; e
- d) o valor de absorção de 1,52 ppm atribuído aos prótons do carbono 30, no quassinóides CXXVIII {81},

também não se coaduna com a estrutura proposta.

8.4.1.2. Espectrometria de massa (Tabela 59)

Os quassinóides de anel A do tipo IV proporcionam, quando submetidos à espectrometria de massa, fragmentos iônicos característicos, representados por picos em m/z 165, 154, 153, 152, 151 e 121. O Esquema 48 resume as racionalizações mecanísticas de formação desses fragmentos, aliás propostas e confirmadas mediante o uso de derivados deuterados {96}. Nota-se, ainda, como são semelhantes as racionalizações de formação dos fragmentos iônicos m/z 165 e y, este último característico dos quassinóides de anel A dos tipos I e II (Esquema 23).

O anel do tipo IV não apresenta fragmentações dos tipos x, x' e y' por ter no carbono 1 carbonila ao invés de substituinte oxigenado (OH, OMe etc.) que atuaria diretamente nessas fragmentações (Esquemas 21, 22 e 24).

Os fragmentos $M^+ - H_2O$, $M^+ - MeOH - Me^{\cdot}$, $M^+ - AcOH$, $M^+ - AcOH - Me^{\cdot}$ e $M^+ - AcOH - Me^{\cdot} - MeOH$ não são exclusivos deste anel A tipo IV, nem de qualquer outro tipo (Esquema 49).

8.4.1.3. RMN¹³C

A bibliografia não consigna dados de RMN¹³C para os quassinóides deste esqueleto-padrão 12.

8.4.2. Anel A do tipo IV: Esqueleto-padrão 13

8.4.2.1. RMN¹H (Tabela 60)

8.4.2.1.1. Faixas de absorção dos prótons
(CDCl₃)

- PRÓTON H-3

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-2	(ppm)
OMe	5,29 - 5,37
OH	5,72

- PRÓTON H-4

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	2,47 - 2,50

- PRÓTON H-5

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,80 - 1,87

- PRÓTON H-6

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	
	H-6ax	H-6eq
	2,10 - 2,22	1,90 - 1,96

- PRÓTON H-7

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-14	(ppm)
OH	4,70 - 4,71
H	4,29 - 4,36

- PRÓTON H-9

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	2,88 - 3,12

- PRÓTON H-14

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-18	(ppm)
H	2,40
OH	2,79

- PRÓTON H-18

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO
Δ	C-18	(ppm)
-	H	1,05 - 1,10
12	H	1,85 - 2,03
12	OH	4,27 e 4,56

- PRÓTON H-19

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,54 - 1,64

- PROTONS H-29

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,11 - 1,18

- PRÓTONS H-30

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,05 - 1,28

Da mesma forma como se vem fazendo, não serão comentados os valores normais, aplicáveis à interpretação estrutural de qualquer substância, mas apenas as variações de valores que caracterizem determinadas peculiaridades de alguns quassinóides deste esqueleto-padrão

8.4.2.1.2. Absorção do próton H-9

Neste esqueleto-padrão 13, este próton está mais desprotegido do que no esqueleto-padrão 12 (Tabela 58), o que se deve à presença de carbonila no C-11, aparecendo então entre 2,88 e 3,12 ppm (no esqueleto-padrão 12, este próton absorve em

2,15 ppm quando C-11 sustenta OH e em 2,56-2,57 ppm quando C-11 sustenta OAc).

8.4.2.2. Espectrometria de massa

A bibliografia não menciona dados de espectrometria de massa para os quassinóides deste esqueleto-padrão 13.

8.4.2.3. RMN¹³C

Também para este método espectrométrico, a bibliografia não consigna dados para os quassinóides deste esqueleto-padrão 13.

8.4.3. Anel A do tipo IV: Esqueleto-padrão 14

8.4.3.1. RMN¹H (Tabela 61)

8.4.3.1.1. Faixas de absorção dos prótons

- PRÓTON H-3

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ASBORÇÃO(ppm)	SOLVENTE
	5,20 - 5,25	CDCl ₃ ou C ₅ D ₅ N

- PRÓTON H-4

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO(ppm)	SOLVENTE
	2,30 - 2,33	C ₅ D ₅ N

- PRÓTON H-7

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO	SOLVENTE
C-14	(ppm)	
H	4,18 - 4,24	C ₅ D ₅ N ou CDCl ₃
OH	4,55 - 4,88	

- PRÓTON H-9

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	SOLVENTE
	2,73 - 2,80	C ₅ D ₅ N
	2,42	CDCl ₃

- PRÓTON H-11

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO	SOLVENTE
C -13	(ppm)	
H	3,69 - 3,80	C ₅ D ₅ N
OH	4,29	

- PRÓTON H-12

SUBSTITUTINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	SOLVENTE
	3,44 - 3,64	C ₅ D ₅ N
	3,56	CDCl ₃

- PRÓTON H-18

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	SOLVENTE
C-13			
H		1,02 - 1,33	C ₅ D ₅ N ou CDCl ₃
OH		1,53 - 1,54	

- PRÓTONS H-19

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	SOLVENTE
	1,39 - 1,54	CDCl ₃ ou C ₅ D ₅ N

- PRÓTONS H-29

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	SOLVENTE
	0,87 - 1,13	CDCl ₃ ou C ₅ D ₅ N

- PRÓTONS H-30

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	SOLVENTE
C-13	C-14		
H	H	1,17	C ₅ D ₅ N
H	H	1,22 - 1,32	CDCl ₃
H	OH	1,33 - 1,37	C ₅ D ₅ N
OH	OH	1,62	C ₅ D ₅ N

Como anteriormente, não serão comentados aqui os valores normais, aplicáveis à interpretação estrutural de qualquer substância, mas apenas as variações de valores que caracterizem determinadas peculiaridades de alguns quassinóides deste esqueleto-padrão.

8.4.3.1.2. Absorção do próton H-9

Este próton absorve entre 2,73 e 2,80 ppm quando solvente é C_5D_5N e em 2,42 ppm quando $CDCl_3$.

Neste esqueleto-padrão 14, o efeito de desproteção exercido, sobre H-9, pela ponte metilenodioxí entre os carbonos 11 e 12 é maior que o exercido pelo grupo OH sustentado pelo C-11 no esqueleto-padrão 12, em que este próton tem deslocamentos químicos menores (C_5D_5N : 2,48-2,58 ppm; $CDCl_3$: 2,15 ppm).

8.4.3.2. Espectrometria de massa

A bibliografia fornece dados apenas para o quassinóide CXLVIII, de comportamento semelhante aos quassinóides de esqueleto-padrão 12, apresentando picos em m/z 165 (47%), 154 (18%), 153(27%) 152(26%), 151(25%) e 121(48%) (Esquema 48).

A fórmula bruta desse quassinóide CXLVIII é $C_{22}H_{30}O_7$, com pico molecular M^+ 406 (53%) e pico base m/z 167 {96} (Esquema 50).

8.4.3.3. RMN¹³C

A bibliografia não menciona dados de espectrometria de RMN¹³C para os quassinóides deste esqueleto-padrão 14.

8.4.4. Anel A do tipo IV: Esqueleto-padrão 158.4.4.1. RMN¹H (Tabela 62)8.4.4.1.1. Faixas de absorção dos prótons
(CDCl₃)

- PRÓTON H-2

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	5,82 - 5,83

- PRÓTON H-3

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	6,45 - 6,46

- PRÓTON H-7

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	4,38 - 4,55

- PRÓTON H-9

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	2,98 - 3,12

- PRÓTON H-15

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-15	(ppm)
OMe	4,15
Z ₈	5,53

- PRÓTONS H-18

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,12 - 1,17

- PRÓTONS H-19

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,52 - 1,55

- PRÓTONS H-29

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,12

- PRÓTONS H-30

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	
	H - 30a	H - 30b
	3,88	3,94 - 4,02

Como anteriormente, não serão comentados aqui os valores normais aplicáveis à interpretação estrutural de qualquer substância, mas apenas as variações de valores que caracterizem determinadas peculiaridades de alguns quassinóides deste esqueleto-padrão.

8.4.4.2. Espectrometria de massa

A bibliografia não menciona dados de espectrometria de massa para os quassinóides deste esqueleto-padrão 15.

8.4.4.3. RMN¹³C

Também para este método espectrométrico, a bibliografia não consigna dados para os quassinóides deste esqueleto-padrão 15.

8.4.5 Anel A do tipo IV: Esqueleto-padrão 16

8.4.5.1. RMN¹H (Tabela 63)

8.4.5.1.1. Faixas de absorção dos prótons (CDCl₃)

- PRÓTON H-3

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	5,25 - 5,57

- PRÓTON H-7

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	3,85 - 3,95

- PRÓTON H-16

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
Δ	
-	4,74 - 4,79
14	5,78

- PRÓTONS H-18

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-13	Δ	
H	-	0,98 - 1,05
OH	-	1,33 - 1,44
-	12	1,85 - 1,95

- PRÓTONS H-19

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-11	
α -OH	1,34 - 1,45
=O	1,52 - 1,61

- PRÓTONS H-29

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,08 - 1,16

- PRÓTONS H-30

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,09 - 1,22

Como anteriormente, não serão comentados aqui os valores normais, aplicáveis à interpretação estrutural de qualquer substância, mas apenas as variações de valores que caracterizem determinadas peculiaridades de alguns quassinóides deste esqueleto-padrão 16.

8.4.5.1.2. Absorção do próton H-7

Valenta *et al.* {11} não correlacionaram os sinais em 1,06, 1,54, 3,85 e 4,74 ppm do quassinóide CLX e 1,11,1,52,3,95, e 5,78 ppm do quassinóide CLXI com os prótons correspondentes (Tabela 63). Entretanto, a comparação destes deslocamentos químicos com os correspondentes aos de outros quassinóides do mesmo tipo estrutural permitiu estabelecer essa correlação (Tabela 63). O H-7 não pode apresentar deslocamento químico maior que o H-16, por estar ligado a um carbono que sustenta um único átomo de oxigênio. O H-16 está ligado a carbono que sustenta dois

oxigênios, o que justifica maior deslocamento químico. A presença de ligação dupla entre os carbonos 14 e 15, no quassinóide CLXI, pode justificar o deslocamento químico de 5,78 ppm para o H-16. O efeito anisotrópico desprotetor da ligação dupla provoca deslocamento paramagnético deste próton H-16.

8.4.5.2. Espectrometria de massa (Tabela 64)

Também aqui aparecem os fragmentos iônicos de m/z 165, 154, 153, 152, 151 e 121, que caracterizam os quassinóides de anel A do tipo IV. A racionalização mecanística para formação destes fragmentos encontra-se no Esquema 48.

No Esquema 51 está resumida a racionalização mecanística que conduz à formação dos fragmentos iônicos de maior abundância relativa (pico base) nos espectros do quassinóide CLVI.

8.4.5.3. RMN¹³C

A bibliografia não menciona dados de espectrometria de RMN¹³C para os quassinóides deste esqueleto-padrão 16.

8.4.6. Anel A do tipo IV: Esqueletos anômalos

8.4.6.1. RMN¹H (Tabela 65)

Os quassinóides CLXIII, CLXIV e CLXV (Figura 12) não se enquadram em nenhum dos cinco esqueletos-padrão anteriormente analisados (12, 13, 14, 15 e 16), mas possuem o anel A do

tipo IV e por esta razão foram agrupados nesse tipo estrutural.

Pode-se fazer uma comparação do anel A dos quassinóides CLXIII e CLXIV com o dos quassinóides de esqueleto-padrão 15 (Tabela 62). Verifica-se que os valores de absorção dos prótons H-3 e H-29 dos quassinóides CLXIII e CLXIV indicam a existência de substituinte desprotetor ligado ao carbono 4 (neste caso, um grupo hidroxila). Com efeito, o H-3 tem deslocamento químico de 6,71 ppm e 6,67 ppm nos quassinóides CLXIII e CLXIV, respectivamente, mas de 6,46 e 6,45 ppm nos quassinóides CLIII e CLIV, respectivamente (Tabela 62); já o sinal dos três prótons do C-29 aparece em 1,44 ppm (CLXIII), 1,41 ppm (CLXIV) e 1,12 ppm (CLIII e CLIV).

8.4.6.2. Espectrometria de massa

A bibliografia menciona dados de espectrometria de massa somente para o quassinóide CLXV. Esta substância comporta-se no espectromêtro de massa da mesma forma das outras de anel A do tipo IV, observando-se a presença de picos em m/z : 474(M^+ ; 49), 165(72), 154(32), 153(76), 152(81), 151(40), 121(72) e 283(100). A racionalização mecanística que propõe a formação do fragmento de m/z 283 encontra-se descrita no Esquema 52.

8.4.6.3. RMN¹³C

A bibliografia não menciona dados de RMN¹³C para os quassinóides deste tipo de esqueleto.

8.5.1. Anel A do tipo V: Esqueleto-padrão 178.5.1.1. RMN¹H (Tabela 66)8.5.1.1.1. Faixas de absorção dos prótons
(CDCl₃)

- PRÓTON H-2

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-2	(ppm)
α-OH	4,68 - 4,76
α-OAc	5,55 - 5,75

- PRÓTON H-7

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	4,11 - 4,32

- PRÓTON H-9

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-11	(ppm)
α-OH	2,62
=O	2,74 - 2,98

- PRÓTON H-12

SUBSTITUISTE		FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-11	C-12	
α -OAc	β -OMe	3,10 - 3,18

- PRÓTONS H-18

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,02 - 1,08

- PRÓTONS H-19

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,27 - 1,57

- PRÓTONS H-29

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	0,88 - 0,98

- PRÓTONS H-30

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,22 - 1,50

Estando todos os valores nas faixas normais de variação, não há comentários especiais a fazer.

8.5.1.2. Espectrometria de massa

A bibliografia não menciona dados de espectrometria de massa para os quassinóides deste esqueleto-padrão 17.

8.5.1.3. RMN¹³C

Também para este método espectrométrico, a bibliografia não consigna dados para os quassinóides deste esqueleto-padrão 17.

8.5.2. Anel A do tipo V: Esqueleto-padrão 18

8.5.2.1. RMN¹H (Tabela 67)

Como anteriormente, não serão comentados aqui os valores normais, aplicáveis à interpretação estrutural de qualquer substância, mas apenas as variações de valores que caracterizem determinadas peculiaridades de alguns quassinóides deste esqueleto-padrão 18.

O exame dos valores atribuídos pela literatura à H-19 - para os quassinóides CLXXVI e CLXXVIII - mostra que tais valores não correspondem a esses prótons H-19, mas aos prótons H-30, motivo que levou à troca de valores na Tabela 67.

8.5.2.2. Espectrometria de massa

A literatura consultada registra apenas dados para o quassinóide CLXXV. O Esquema 53 resume a racionalização mecânica aqui proposta para a formação dos fragmentos iônicos desse quassinóide.

8.5.2.3. RMN¹³C

A bibliografia não menciona dados de RMN¹³C para os quassinóides deste esqueleto-padrão 18.

8.5.3. Anel A do tipo V: Esqueletos Anômalos

O único exemplar de esqueleto anômalo de Anel A tipo V encontrado na literatura foi o quassinóide CLXXXII (simarolídeo, Tabela 5), de esqueleto C₂₅. No trabalho correspondente, a estrutura foi determinada mediante raios-X, tornando-se assim desnecessárias outras técnicas, motivo pelo qual não há dados de espectrometria de massa nem de RMN¹³C, e quanto a RMN¹H foram adicionados apenas dados para as metilas 18, 19, 29 e 30, como se segue:

H	(ppm)	J (Hz)
18	1,16	-
19	1,00	-
29	0,90	6
30	0,91	-

8.6.1. Anel A do tipo VI: Esqueleto-padrão 198.6.1.1. RMN¹H (Tabela 68)8.6.1.1.1. Faixas de absorção dos prótons
(CDCl₃)

- PRÓTON H-1

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-2	(ppm)
W	6,21 - 6,37
W ₂	
OAc	6,62

- PRÓTON H-15

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	5,79 - 6,02

- PRÓTONS H-19

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-11	(ppm)
OAc	1,32 - 1,39
OMe	1,50

- PRÓTONS H-29

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,11 - 1,18

Estando todos os valores nas faixas normais de variação, não há comentários especiais a fazer.

8.6.1.2. Espectrometria de massa

A bibliografia não menciona dados de espectrometria de massa para os quassinóides deste esqueleto-padrão 19.

8.6.1.3. RMN¹³C (Tabela 69)8.6.1.3.1. Faixas de absorção dos carbonos (C₅D₅N)

<u>C</u>	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
1	129,2 - 130,1
2	148,8 - 150,2
3	194,6 - 195,1
4	43,7 - 43,8
5	40,3 - 40,9
6	29,8 - 29,9
7	82,9 - 84,3
8	46,3 - 46,6
9	41,3 - 42,1

<u>C</u>	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
10	39,5 - 39,6
11	71,1 - 71,3
12	75,9 - 77,0
13	82,5 - 82,6
14	52,3
15	66,2 - 68,3
16	168,2 - 172,7
18	171,1 - 173,6
19	17,6 - 17,8
29	12,4 - 12,5
30	73,3 - 74,1

Estando todos os valores nas faixas normais de variação, não há comentários especiais a fazer.

8.7.1. Anel A do tipo VII: Esqueleto-padrão 20

8.7.1.1. RMN¹H (Tabela 70)

Apesar de possuir tipos diferentes de substituintes no C-15 (Y_1 , OAc, Z_9 e X_1), os quatro quassinóides deste esqueleto-padrão (CLXXXIX, CXC, CXCI e CXCII) têm os dados de RMN¹H em tudo semelhantes entre si, dispensando-se assim qualquer comparação.

8.7.1.2. Espectrometria de massa (Tabela 71)

Analisando-se o Esquema 54, onde estão representadas as racionalizações mecanísticas de formação dos fragmentos iônicos assinalados na Tabela 71, vê-se que a maioria desses fragmentos não tem grande importância na caracterização estrutural dos quassinóides de esqueleto-padrão 20, limitando-se essa formação à perda de moléculas de água e a rearranjos no substituinte do carbono 15.

Nos espectros desses quatro quassinóides, o único ponto a ressaltar é a presença de pico de m/z 151 correspondente ao fragmento iônico γ (Esquema 54), como também se observa nos quassinóides de anel A do tipo I (Esquema 23), entre outros. Em face disto, verifica-se que o fragmento γ não caracteriza quassinóides de um tipo particular de anel A.

8.7.1.3. RMN¹³C

A bibliografia não menciona dados de RMN¹³C para este esqueleto-padrão.

8.8.1. Anel A do tipo VIII: Esqueleto-padrão 21

8. 8.1.1. RMN¹H (Tabela 72)

8.8.1.1.1. Faixas de absorção dos prótons
(CDCl₃)

- PRÓTONS H-2 e H-3

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	6,96 - 6,99

- PRÓTONS H-6

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	2,99 - 3,00

- PRÓTON H-7

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-15	
Z ₈	4,93
OMe	4,64 - 4,72
OH	
H	4,47 - 4,53

- PRÓTON H-9

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-11	
OMe	2,96
OH	3,79 - 3,88

- PRÓTON H-12

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-12	(ppm)
OMe	3,43
OH	3,71 - 3,92

- PRÓTON H-15

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-15	(ppm)
OMe	4,18
OH	4,76
Z ₈	5,37

- PRÓTONS H-18

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-15	(ppm)
H	1,05
OMe	1,17
Z ₈	
OH	1,32

- PRÓTONS H-19

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	2,21 - 2,39

- PRÓTONS H-29

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	2,18 - 2,26

- PRÓTONS H-30

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	
	H-30a	H-30b
	3,72 - 3,78	4,10 - 4,14

Como anteriormente, não serão comentados aqui os valores normais, aplicáveis à interpretação estrutural de qualquer substância, mas apenas as variações de valores que caracterizem determinadas peculiaridades de alguns quassinóides deste esqueleto-padrão 21.

8.8.1.1.2. Absorção do próton H-7

O quassinóide CXCIIV tem para o H-7 o valor de absorção de 4,93 ppm por causa do grupo Z_8 ligado ao C-15. Este grupo é muito volumoso e, devido às rotações a ele inerentes, desprotege o próton H-7.

Grupos como hidroxila e metoxila (CXCV e CXCVI) no C-15 têm menor efeito desprotetor sobre H-7, fazendo com que esse tenha deslocamento químico de 4,64 e 4,72 ppm, respectivamente.

A ausência de substituinte no C-15 (CXCVII) confere a

H-7 deslocamento químico em campo mais alto, isto é, em 4,47-4,53 ppm.

8.8.1.1.3. Absorção do próton H-9

A aromaticidade do anel A faz com que o anel B assumira conformação de meia-cadeira, aproximando-se os carbonos 9 e 11. Com esta aproximação, a ausência de um grupo metoxila no C-11 (o que acontece no quassinóide CXCVII) exerce efeito protetor marcante sobre o próton H-9, resultando um em deslocamento químico de 2,96 ppm, ao passo que um grupo OMe ligado a C-11 confere ao H-9 o deslocamento químico de 3,79-3,88 ppm.

8.8.1.2. Espectrometria de massa

A bibliografia não menciona dados deste tipo de técnica para os quassinóides deste esqueleto-padrão 21.

8.8.1.3. RMN¹³C

Também para este método espectrométrico, a bibliografia não consigna dados para os quassinóides deste esqueleto-padrão 21.

8.8.2. Anel A do tipo VIII: Esqueleto-padrão 22

8.8.2.1. RMN¹H (Tabela 73)

8.8.2.1.1. Faixas de absorção dos prótons
(CDCl₃)

- PRÓTONS H-2 e H-3

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	6,98 - 7,07

- PRÓTONS H-6

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	
	H-6a	H-6b
	2,87 - 3,18	2,75 - 3,02

- PRÓTON H-7

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	4,85 - 5,03

- PRÓTON H-9

SUBSTITUINTE		FAIXA DE ABSORÇÃO
C-30	H-9	(ppm)
OAc	α	4,58
	β	3,83

- PRÓTON H-12

SUBSTITUINTE				FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-11	C-15	H-9	Δ	
=O	OAc	α	-	5,12
=O	OAc	β	-	5,50
OAc	H	-	9(11)	5,52 - 5,65
OAc	OAc	-	9(11)	5,72

- PRÓTON H-15

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
H-9	
α	5,88 - 6,08
β	5,50

- PRÓTONS H-18

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,07 - 1,30

- PRÓTONS H-19

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,83 - 2,28

- PRÓTONS H-29

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	2,17 - 2,24

- PRÓTONS H-30

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	
	H-30a	H-30b
	3,65 - 4,10	3,91 - 4,33

Como anteriormente, não serão comentados aqui os valores normais, aplicáveis à interpretação estrutural de qualquer substância, mas apenas as variações de valores que caracterizem determinadas peculiaridades de alguns quassinóides deste esqueleto-padrão 22.

8.8.2 1 2. Absorção do próton H-7

O deslocamento químico de 4,43 ppm atribuído ao próton H-7 do quassinóide CCI não se coaduna com os valores observados para os outros dois quassinóides da Tabela 73, uma vez que as mudanças estruturais ocorridas em R, R₁ e Δ não afetam significativamente a este próton a ponto de tornar mais alto o campo em que aparece o sinal, do que os demais quassinóides deste esqueleto-padrão.

8.8.2.1.3. Absorção do próton H-12

O quassinóide CXCIX tem H-12 com deslocamento químico de 5,50 ppm porque o próton H-9 em posição β faz com que o anel C assumira conformação de meia-cadeira e aproxime o H-12 do grupo

OAc sustentado pelo C-15. A carbonila deste grupo exerce efeito anisotrópico desprotetor sobre este próton (H-12).

No quassinóide CCI, H-12 sofre o mesmo tipo de efeito descrito *ut supra*, devido à existência da ligação dupla $\Delta^{9(11)}e$, além disto, sofre também o efeito desprotetor do grupo OAc sustentado pelo carbono 11. Justifica-se, assim, o deslocamento químico de 5,72 ppm para este próton.

Os valores de absorção do H-12 no quassinóide CCII são devidos à presença de acetoxila no C-11 (5,52-5,65 ppm).

O deslocamento químico do H-12 (5,12 ppm) do quassinóide CC justifica-se pela ausência dos efeitos anteriormente explicados.

8.8.2.1.4. Absorção do próton H-15

A estereoquímica do C-9 (CXCIX) com o átomo de hidrogênio na posição B conduz o H-15 a menor deslocamento químico do que o verificado nos outros dois quassinóides.

8.8.2.2. Espectrometria de massa

A bibliografia não menciona dados deste método para os quassinóides deste esqueleto-padrão 22.

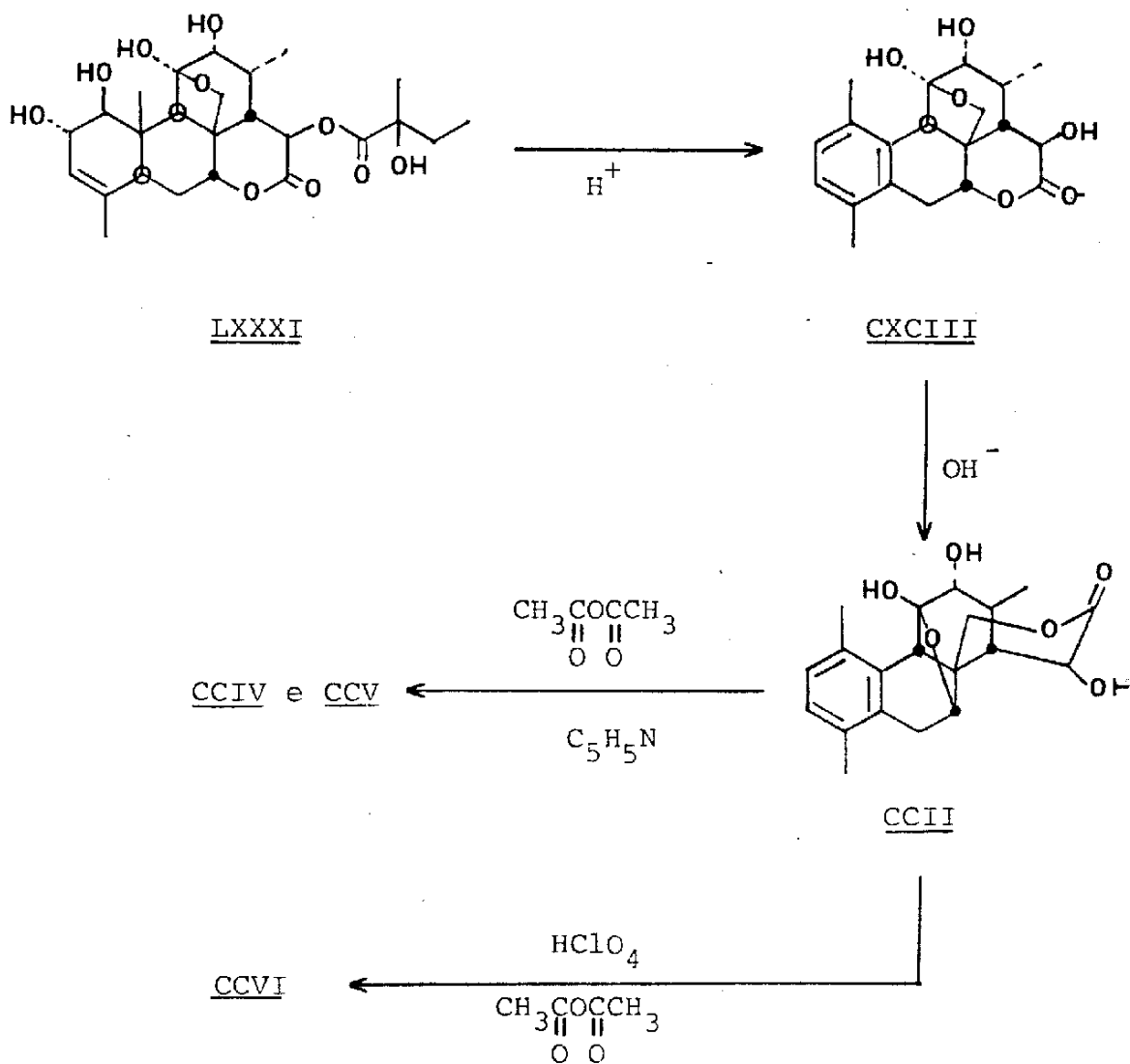
8.8.2.3. RMN¹³C

Também para este método espectrométrico, a bibliografia não consigna dados para os quassinóides deste esqueleto-padrão 22.

8.8.3. Anel A do tipo VIII: Esqueleto-padrão 23

8.8.3.1. RMN¹H (Tabela 74)

Os três quassinóides pertencentes a este esqueleto-padrão são derivados acetilados do isoglaucanol A (CCII), oriundo por tratamento alcalino do glaucanol (CXCIII), este por sua vez produto da reação da glaucarubina (LXXXI) com ácido.



8.8.3.1.1. Faixas de absorção dos prótons
(CDCl₃)

- PRÓTONS H-2 e H-3

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	6,93 - 7,04

- PRÓTON H-6

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	2,93 - 3,03

- PRÓTON H-7

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C-7	
C-7-O-C-11	4,48 - 4,53
OAc	5,47

- PRÓTON H-9

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
C -11	
OH	2,97
OAc	3,52 - 3,56

- PRÓTON H-12

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-11	(ppm)
OH	4,89
=O	5,07
OAc	5,53

- PRÓTON H-15

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	4,83 - 4,92

- PRÓTONS H-18

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,13 - 1,19

- PRÓTONS H-19

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	2,06 - 2,23

- PRÓTONS H-29

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	2,17 - 2,20

- PRÓTONS H-30

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)	
	H-30a	H-30b
	3,92 - 4,06	4,37 - 4,43

Como anteriormente, não serão comentados aqui os valores normais, aplicáveis à interpretação estrutural de qualquer substância, mas apenas as variações de valores que caracterizem determinadas peculiaridades de alguns quassinóides deste esqueleto-padrão 22.

8.8.3.1.2. Absorção do próton H-12

O sinal em 4,83 ppm atribuído ao H-12 do quassinóide CCV {25} não se justifica porque o carbono 11 sustenta um grupo acetoxila que desprotege anisotropicamente este próton. O próton H-12 do CCV não pode ter o mesmo deslocamento químico do H-12 do quassinóide CCIV. Por esta razão, foram trocados os deslocamentos químicos dos prótons H-12 e H-15 (Tabela 74).

8.8.3.2. RMN¹³C

Também para este método espectrométrico, a bibliografia não consigna dados para os quassinóides desse esqueleto-padrão.

8.9.1. Anel A do tipo IX: Esqueleto-padrão 248.9.1.1. RMN¹H (Tabela 75)8.9.1.1.1. Faixas de absorção dos pró-
tons (CDCl₃)

- PRÓTON H-3

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	5,90 - 6,14

- PRÓTON H-6

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
Δ^5	5,91 - 6,02

- PRÓTON H-9

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	1,99 - 2,13

- PRÓTON H-11

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	4,85 - 5,15

- PRÓTON H-12

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	4,30 - 4,32

- PRÓTON H-13

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
	3,02 - 3,03

- PRÓTONS H-14

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-30	(ppm)
-O-C-13	3,46
H	2,80 - 2,90

- PRÓTONS H-18

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
C-30	(ppm)
-O-C-13	1,58
H	1,14 - 1,16

- PRÓTONS H-19

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
Δ	(ppm)
-	1,47
5	1,70 - 1,72

- PRÓTONS H-29

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO
Δ	(ppm)
-	2,10
5	2,21 - 2,22

- PRÓTONS H-30

SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)		
	H - 30	H - 30a	H - 30b
C-30	H - 30	H - 30a	H - 30b
-O-C-13	-	3,60	4,16
H	1,50 - 1,60	-	-

Como anteriormente, não serão comentados aqui os valores normais, aplicáveis à interpretação estrutural de qualquer substância mas apenas as variações de valores que caracterizem determinadas peculiaridades de alguns quassinóides desse esqueleto-padrão 24.

8.9.1.1.2. Absorção do próton H-9

A faixa de absorção deste próton é de 1,99-2,13 ppm. Este esqueleto-padrão faz com que o próton H-9 se aproxime da carbonila do anel γ -lactônico, a qual exerce efeito protetor sobre H-9. Esta afirmativa é confirmada pela comparação dos valores de absorção do H-9 deste esqueleto-padrão (1,99-2,13 ppm) com os valores do H-9 do esqueleto-padrão 2 (2,33-2,61 ppm: Tabela 32).

8.9.1.2. Espectrometria de massa

O quassinóide CCVIII é o único deste tipo que aparece na literatura contendo dados de espectrometria de massa. A racionalização mecanística de formação dos fragmentos iônicos correspondentes aos principais picos que aparecem no espectro de massa está no Esquema 55.

Merece destaque o fato deste esqueleto-padrão também fornecer fragmentação que conduz a cátion análogo ao do tipo γ com m/z 123.

8.9.1.3. RMN¹³C (Tabela 76)

8.9.1.3.1. Faixas de absorção dos carbonos (CDCl_3)

<u>C</u>	SUBSTITUINTE	FAIXA DE ABSORÇÃO (ppm)
2		205,4 - 212,0
3		127,0 - 133,0
4	sem Δ^5	177,6
	com Δ^5	166,4
5	sem Δ^5	53,9
	com Δ^5	165,0
6	sem Δ^5	41,8
	com Δ^5	116,3
7	sem Δ^5	209,8
	com $-\Delta^5$	198,2
8		45,5 - 47,7
9		51,9 - 53,2
10		48,8 - 52,2
11		67,6 - 67,8
12		83,6 - 83,7
13		32,2 - 37,0
14		31,4 - 40,7
15		176,5
18		16,4 - 16,9
19		13,9 - 21,4
29		21,5 - 24,2
30		17,5 - 21,5

8.10.1. Anel A do tipo X: Esqueleto-padrão 25

8.10.1.1. RMN¹H (Tabela 77)

Este esqueleto-padrão constitui-se de um quassinóide (CCX) e seu derivado metilado (CCXI) não sendo possível, portanto, qualquer generalização sobre os deslocamentos químicos dos prótons desse esqueleto-padrão.

8.10.1.2. Espectrometria de massa

A bibliografia não menciona dados de espectrometria de massa para os quassinóides desse-esqueleto-padrão 25.

8.10.1.3. RMN¹³C

Também para este método espectrométrico, a bibliografia não consigna dados para os quassinóides deste esqueleto-padrão 25.

8.11.1. Anel A do tipo XI: Esqueleto-padrão 26

8.11.1.1. RMN¹H (Tabela 78)

O artigo de Furuno *et al.* {162} relata os dados de RMN¹H e ¹³C sem identificar a correlação dos deslocamentos químicos com os átomos de ¹H e ¹³C correspondentes.

A feição dos sinais e a comparação entre os dados do quassinóide CCXIII e do seu derivado acetilado CCXIV permiti-

ram estabelecer os assinalamentos descritos na Tabela 73.

8.11.1.2. Espectrometria de massa

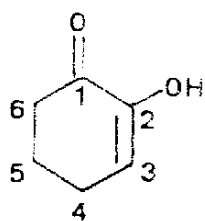
Os Esquemas 56 e 57 racionalizam mecanisticamente a formação dos fragmentos iônicos correspondentes aos principais picos que aparecem nos espectros de massa dos quassinóides CCXIII e CCXIV.

O pico de m/z 191 (100), representado no Esquema 56, pode servir para diagnosticar esse tipo de anel A.

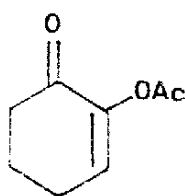
8.11.1.3. $RMN^{13}C$ Tabela 79)

Os deslocamentos químicos dos carbonos C-9, C-11 e C-12 foram identificados com base na comparação de seus valores com os apresentados por duas ciclohexenonas substituídas {105}.

Estas ciclohexenonas estão representadas a seguir junto aos deslocamentos químicos de seus carbonos.



A



B

<u>C</u>	A	B
1	195,0	190,9
2	146,8	144,7
3	118,1	135,6
4	24,4	24,1
5	23,8	22,0
6	36,1	37,4

Os carbonos 1 e 2, correspondentes aos carbonos 11 e 12 dos quassinóides, tem seus deslocamentos químicos inalterados coma mudança do grupo substituinte (OH ou OAc). O carbono 3, correspondente ao C-9 dos quassinóides, apresenta $\Delta\delta$ de 17,5 ppm quando o grupo substituinte passa de hidroxila (A) para acetoxila (B).

Voltando aos quassinóides CCXIII e CCXIV, verifica-se que: os valores de 192,0 e 195,9 ppm correspondem ao C-12; 142,6 e 145,1 ppm correspondem ao C-11. Os deslocamentos químicos de 138,6 ppm e 153,0 ppm mantem entre si $\Delta\delta$ de 14,4 ppm, valor este bastante próximo ao apresentado pelo carbono 3 das duas ciclohexenonas ($\Delta\delta = 17,5$ ppm), justificando assim, a atribuição de 138,6 ppm e 153,0 ppm ao carbono 9.

8.12.1. Anel A do tipo anômalo

Dentro desta subdivisão estão colocados cinco quassinóides de anel A com estrutura diferente da apresentada pelos onze tipos anteriormente discutidos.

As estruturas desses cinco quassinóides estão representadas na Figura 13, seus dados de RMN¹H, espectrometria de massa e RMN¹³C estão na Tabela 80, Esquemas 58 e 59, e na Tabela 81, respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

1. LONDON, E.; *et al.* (1950), J. Chem. Soc., __: 3431-40.
2. ADAMS, R. & Whaley, W.M. (1950), J. Am. Chem. Soc., 72: 375-9.
3. HAM, E. A.; *et al.* (1954), J. Am. Chem. Soc., 76: 6066-8.
4. ESCHENMOSER, A.; *et al.* (1955), Helv. Chim. Acta, 38 (226): 1890-904.
5. ALTMAN, R. F. A. (1956), Bol. Tec. Inst. Agron. Norte (Belém, Brasil), (31): 3-111.
6. RASGONI, R. P. & Dhar, M. L. (1957), J. Sci. Industr. Res., 16B: 74-80.
7. DRUEY, J. (1960), Angew. Chem., (18): 677-85.
8. KREBS, K. G. & Ruber, H.E. (1960), Arzneimittel Forsch., 10: 500-5 / C.A. 1960: 24577h.
9. GEISSMAN, T. A. & Chandorkar, K. R. (1961), J. Org.Chem., 26: 1217-20.
10. INAMOTO, N.; *et al.* (1961), Bull. Chem. Soc. Jpn., 34 (5): 888-9.
11. VALENTA, Z.; *et al.* (1961), Tetrah., 15: 100-10.

12. GEISSMAN, T. A. & Ellestad, G. A. (1962), *Tetrah. Lett.*, (23): 1083-8.
13. POLONSKY, J. & Zylber, J. (1962), *Bull. Soc. Chim. de France*, ___: 1715-21.
14. VALENTA, Z.; *et al.* (1962), *Tetrah.*, 18: 1433-41.
15. CARMAN, R. M. & Ward, A. D. (1962), *Austral. J. Chem.*, 15 (4): 807.
16. NOOTEBOOM, H. P. (1962), *Flora Malesiana (Ser.I)*, 6: 193-226.
17. ZYLBER, J.; *et al.* (1963), *Bull. Soc. Chim. de France*, ___: 1322-4.
18. LAVIE, D. & Koye, I. A. (1963), *J. Chem. Soc.*, ___: 5001-2.
19. THOI, L. - V. & Suong, N.-N. (1963), *Ann. Fac. Sci. Univ. Saigon*, (1): 43-51 / C.A. (1966) 65: 14.091a.
20. WALTERS, S.M.. *Methods of classical plant taxonomy*. In: *Chemical plant taxonomy*, Swain, T., London, Academic Press Inc., 1963.
21. BROWN, W. A. C. & Sim, G. A. (1964), *Proc. Chem.Soc.*, ___: 293-4.
22. CASINOVI, C. G. & Ceccherelli, P. (1964), *Tetrah. Lett.*, (52): 3991-7.
23. DREYER, D. L. (1964), *Experientia*, 22 (6): 297-9.
24. GEISSMAN, T. A. (1964), *Ann. Review Pharm.*, (4): 305-15.
25. POLONSKY, J.; *et al.* (1964), *Bull. Soc. Chim. de France*, : 1818-26.

26. POLONSKY, J. (1964). Proc. Chem. Soc., ___: 292-3.
27. POLONSKY, J. & Fourrey, J. - L. (1964), Tetrah. Lett., (52): 3983-90.
28. ZYLBER, J. & Polonsky, J. (1964), Bull. Soc. Chim. de France, ___: 2016-9.
29. HUTCHINSON, J.; *The genera of flowering plant*, vol. I e II. London, Oxford University Press, 1964.
30. JAIN, M. K. (1964), Indian J. Chem., 2B (1): 40.
31. ENGLER, A.; *Syllabus der Pflanzfamilien*, vol. II. Melchior, H., Berlin, Gebriider Borntraeger, 1964.
32. CASINOVI, C. G.; *et al.* (1965), Tetrah. Lett., (27): 2273-9.
33. DAVIDSON, T. A.; *et al.* (1965), Can. J. Chem., 43: 2996-3007.
34. GAUDEMER, A. & Polonsky, J. (1965), Phytochem., 4: 149-53.
35. GODTFREDSSEN, W. O.; *et al.* (1965), Tetrah; 21: 3505-30.
36. POLONSKY, J. & Bourguignon - Zylber, N. (1965), Bull. Soc. Chim. de France, ___: 2793-9.
37. CHIARLO, B. & Pinca, M. C. (1965), Boll. Chim. Fram., 104: 485-9.
38. WINTERSTEINER, O.; *et al.* (1965), J. Org. Chem., 30: 2847-9.
39. MORON, J.; *et al.* (1966), Experientia, 22 (8): 511-2.
40. MOSS, G. P. (1966), Planta Medica (Suppl.), ___: 86-96.
41. POLONSKY, J. (1966), Planta Medica (Suppl.), ___: 107-16.
42. POPJÁK, G. & Cornforth J.W. (1966), Biochem. J., 101:

- 553-68.
43. CASINOVI, C. G.; *et al.* (1966), *Ann. 1st Super.Sanitã*, 2:
414 /C. A. (1967), 66: 75879.
44. GAUDEMER, A. (1967), *Bull. Soc. Chim. de France*, (2) 406-
-14.
45. GAUDEMER, A.; *et al.* (1967), *Bull. Soc. Chim. de France*,
(5): 1676-85.
46. POLONSKY, J.; *et al.* (1967), *Experientia*, 23 (6): 424-6.
47. CHAWLA, A. & Dev, S. (1967), *Tetrah. Lett.*, (48): 4837-
-43.
48. DUNCAN, G. R. & Henderson, D. B. (1968), *Experientia*,
24 (8): 768-9.
49. FOURREY, J. -L.; *et al.* (1968), *Org. Mass Spectrom.*, 1:
819-33.
50. MORON, J. & Polonsky, J. (1968), *European J. Biochem.*, 3:
488-91.
51. MORON, J. & Polonsky, J. (1968), *Tetrah. Lett.*, (4): 385-
-90.
52. POLONSKY, J.; *et al.* (1968), *C. R. Acad. Sc. Paris*, 267
(Serie C): 1346-9.
53. SIM, K. Y.; *et al.* (1968), *J. Org. Chem.*, 33 (1): 429-31.
54. STÖCKLIN, W. & Geissman, T. A. (1968), *Tetrah. Lett.*, (57):
6007-10.
55. POLONSKY, J. (1968), *Ciência e Cultura*, 20 (1): 19-31.
56. MURAE, T.; *et al.* (1969), *Tetrah. Lett.*, (35): 3013-6.
57. STÖCKLIN, W.; *et al.* (1969), *Phytochem.*, 8: 1565-9.
58. GEISSMAN, T. A. & Crout, D. H.; *Organic Chemistry of Secun-
dary Plant Metabolism*. California, Freeman, Cooper &

Cia., 1969.

59. POLONSKY, J.; *et al.* (1969), C. R. Acad. Sc. Paris, 268
(Serie C): 1392-5.
60. BOHLMANN, F. & Rao, V.S.B. (1969), Chemisch Berichte, 102
(5): 1774-5.
61. HIKINO, H.; *et al.* (1970), Chem. Pharm. Bull., 18(1): 219-
20.
62. HIKINO, H.; *et al.* (1970), Chem. Pharm. Bull., 18(5): 1082.
63. MURAE, T.; *et al.* (1970), Bull. Chem. Soc. Jpn., 43 (3):
969.
64. MURAE, T.; *et al.* (1970), Bull. Chem. Soc. Jpn., 43 (9):
3021.
65. MURAE, T.; *et al.* (1970), Chem. Pharm. Bull., 18 (12): 2590-
1.
66. SOTÖCKLIN, W. & Geissman, T.A. (1970), Phytochem., 9:
1887-9.
67. STÖCKLIN, W.; *et al.* (1970), Tetrah. Lett., (27): 2399-
402.
68. THOI, L. - V. & Suong, N. -N. (1970), J. Org. Chem., 35
(4): 1104-9.
69. VIALA, B. & Polonsky, J. (1970), C. R. Acad. Sc. Paris,
271 (Serie C): 410-3.
70. JOHNS, S.R.; *et al.* (1970). Aust. J. Chem., 23: 629-30.
71. BOURGUIGNON-ZYLBER, N. & Polonsky, J. (1970), Bull. Chem.
Therap., 5 (6): 396-400.
72. HIKINO, H.; *et al.* (1971), Chem. Pharm. Bull., 19 (1):
212-3

73. HIKINO, H.; *et al.* (1971), Chem. Pharm. Bull., 19 (10): 2203-4.
74. HIKINO, H.; *et al.* (1971), Chem Pharm. Bull., 19 (10): 2211-2.
75. MERRIEN, A. & Polonsky, J. (1971), J. Chem. Soc., Chem. Comm., (): 261-3.
76. MITCHELL, R. E.; *et al.* (1971), Phytochem., 10: 411-7.
77. MORON, J.; *et al.* (1971), Phytochem., 10: 585-92.
78. MURAE, T.; *et al.* (1971), Chem. Pharm. Bull., 19 (11): 2426-8.
79. MURAE, T.; *et al.* (1971), Tetrah., 27: 1545-55.
80. MURAE, T.; *et al.* (1971). Tetrah. Lett., (42): 3897-900.
81. TRESKA, J. P.; *et al.* (1971), C.R. Acad. Sci. Paris, 273 (9): 601-4.
82. MITCHELL, R.E. & Geissman, T. A. (1971), Phytochem., 10 (7): 1559-67.
83. SÁNCHEZ, E. & Comin, J. (1971), Phytochem., 10 (9): 1155-9.
84. KAPOOR, S. K.; *et al.* (1971), Phytochem., 10 (12): 3333.
85. VITAGLIANO, J. C. & Comin, J. (1972), Phytochem., 11 (2): 807-10.
86. HERZ, W.; *et al.* (1972), Phytochem., 11 (10): 3061-3.
87. IYER, V. S. & Rangaswami, S. (1972), Current Science, 41 (4): 140-1.
88. KUPCHAN, S.M.; *et al.* (1973), J. Org. Chem., 38 (1): 178-9.

89. MURAE, T.; *et al.* (1973), *Tetrah.*, 29 (11): 1515-22.
90. POLONSKY, J. (1973), *Fortsch. Chem. Org. Naturstoffe*, 30: 101-50.
91. KONDO, Y. & Takemoto, T. (1973), *Chem. Pharm. Bull.*, 21 (4): 837-9.
92. CAM, J. J. L. (1973), *Bul. Soc. Quim. Peru*, 39 (4): 204-10.
93. MURAE, T., *et al.* (1973), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46 (11): 3621-2.
94. JEWERS, K. & Ross, M. S. F. (1973), *Phytochem.*, 12: 956-8.
95. BOX, V.G. & Taylor, D. R. (1973), *Phytochem.*, 12: 956.
96. MURAE, T.; *et al.* (1974), *Org. Mass Spectrom*, 8: 297-301.
97. VILLATORO, B. S.; *et al.* (1974), *Phytochem.*, 13: 2018-9.
98. TAKHTAJAN, A., The Chemical approach to plant classification with special reference to the higher *taxa* of Magnoliophyta. In: 25th NOBEL SYMPOSIUM, Chemistry in Botanical Classification. Bendz, G. & Stantesson, J.; Sweden, 1974.
99. CRONQUIST, A., Chemical plant Taxonomy: a generalist's view of a promising specialty. In: 25th NOBEL SYMPOSIUM, Chemistry in Botanical Classification. Bendz, G. & Stantesson, J.; Sweden, 1974.
100. HIKINO, H.; *et al.* (1975), *Phytochem.*, 14 (11): 2473-81.
101. KUPCHAN, S. M.; *et al.* (1975), *J. Org. Chem.*, 40(5): 548-54.
102. KUPCHAN, S. M. & Lacadie, J. A. (1975), *J. Org. Chem.*,

- 40 (5): 654-6.
103. MURAE, T.; *et al.* (1975), Chem. Pharm. Bull., 23 (9): 2188-90.
104. POLONSKY, J.; *et al.* (1975), Experientia, 31 (10): 1113-4.
105. POLONSKY, J.; *et al.* (1975), J. Org. Chem., 40 (17): 2499-504.
106. CAM, J. J. L. (1975), Bol. Soc. Quim. Peru, 41 (1): 14-30.
107. KUPCHAN, S. M. & Strulman, D. R. (1976), J. Org. Chem., 41 (21): 3481-2.
108. LIAO, L. -L.; *et al.* (1976), Molecular Pharm., 12 (1): 167-76.
109. POLONSKY, J.; *et al.* (1976), Phytochem., 15: 337-9.
110. OHMOTO, T.; *et al.* (1976), Chem. Pharm. Bull., 24 (7): 1532-6.
111. LASSAK, E. V.; *et al.* (1977), Phytochem., 16: 1126-7.
112. LEE, K. -H. & Imakura, Y. (1977), J. Chem. Soc., Chem. Comm., (2): 69-70.
113. PASCARD, C.; *et al.* (1977), J. Chem. Research (s), ____: 324-5.
114. OGURA, M.; *et al.* (1977), Lloydia, 40 (6): 579-84.
115. WANI, M. C.; *et al.* (1977), J. Chem. Soc., Chem. Comm., (9): 295-6.
116. GHOSH, P. C.; *et al.* (1977), Lloydia, 40 (4): 364-9.
117. POLONSKY, J.; *et al.* (1977), Israel J. Chem., 16 (1): 16-9.

118. JOSHI, B. S.; *et al.* (1977), *Heterocycles*, 7 (1): 193-200.
119. CORDELL, G. A.; *et al.* (1978), *Lloydia*, 41 (2): 166-8.
120. POLONSKY, J.; *et al.* (1978), *Experientia*, 34 (9): 1122-3.
121. SEIDA, A. A.; *et al.* (1978), *Lloydia*, 41 (6): 584-7.
122. WANI, M. C.; *et al.* (1978), *Lloydia*, 41 (6): 578-83.
123. OEI-KOCH, A.; & KRAUS, L. (1978), *Planta Medica*, 34(3):
339-46.
124. KHAN, S. A. & Shamsuddin, K. M. (1978), *Indian J. Chem.*,
16B: 1045-60.
125. LEE, K.-H.; *et al.* (1979), *J. Org. Chem.*, 44 (13):2180-5.
126. POLONSKY, J.; *et al.* (1979), *C.R. Acad. Sci. Paris*, 288
(Serie C): 269-71.
127. POLONSKY, J.; *et al.* (1979), *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*
(15): 641-2.
128. WANI, M. C.; *et al.* (1979), *Tetrah.*, 35 (1): 17-24.
129. YANG, J.-S.; *et al.* (1979), *Hsueh Hsueh Pao*, 14 (3):167-
-77 / *C. A.* (1980), 92: 72.679a.
130. ALLEN, J. K.; *et al.* (1979), *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*,
____: 280-2.
131. ONAM, K. D. & McPhail, A. I. (1979), *J. Chem. Research*,
____(1): 14.
132. DOMÍNGUEZ, X. A.; *et al.* (1979), *Rev. Latino-amer. Quim.*,
10 (3): 138-40.
133. DARWISH, F. A.; *et al.* (1979), *J. Pharm. Pharmacol.* 31,
Suppl. (Br. Pharm. Conf. 1979)/ *C. A.* 92: 177396j.
134. NGO, V. T.; *et al.* (1979), *Duoc. Hoc.*, 4: 15-7 / *C. A.* 92:
191.396r.

135. WAGNER, H.; *et al.* (1979), *Planta Medica*, 36 (2): 113-8.
136. SUGIMOTO, Y.; *et al.* (1979), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52
(10): 3027-32.
137. CANE, D. E. (1980), *Tetrah.*, 36: 1109-59.
138. POLONSKY, J.; *et al.* (1980), *J. Nat. Prod.*, 43 (4): 503-
-9.
139. POLONSKY, J.; *et al.* (1980), *Tetrah.*; 36: (20-21): 2983-
-8.
140. POLONSKY, J.; *et al.* (1980), *Tetrah. Lett.*, 21(19): 1853-
-6.
141. MATSUMURA, S.; *et al.* (1980), *Ger. Offen.* 2,941,449, (Cl.
C07D471/04), 17Apr 1980, Japan. Appl. 78/126,352,140 ct
1978; 21 pp / C.A. 93: 114,495r.
142. GIESBRECHT, A. M.; *et al.* (1980), *Phytochem.*, 19 : 313-
-5.
143. SHERMAN, M. M.; *et al.* (1980), *Phytochem.*, 19: 1499-501.
144. DAHLGREN, R. M. T. (1980), *Bot. J. Linneau Soc.* 80(2):91-
-124.
145. CLARKE, P. J.; *et al.* (1980), *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*
I, 1 (7): 1614-7.
146. POPINIGIS, I.; *et al.* (1980), *Trib. Farm.*, 48 (1-2): 24-43.
147. LI, X. & Tso, S.-H. (1980), *Chung Ts'ao Yao*, 11 (12):
530-2 / C.A. 95: 280c.
148. ZHANG, J.-S.; *et al.* (1980), *Tzu Jan Tsa Chih*, 3 (5):395-
-6 / C.A. 94: 103,758.
149. CASINOVI, C. G.; *et al.* (1983), *Phytochem.*, 22 (12):2871-
-3.

150. DARISE, M.; *et al.* (1982), *Phytochem.*, 21 (8): 2091-3.
151. GOTTLIEB, O. R.; *Micromolecular evolution, systematics and ecology.* Berlin, Springer - Verlag, 1982.
152. ISHIBASHI, M.; *et al.* (1982), *Tetrah. Lett.*, 23(11): 1205-6.
153. MORETTI, C.; *et al.* (1982), *Tetrah. Lett.*, 23 (6): 647-50.
154. POLONSKY, J.; *et al.* (1982), *Tetrah. Lett.*, 23 (8): 869-72.
155. OKORIE, D.A. (1982), *Phytochemist.*, 21 (9): 2424-6
156. SUONG, N.-N.; *et al.* (1982), *Tetrah. Lett.*, 23(49): 5159-62.
157. KHAN, S. A.; *et al.* (1982). *Indian J. Chem.*, 21B (12): 1133-4.
158. MALEK, N.B.H. A. & Davies, D. I. (1982), *Sains Malays*, 11 (2): 87-103.
159. LIN, L.; *et al.* (1982), *Huaxue Xuebao*, 40 (1): 73-8 /C. A. 96: 177.955y.
160. FORGACS, P.; *et al.* (1982), *Planta Medica*, 46 (3): 187-9.
161. OHMOTO, T. & Koike, K. (1982), *Chem. Pharm. Bull.*, 29 (2): 390-5.
162. FURUNO, T.; *et al.* (1981), *Chem. Lett.*, 11: 1797-8.
163. KHAN, S. A. & Shamsuddin, K. M. (1980), *Phytochemistry*, 19 (11): 2484-5.
164. POLONSKY, J.; *et al.* (1981), *Tetrah. Lett.*, 22 (37): 3605-8.
165. OKANO, M.; *et al.* (1981), *J. Nat. Prod.*, 44 (4): 473-4.

166. XIE, J. -X. & Ji, Z. (1981), Yao Hsueh Hsueh Pao, 16 (1):
53-5 / C.A. 95: 209.446f.
167. LIU, H.-W.; *et al.* (1981), J. Chem. Soc., Chem. Comm.,
(24): 1271-2.
168. PHILLIPSON, J. D. & Darwish, F.A. (1981), Planta Medica,
41 (3): 209-20.
169. KHAN, S. A. & Shamsuddin, K. M. (1981), Phytochem., 20 (8):
2062-3.
- 170- OHMOTO, T.; *et al.* (1981), Chem. Pharm. Bull., 29 (2):
390-5.
171. ISHIBASHI, M.; *et al.* (1981), Chem. Lett., -: 1597.
172. TRI, M. V.; *et al.* (1981), J. Nat. Prod., 44 (3): 279-84.
173. ARISAWA, M.; *et al.* (1983), J. Nat. Prod., 46 (2): 218-
-21.
174. ARISAWA, M; *et al.* (1983). J. Nat. Prod., 46 (2): 222-
-5.
175. FLORES, C. C. C.; *et al.* (1983), Proc. West. Pharm.Soc.,
26; 431-4.
176. HALL, I. H.; *et al.* (1983), J. Pharm. Sci., 72 (6): 626-
-30.
177. HALL, I. H.; *et al.*, (1983), J. Pharm. Sci., 72 (11):
1282-4.
178. ISHIBASHI, M.; *et al.* (1983), Bull. Chem. Soc. Jpn., 56
(12): 3683-93.
179. ISHIBASHI, M.; *et al.* (1983), Tetrah. Lett., 24 (44):
4843-6.
180. NOARA, H.; *et al.* (1983), Bull. Chem. Soc. Jpn., 56 (11):

3694-8.

181. OKANO, M.; *et al.* (1983), *Tennem Yuki Kagobutsu Toronkai Koen Yoshishu*, 26th: 54-61 / C.A. (1984) 100: 135.744j.
182. ISHIBASHI, M. (1983), *Chem. Pharm. Bull.*, 31 (6): 2179-82 / C. A. 99: 191.660s.
183. BARREIROS, E. L. (1983), Tese de mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil.
184. HANDA, S. S.; *et al.* (1983). *J. Nat. Prod.*, 46 (3): 359-64.
185. BHATIA, N.; *et al.* (1983), *Indian Drugs*, 20 (6): 240 / C. A. 99: 102.260w.
186. WANG, M.; *et al.* (1983), *Yaoxue Xuebao*, 18 (2): 113-8. /C.A. (1983), 99: 67.494b.
187. OHMOTO, T. & Koike, K. (1983), *Chem. Pharm. Bull.*, 31 (9): 3198-204.
188. ARISAWA, M.; *et al.* (1984), *J. Nat. Prod.*, 47 (2): 300-7.
189. BATES, R. B.; *et al.* (1984), *J. Org. Chem.*, 49 (15): 2320-1.
190. BHATNAGAR, S.; *et al.* (1984), *Tetrah. Lett.*, 25 (3): 299-302.
191. DREYER, D. L.; Biogenetic relationships of degraded triterpenes in the Rutales. In: *Isopentenoids in plants: biochemistry and function*. Nes, W. D.; Fuller, G. & Tsai, L.-S. (ed.). New York, Marcel Deckker Inc., 1984.
192. ISHIBASHI, M.; *et al.* (1984), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (7): 2013-4.

193. LEE, K.-H.; *et al.* (1984), *J. Nat. Prod.*, 47 (3): 550-1.
194. LUMONADIO, L. & Vanhaelen, M. (1984), *Phytochem.*, 23 (2): 453-5.
195. ROBINS, R. J. & Rhodes, M. J. C. (1984), *J. Chromat.*, 283: 436-40.
196. da SILVA, M. F. G. F.; *et al.* (1984), *Biochem. System. Ecology*, 12 (3): 299-310.
197. WATERMAN, P.G. & Ampofo, S. A. (1984), *Planta Medica*, : 261-3.
198. ZHANG, J.; *et al.* (1984), *Huaxue Xuebao*, 42 (7): 684-7 / C. A. 101: 147.837r.
199. ROBINS, R. J.; *et al.* (1984), *Phytochem.*, 23 (5): 1119-23.
200. YANG, J. & Dan, G. (1984) *Huaxue Xuebao*, 42 (7):679-83; C. A. (1984), 101: 207.605a.
201. POLONSKY, J.; *et al.* (1984), *J. Nat. Prod.*, 47: 994-6.
202. ORANO, M.; *et al.* (1984), *Chem. Lett.*, ; 221-4.
203. ISHIBASHI, M.; *et al.* (1984), *Chem. Lett.*, 4: 555-6.
204. SOULELES, C. & Waigh, R. (1984), *J. Nat. Prod.*, 47: 741.
205. BHATNAGAR, S.; *et al.* (1985), *Tetrah. Lett.*, 26 (9): 1225-8.
206. BALAWANT, S. J.; *et al.* (1985), *Tetrah. Lett.*, 26 (10): 1273-6.
207. SEQUEIRA, J. A. P.; *et al.* (1985), *Ciência e Cultura* (Supl.), 37 (7): 519.
208. NOOTEBOOM, H. P. (1966), *Blumea*, XIV (2): 309-15.
209. Comunicação pessoal - Profa. Dra. Maria de Fátima G. F. da

Silva; Universidade Federal de São Carlos, São Paulo ,
Brasil.

210. CONNOLLY, J. D.; *et al.* The chemistry and biochemistry of the limonoids and quassinoids. In: *Progress in phytochemistry*, Vol. II. Reinhold, L. & Liwschitz, Y., Interscience, New York, 1970.
211. LESKINEN, V.; *et al.* (1984), *J. Chem. Ecology*, 10 (10): 1497-507.
212. CRONQUIST, A., *The evolution and classification of Angiosperms*, Nelson, London, 1968.
213. VALENTA, Z., *et al.* (1960), *Tetrah.-Lett.*, (20): 25-33.
214. ENGLER, A., In: *Dienaturlichen Pflanzenfamilien*, Engler, A. & Prantl, K., ed.-219, 1931.
215. NOOTEBOOM, H. P. (1962), *Blumea*, XI: 509.
216. CRONQUIST, A. (1944), *Brittonia*, 5: 128.
217. BASAK, R. K. (1967), *Bull. Bot. Surv. India*, 9: 63.
218. PORTER, D. M. (1973), *Ann. Missouri Bot. Garden*, 60: 23.

Quadro 1: Classificação botânica segundo A.Engler (1931) (31)

CLASSE	SUBCLASSE	ORDEM	SUBORDEM	FAMÍLIA	SUBFAMÍLIA	TRIBO	SUBTRIBO	GÊNERO
Dicotyledoneae	Articulatae	Ritales	Rutinae	Akaniaceae				
				Picrodendraceae				
				Burseraceae				
				Rutaceae				
				Meliaceae				
				Celastraceae				
				Simaroubaceae	Irvingioideae			Irvingia
								Klainedoxa
					Picramnioideae			Picramnia
					Surianoideae	Surianeae		Suriana
						Rigiostachyae		Rigiostachys
					Alvaradoideae			Alvaradoa
					Kirkioideae			Kirkia
					Simarouboideae	Simaroubae	Manniinae	Picrodendron
							Simaroubinae	Saradiera
								Simaba
								Simarouba
								Odyendyca
								Hannoa
								Quassia
							Eurycominae	Eurycoma
							Harrisoniinae	Harrisonia
						Picrasmeae	Castelinae	Castela
								Holocantha
							Picrasminae	Brucea
								Perriera
								Picrasma
							Picroleptinae	Picroleptis
							Allanthinae	Allanthus
						Soulameae		Soulamea

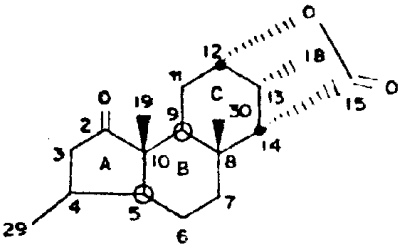
Quadro 2: Classificação botânica segundo R.M.T. Dahlgren
(1980) {144}

CLASSE	SUBCLASSE	SUPERORDEN	ORDEM	FAMÍLIA
Magnolipsida				
	Magnoliidae			
		Rutiflorae		
			Rutales	Rutaceae
				Meliaceae
				Cneoraceae
				Burseraceae
				Surianaceae
				Simaroubaceae

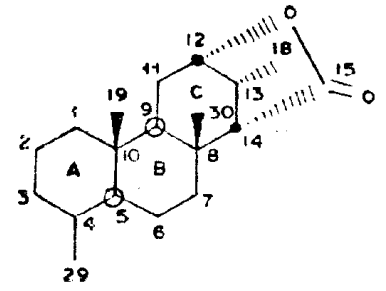
Quadro 3 - Distribuição quantitativa* dos metabólitos secundários isolados de gêneros da família Simaroubaceae

SUBFAMÍLIA	TRIFO	SUBTRIBO	GÊNERO	LIMONÓIDES		QUASSINÓIDES							TRITERPENOS					ESTERÓIDES		FLAVONÓIDES		ALCALÓIDES		ANTRAQUINONAS	CICLOGNS															
				Esqueletos		Esqueletos							Série Tirucalol	Série Lupeol	Série Malabaricol	Série Cicloartenol	Série β -amirina			β -carbolínicos	β -carbolínicos diterpícos	Cantir- δ -onas	Cantir-2,6-dienas																	
				1.1.1.1	1.1.1.1.1	1.2	1.2.1	1.2.1.1	1.2.1.1.1	1.2.1.2	1.2.1.3	1.2.1.4														1.2.1.5	1.2.1.6	1.3												
Simaruboidae	Simaroubae	Manniinae	Pterrodendron			4																																		
		Simaroubinae	Samadera			1	4	1					2	1				2																					1	
			Simarouba			1	12						8	1			3																					1		
			Simaba			1	6	2					2																									3	3	
			Odyendyca				5																															4		
			Quassia				9												2	1																				
			Hannoa				8																																1	
		Eurycorminae	Eurycoma				2	4	2										4	3																				
		Harrisoniinae	Harrisonia	3	1																																		8	
	Picrasmae	Castelinae	Castela				9												1																					
			Holacantha				2																																	
		Picrasminae	Brucea				25					2																											1	
			Perriera				5																																	
			Picrasma				1	38												3	16	3	4	1																
		Picrolemmatinae	Picrolemma				1		2																															
		Allanthinae	Allanthus				25				1	1	1	1	1	3			1	3	11																		8	
		Soulameae	Soulamea				12						1				2		2																				6	
	Alvaradoideae		Alvaradoa				1																																2	
	Irvingioideae		Irvingia																																				1	
	Surianolideae	Surianae	Suriana																																				1	
	Picramnioideae		Picramnia																																				4	
																																								5

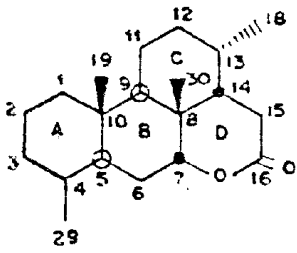
* Esta contagem só leva em consideração substâncias diferentes isoladas de cada gênero



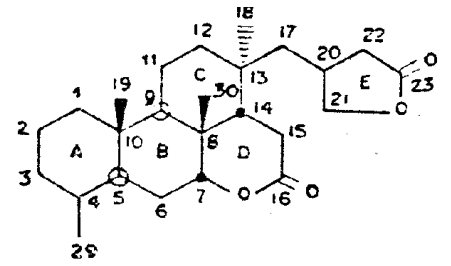
ESQUELETO LAURICOLACTANO



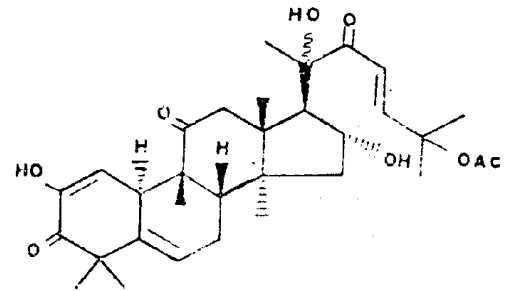
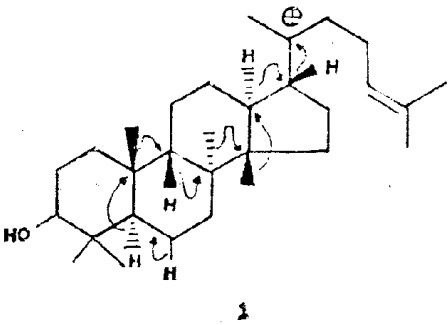
ESQUELETO CEDROLIDANC



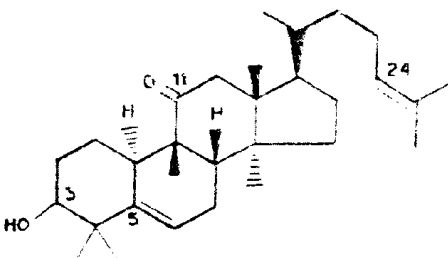
ESQUELETO QUASSOLIDANO



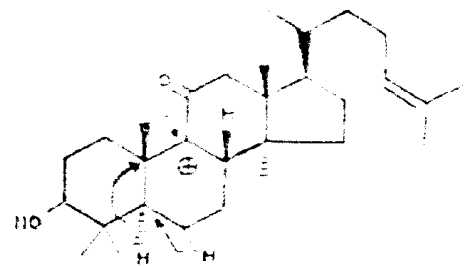
ESQUELETO SIMAROLIDANO



CUCURBITACINA E

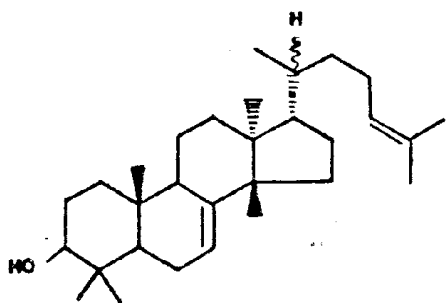
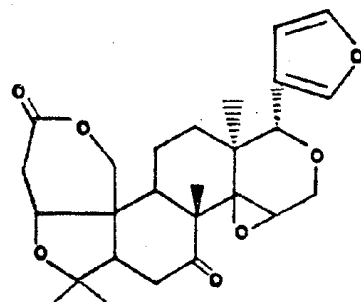


ESQUELETO CUCURBITANO

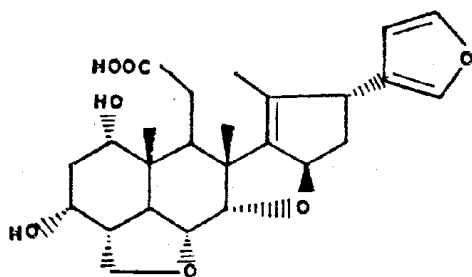


2

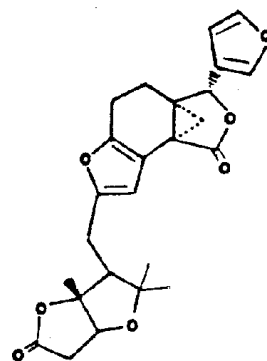
Figura 1

H-20 β : Δ^7 -EUFOLH-20 α : Δ^7 -TIRUCALOL

LIMONINA

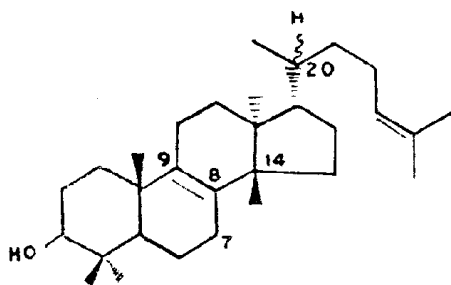


ÁCIDO NIMBÍDICO



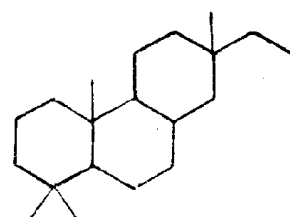
CNEORINA B III

Figura 2

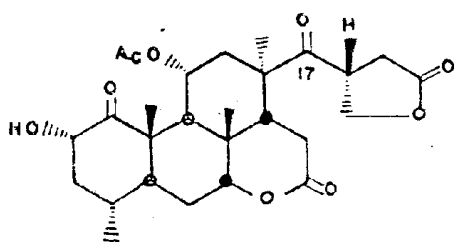


1 : H-20 β = EUFOL

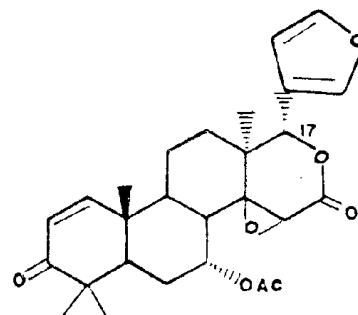
2 : H-20 α = TIRUCALOL



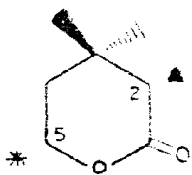
3



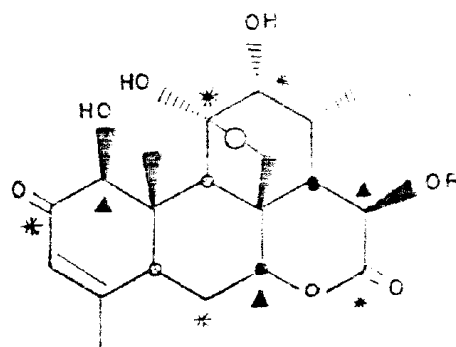
4



5



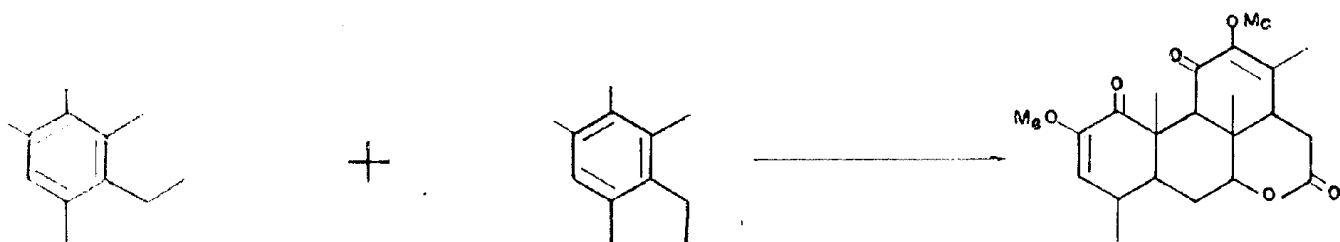
6



7 : R =

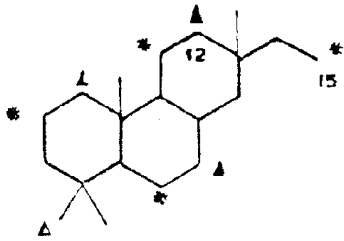
8 : R = H

Figura 3

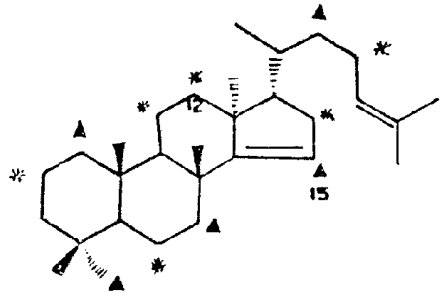


QUASSINA

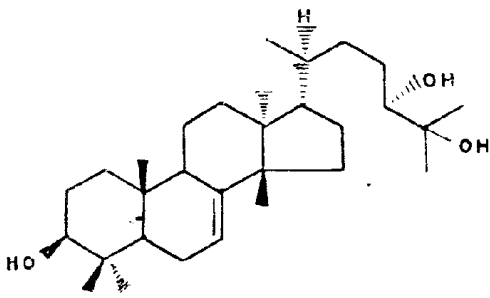
Figura 4



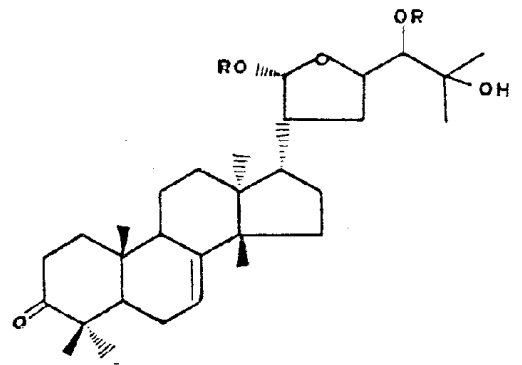
17



18

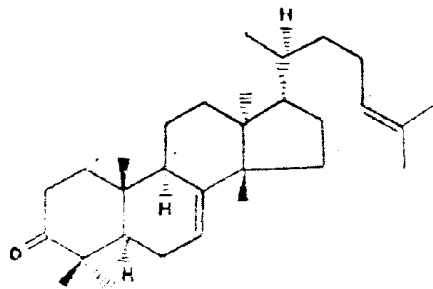


24



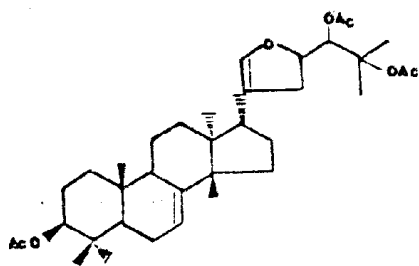
25 : R = H

26 : R = Ac

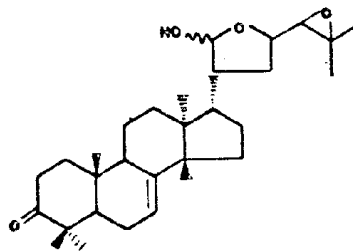


27

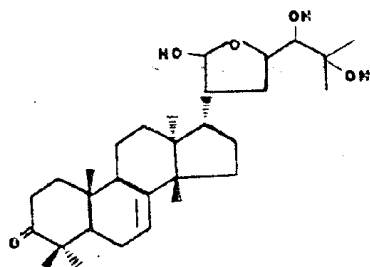
Figura 5



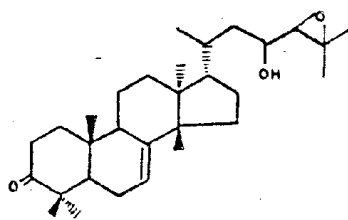
28



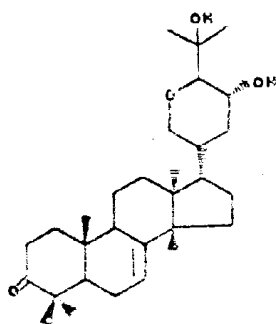
29



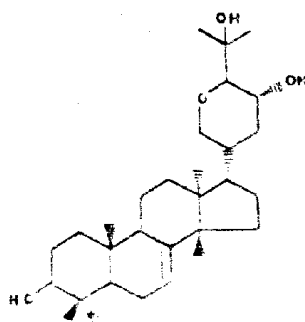
30



31

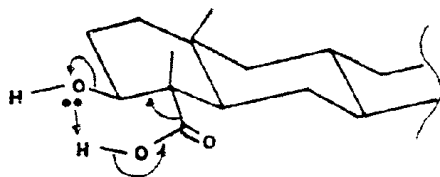


32

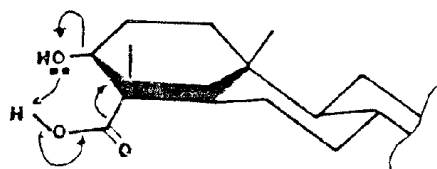


33

Figura 6

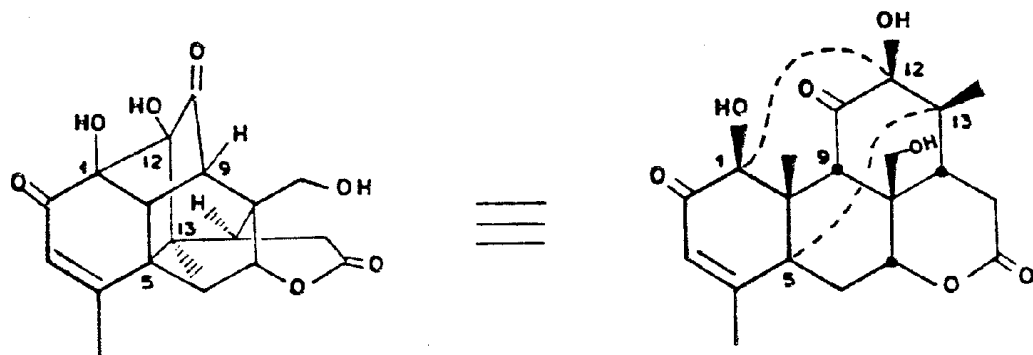


47



48

Figura 7



CHINJULACTONA C

Figura 8

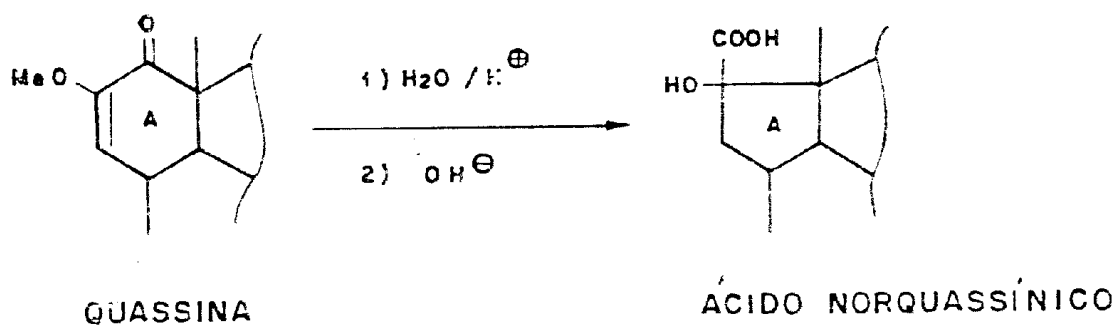


Figura 9

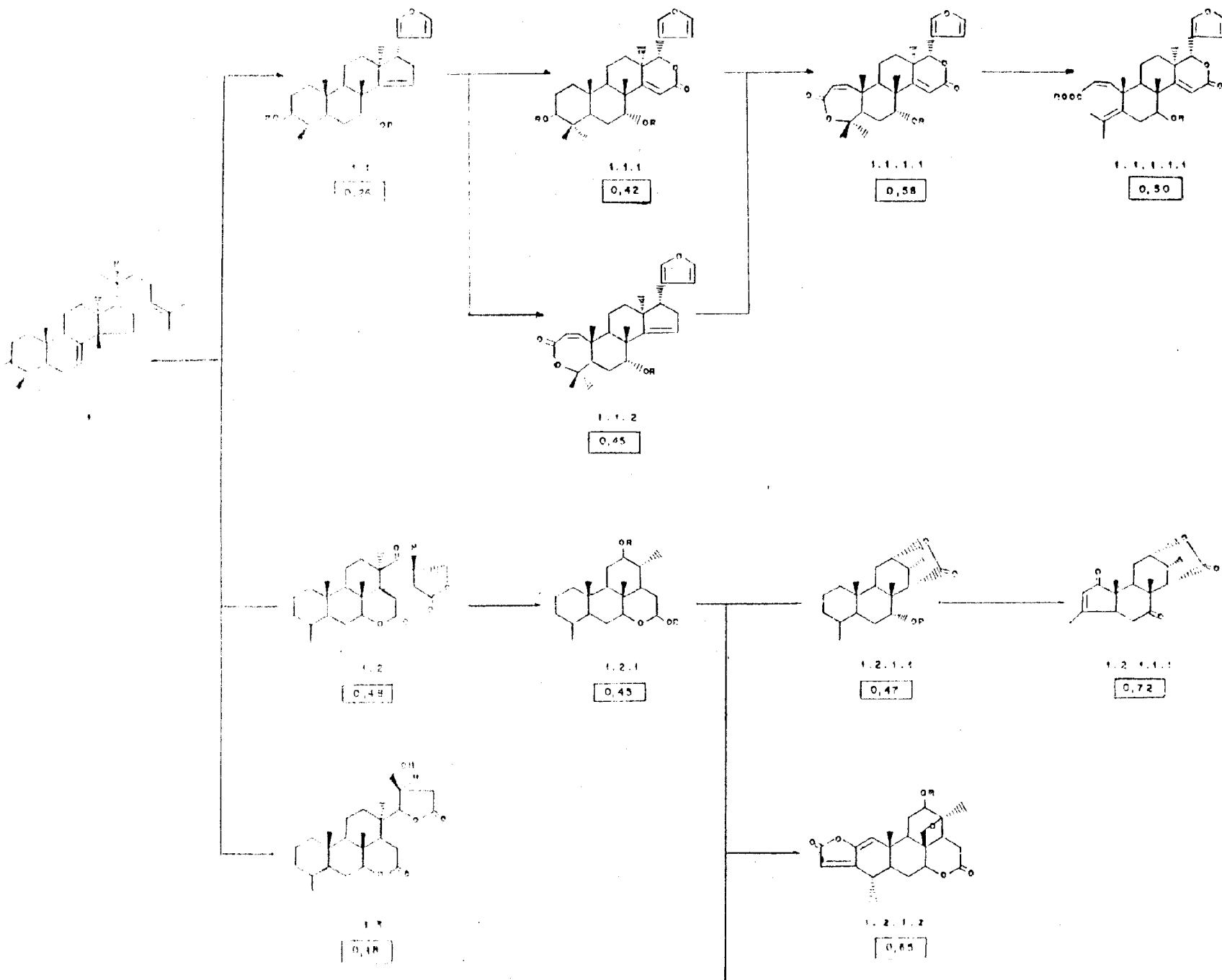
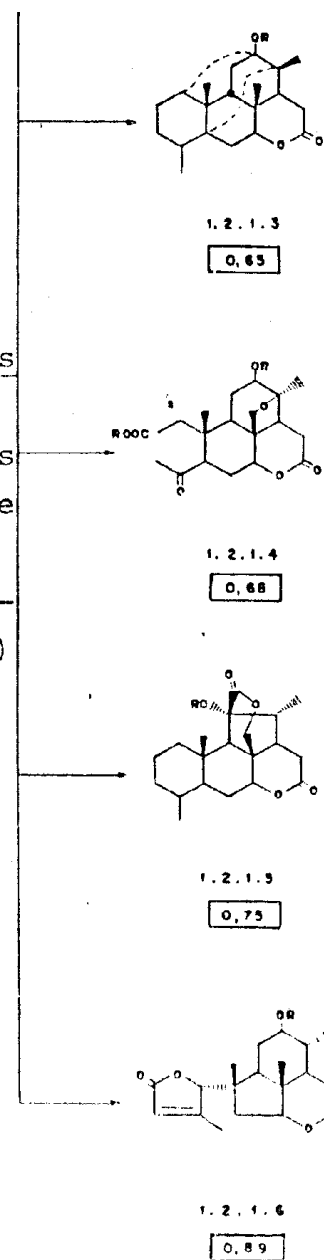


Figura 10. Mapa biossintético de quas
sinóides e limonóides de
Simaroubaceae acompanhados
dos respectivos valores de
E (parâmetro de avanço
evolutivo em termos de es-
pecialização de esqueleto)



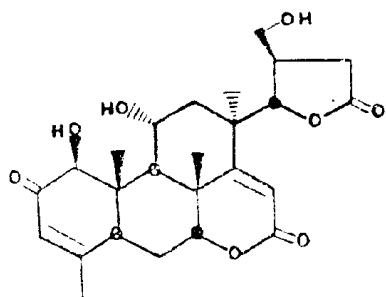
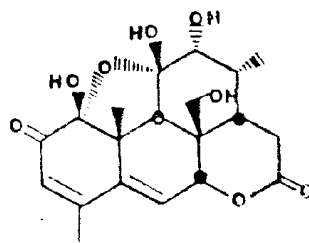
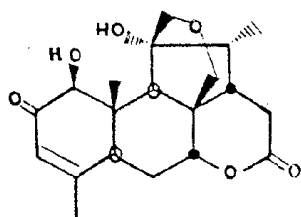
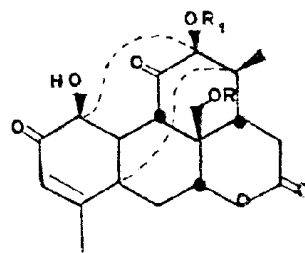
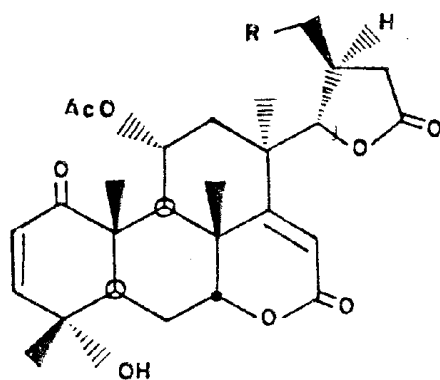
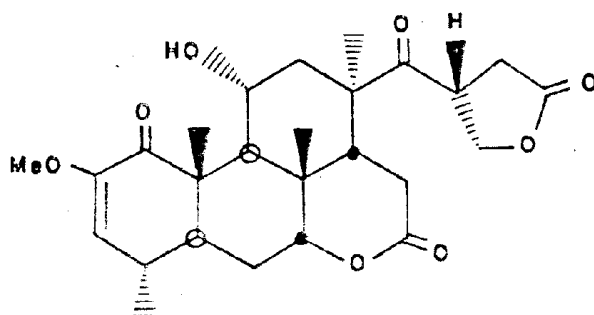
LVICXXIIICXXIVCXXV (R = R₁ = H)CXXVI (R = OAc; R₁ = H)CXXVII (R = R₁ = OAc)

Figura 11. Quassinóides de anel A do tipo I e esqueleto anômalo



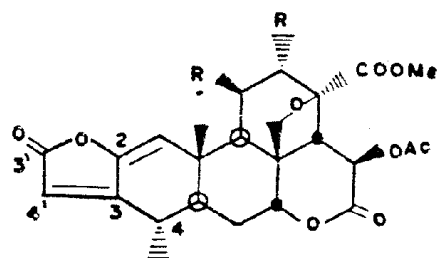
CLXIII : R = OH

CLXIV : R = OAc



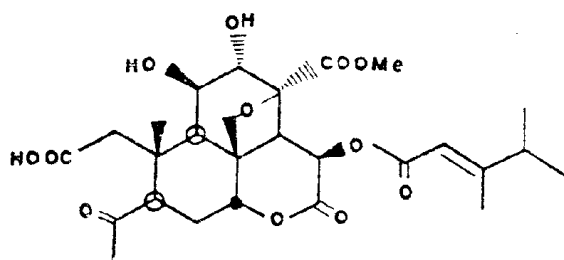
CLXV

Figura 12. Quassinóides de anel A do tipo IV e esqueletos anômalos

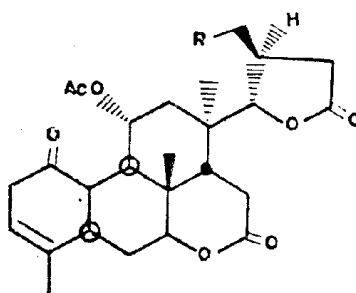


CCXV : R = OH

CCXVI : R = OAc



CCXVII



CCXVIII : R = OH

CCXIX : R = OAc

Figura 13. Quassinóides de anel A do tipo anômalo

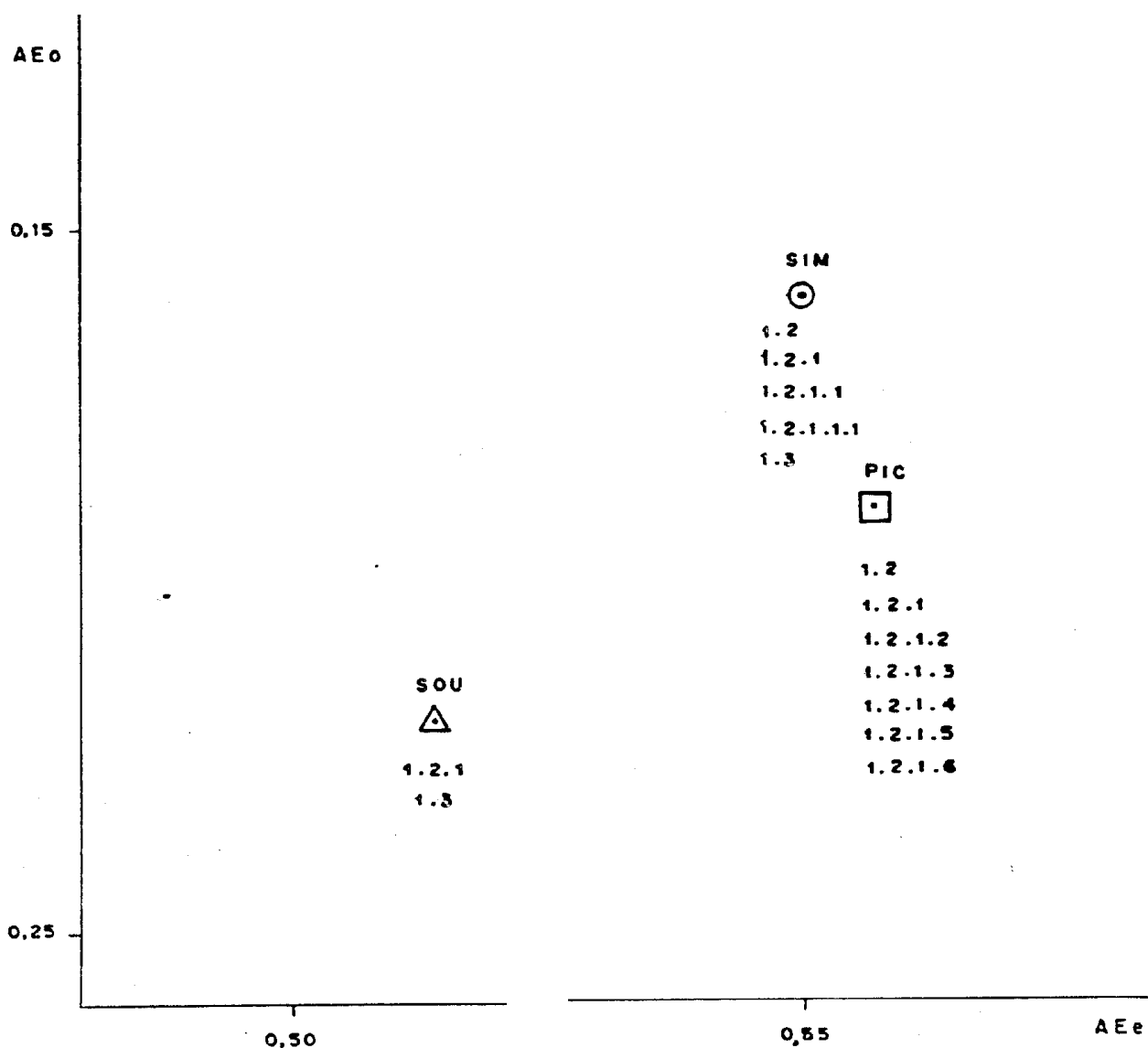


Gráfico 1. Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e de especialização de esqueleto (AE_e) das tribos da subfamília Simarouboidae: PIC=Picrasmeae; SIM=Simaroubeae; SOU=Soulameae. Os números representam os tipos de esqueletos de quassinóides que ocorrem em cada tribo.

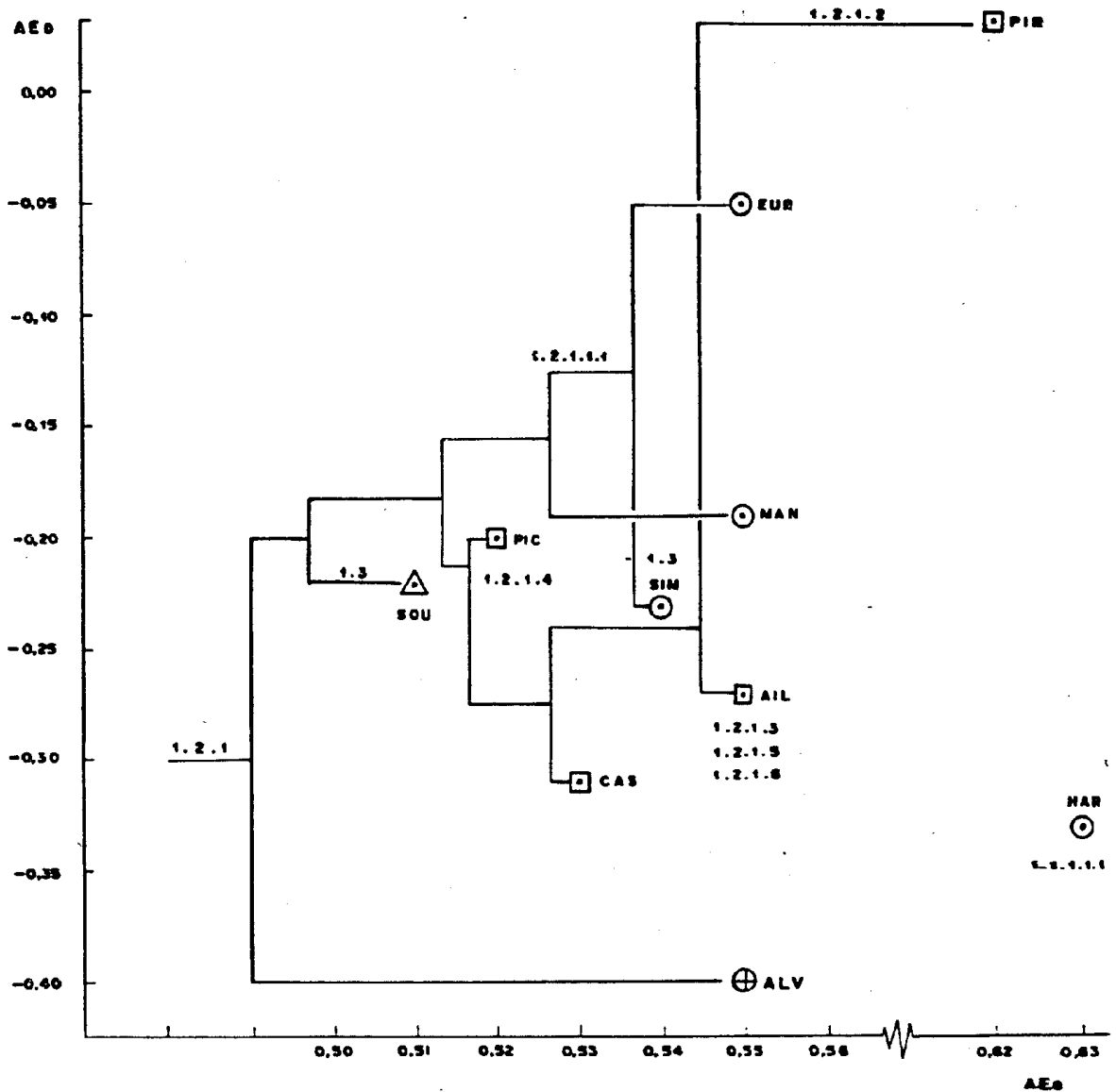


Gráfico 2. Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e de especialização de esqueleto (AE_e) das subtribos da subfamília Simarouboideae: HAR=Harrisoniinae; PIR=Picrolemmatinae; AIL=Ailanthinae; MAN=Manniinae; EUR=Eurycominae; SIM=Simaroubinae; CAS=Castelinae; PIC=Picrasminae. Tribos da sub-família Simarouboideae: \odot =Simaroubeae; \square =Picrasmeae; \triangle =Soulameae. Sub-família Alvaradoideae \oplus

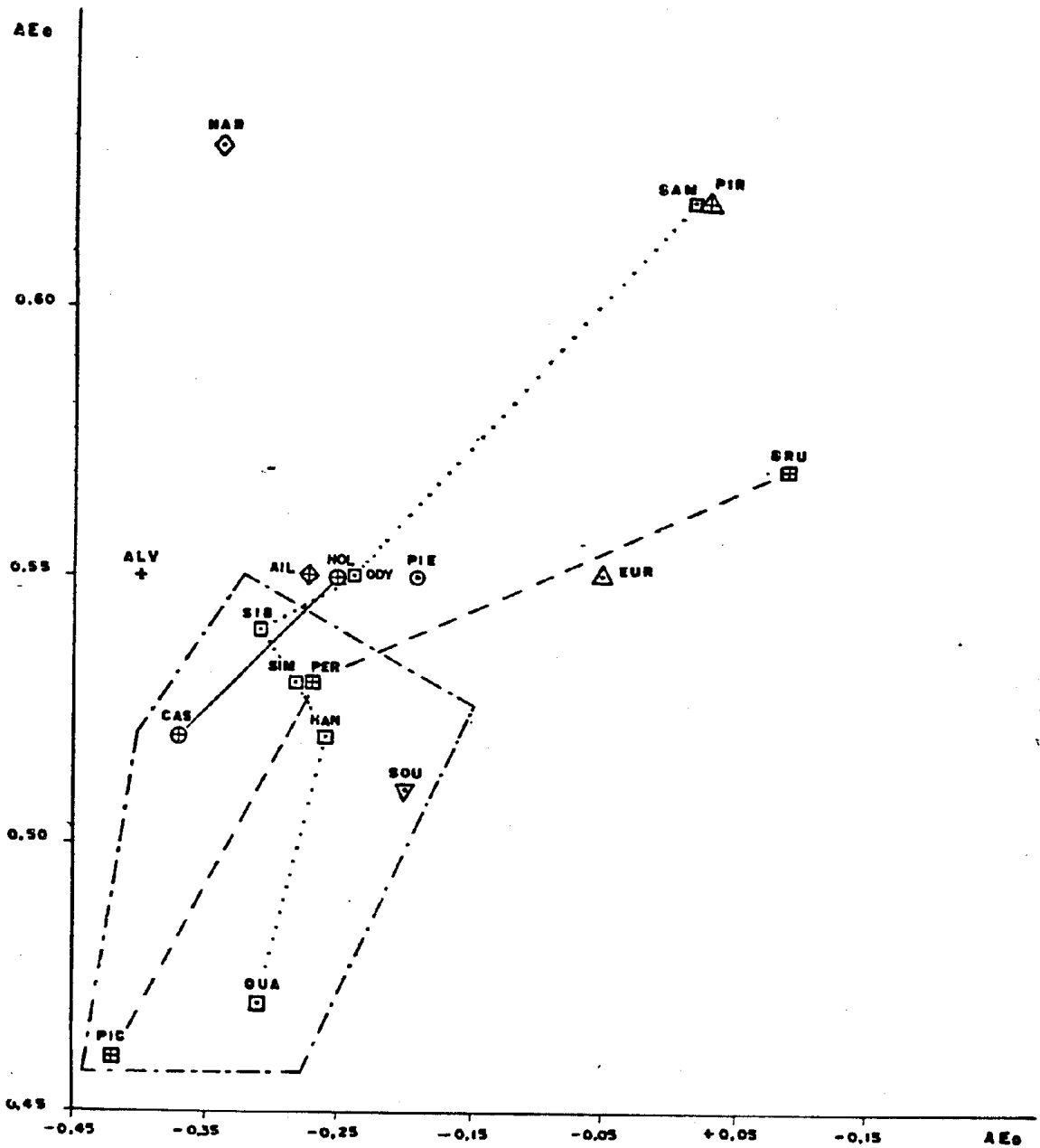


Gráfico 3. Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e de especialização de esqueleto (AE_e) dos gêneros da sub-família Simarouboidae (significado dos códigos, vide página seguinte).

CÓDIGOS DO GRÁFICO 3

AIL = *Ailanthus*
 ALV = *Alvaradoa*
 BRU = *Brucea*
 CAS = *Castela*
 EUR = *Eurycoma*
 HAN = *Hannoa*
 HAR = *Harrisonia*
 HOL = *Holancantha*
 ODY = *Odyendyea*
 PER = *Perriera*
 PIC = *Picrasma*
 PIR = *Picrolemma*
 PIE = *Pierrodendron*
 QUA = *Quassia*
 SAM = *Samadera*
 SIB = *Simaba*
 SIM = *Simarouba*
 SÔU = *Soulamea*

Sub-tribos de Simaroubaceae: ⊙ = Manniinae; ◻ = Simaroubinae;
 △ = Eurycominae; ◇ = Harrisoniinae; ⊕ = Castelinae; ⊞ = Picrasmi-
 nae; ⊕ = Picrolemmatinae; ⊕ = Ailanthinae; ▽ = Tribo Soulameae.

+ = Sub-família Alvaradoideae.

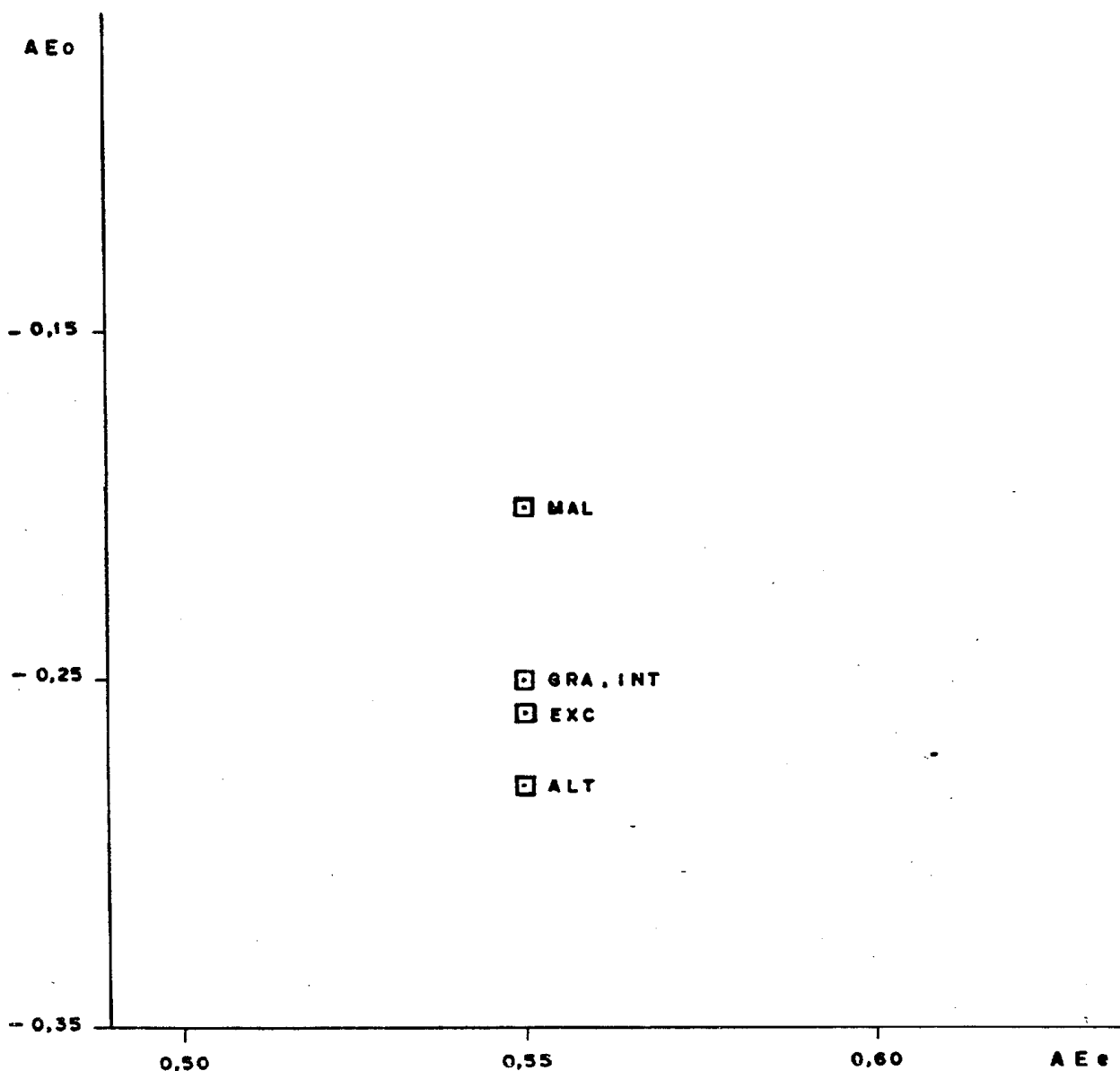


Gráfico 4. Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e de especialização de esqueleto (AE_e) das espécies do gênero *Ailanthus*: ALT = *A. altissima*; EXC = *A. excelsa*; GRA = *A. grandis*; INT = *A. integrifolia* ssp. *calycina*; MAL = *A. malabarica*.

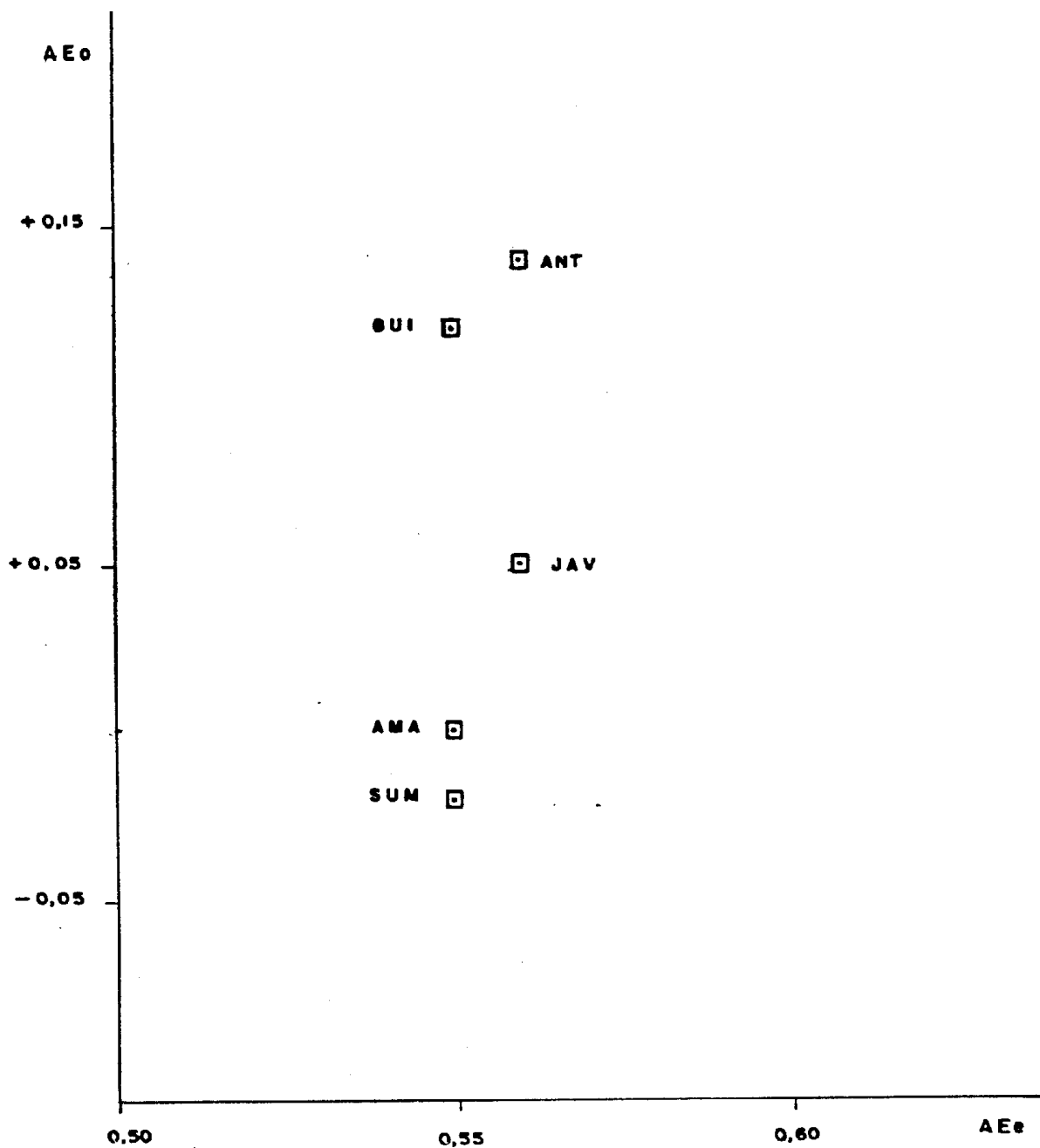


Gráfico 5. Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e especialização de esqueleto (AE_e) das espécies do gênero *Brucea*: ANT = *B. antidysenterica*; AMA = *B. amarissima*; GUI = *B. guineensis*; JAV = *B. javanica*; SUM = *B. sumatrana*.

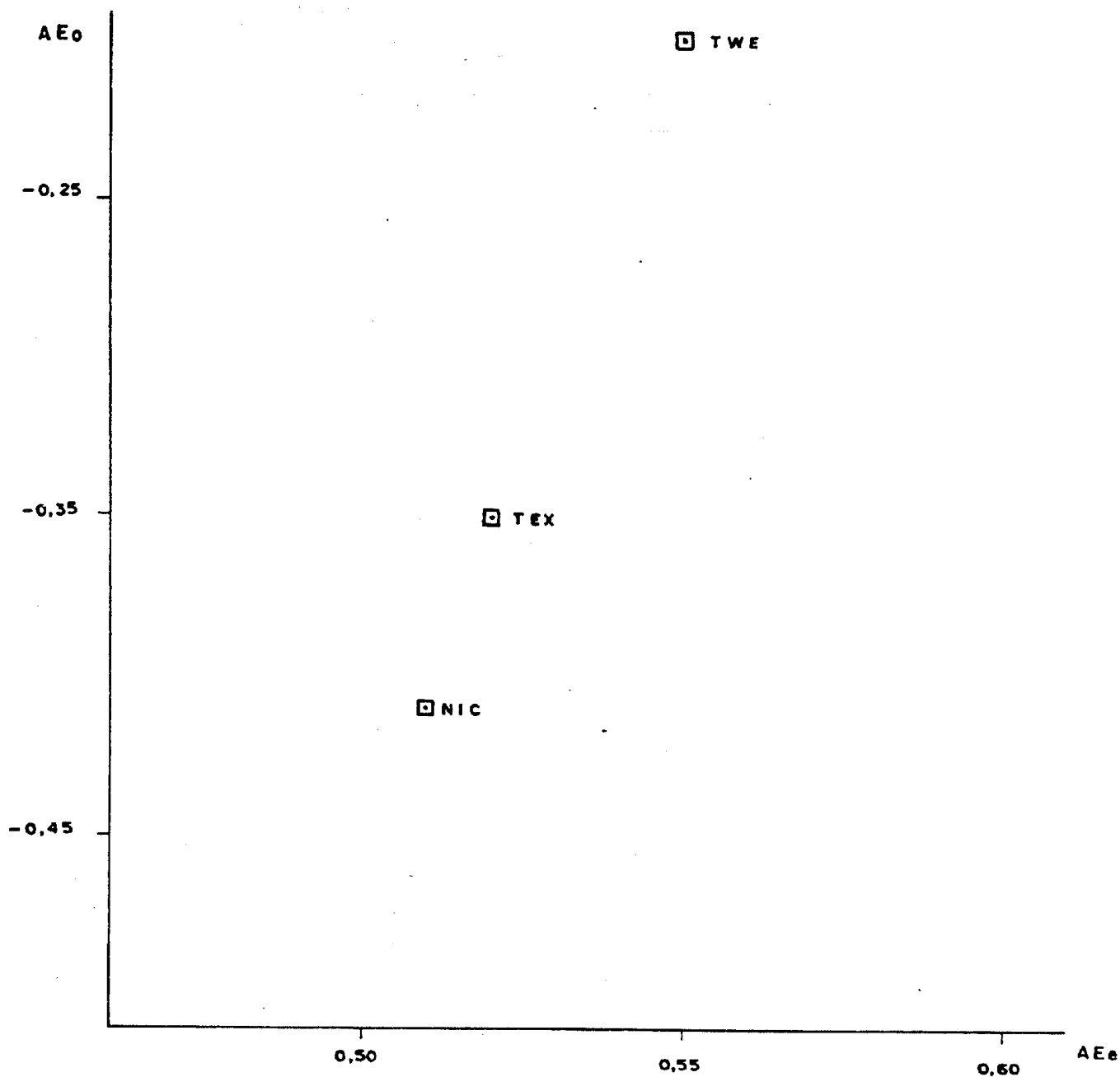


Gráfico 6. Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e de especialização de esqueleto (AE_e) das espécies do gênero *Castela*: NIC = *C. nicholsoni*; TEX = *C. texana*; TWE = *C. twee dii*.

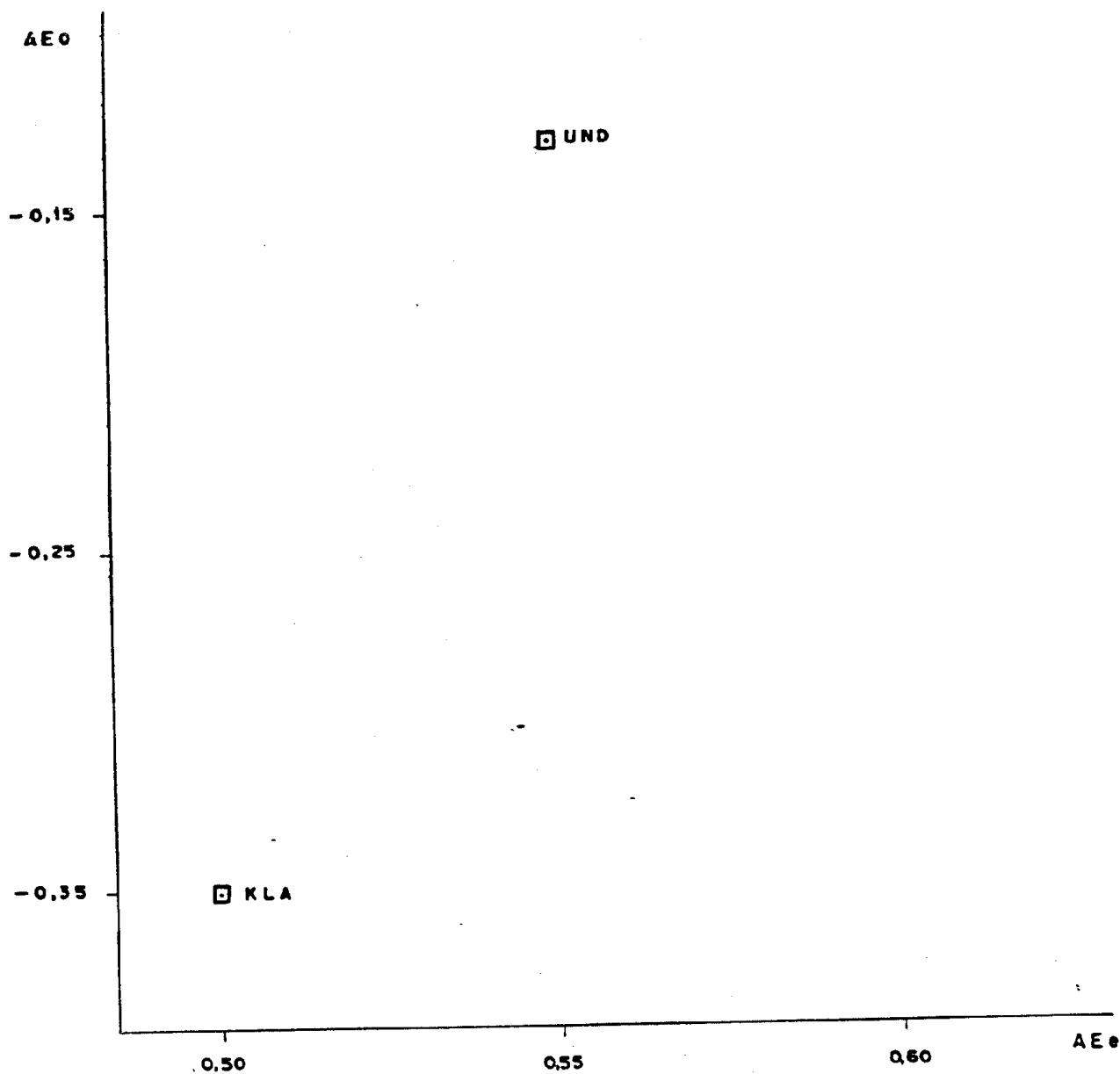


Gráfico 7. Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (ΔE_o) e de especialização de esqueleto (ΔE_e) das espécies do gênero *Hanna*: KLA = *H. klaineana*; UND = *H. undulata*.

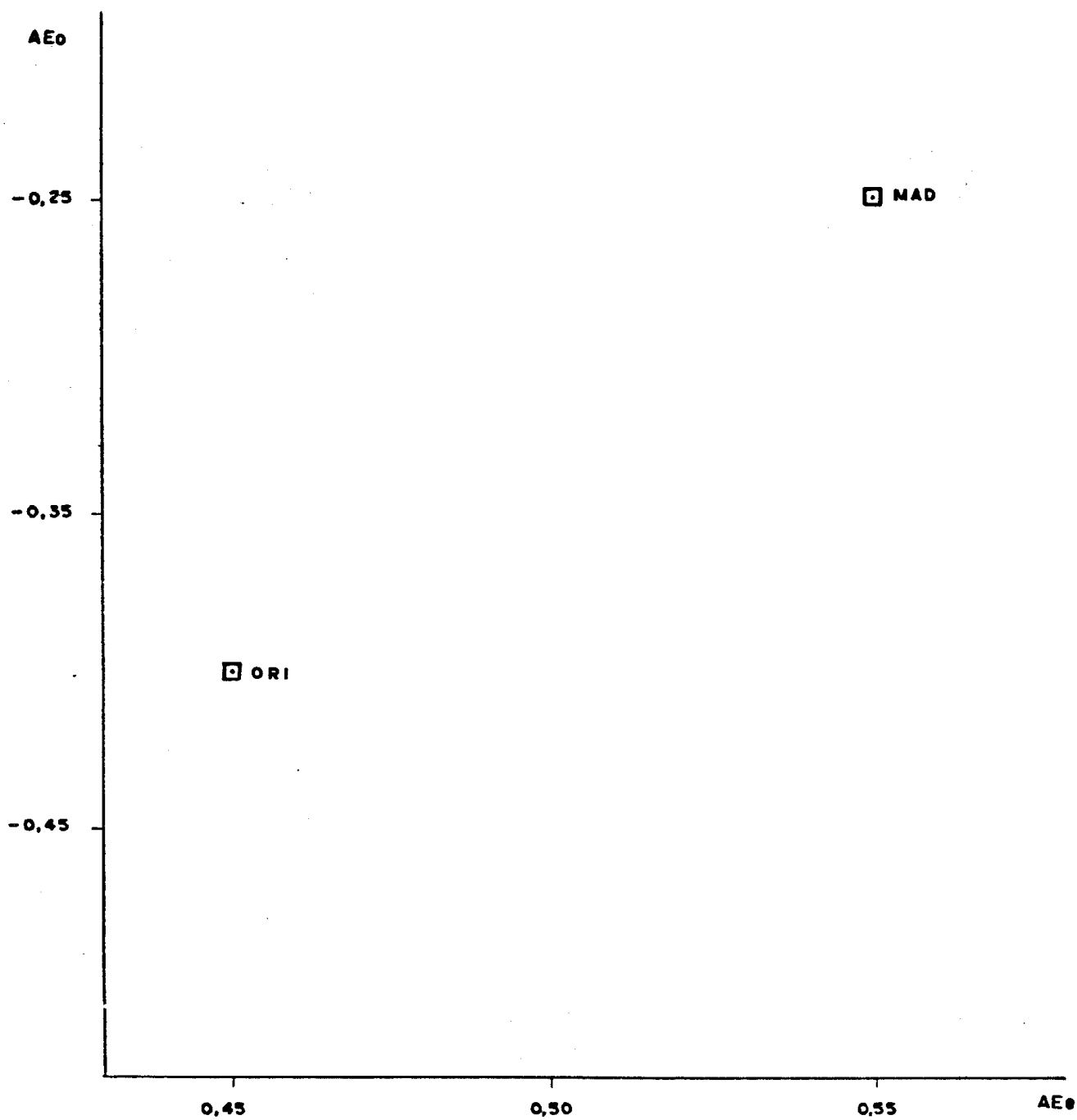


Gráfico 8. Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e de especialização de esqueleto (AE_e) das espécies do gênero *Perrieria*: MAD = *P. madagascariensis*; ORI = *P. orientalis*.

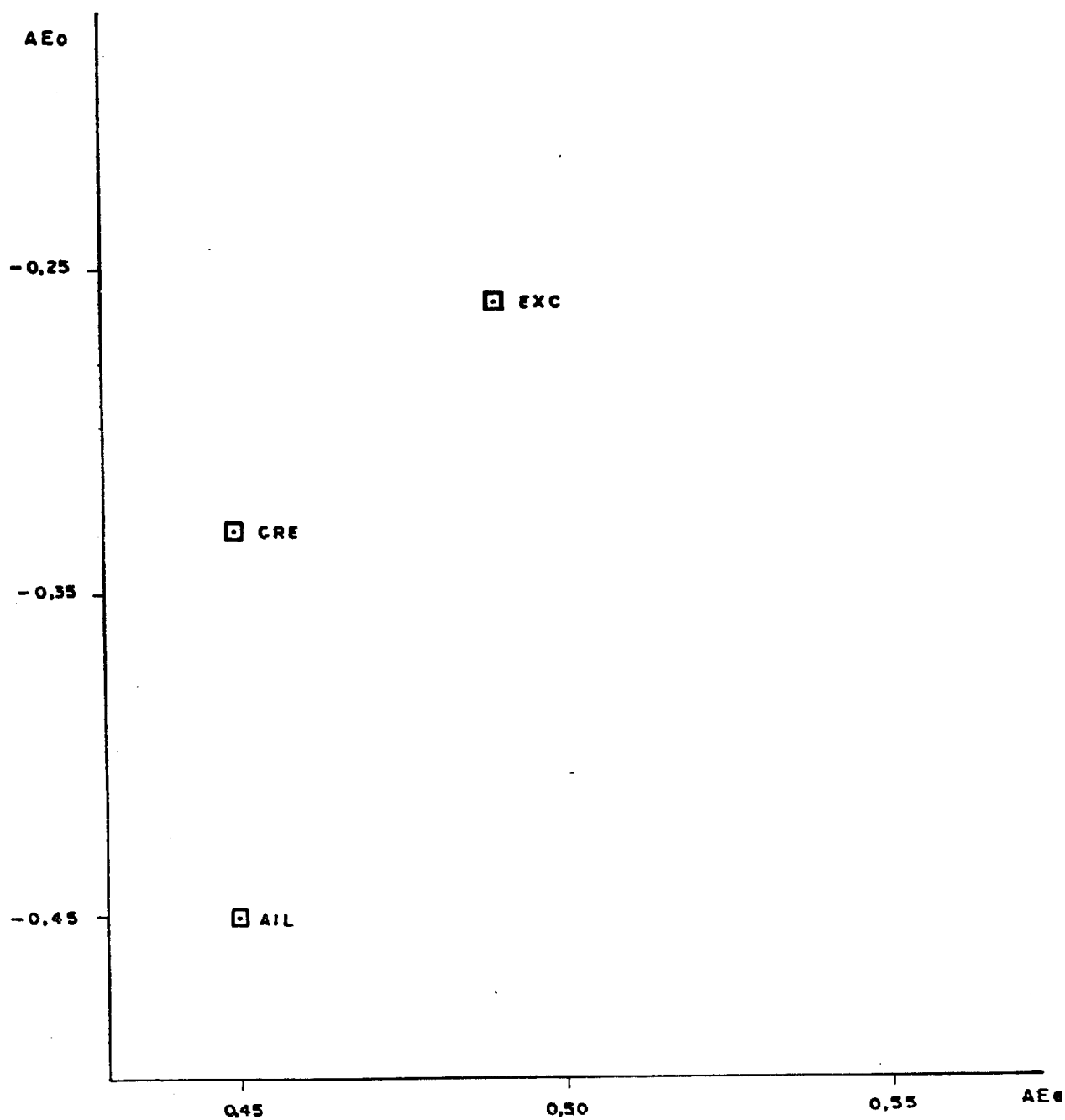


Gráfico 9. Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e de especialização de esqueleto (AE_e) das espécies do gênero *Picrasma*: AIL = *P. ailanthoides*; CRE = *P. crenata*; EXC = *P. excelsa*.

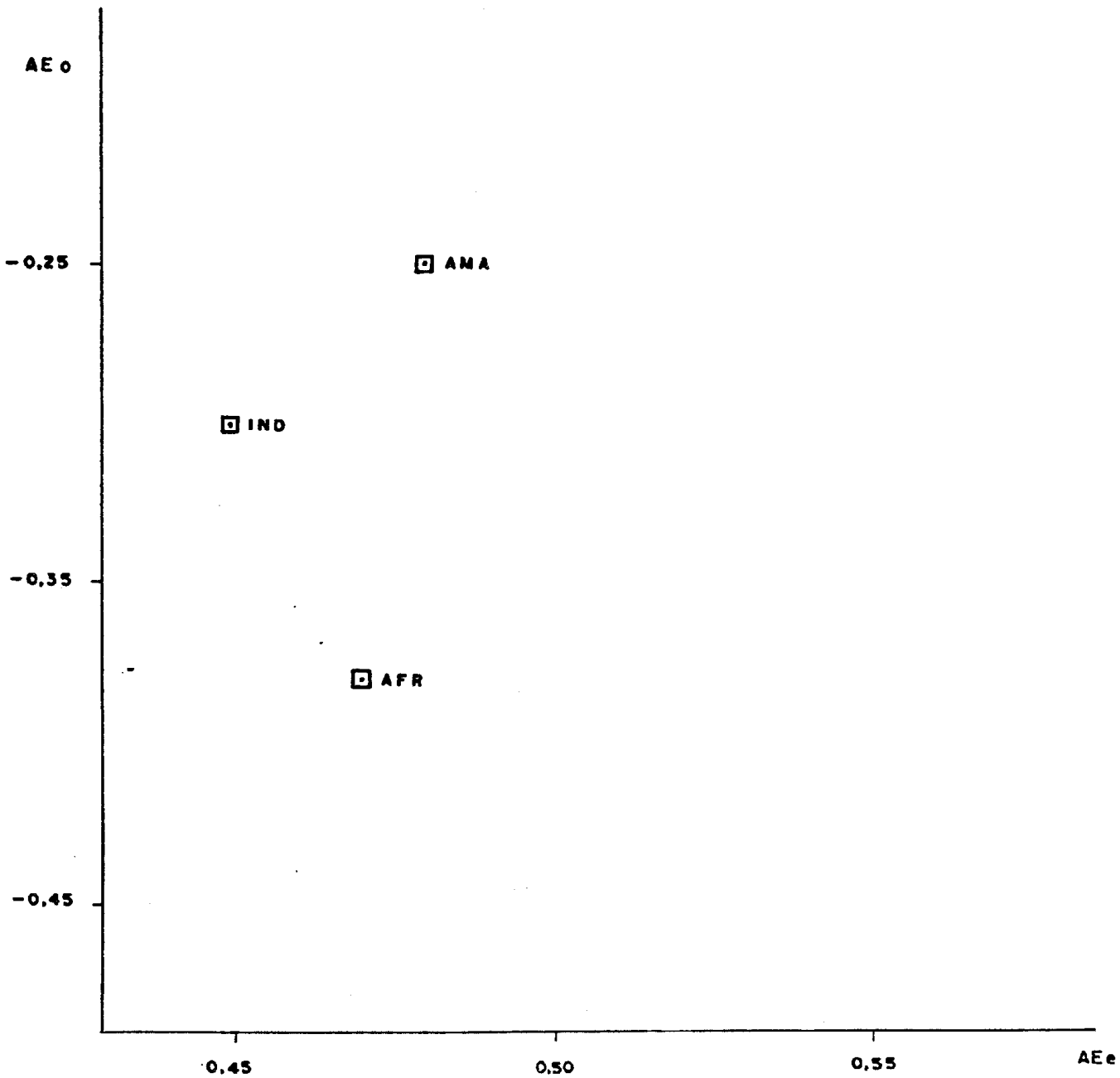


Gráfico 10. Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e de especialização de esqueleto (AE_e) das espécies do gênero *Quasisia*: AFR = *Q. africana*; IND = *Q. indica*; AMA = *Q. amara*.

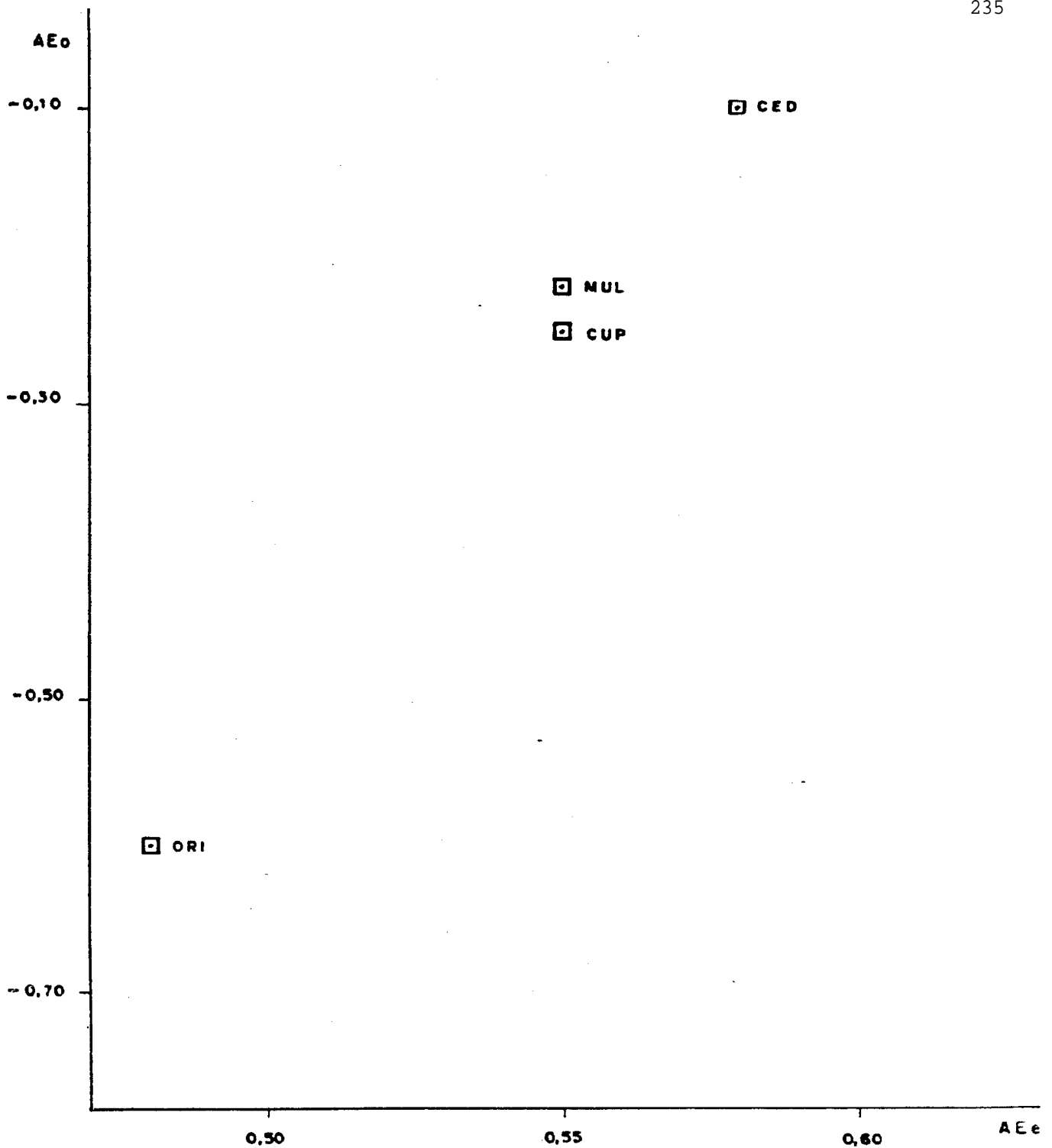


Gráfico 11. Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e de especialização de esqueleto (AE_e) das espécies do gênero *Simaba*: CED = *S. cedron*; CUP = *S. cuspidata*; MUL = *S. multiflora*; ORI = *S. orinocensis*

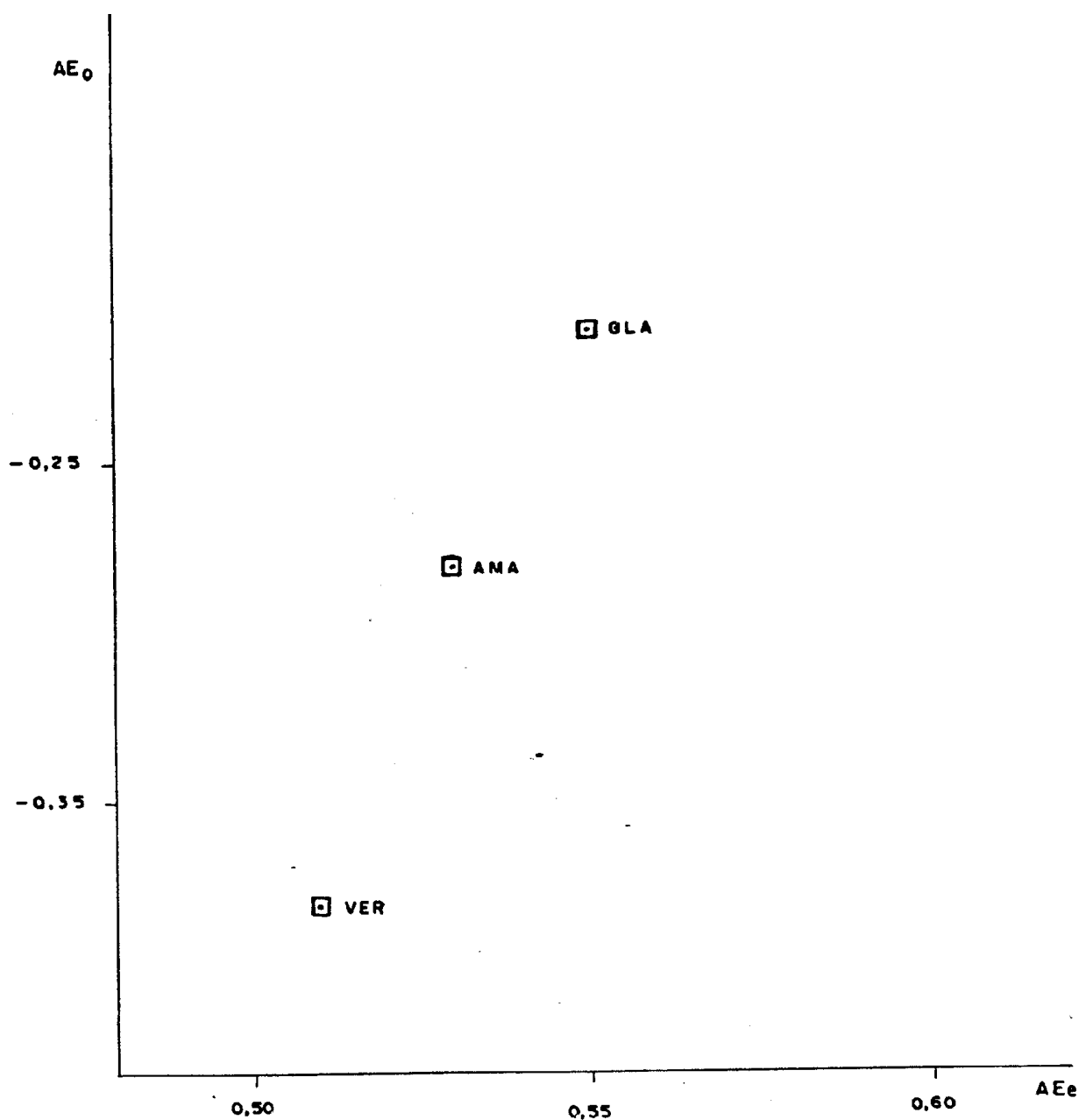


Gráfico 12. Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e de especialização de esqueleto (AE_e) das espécies do gênero *Simouba*: ANA = *S. amara*; GLA = *S. glauca*; VER = *S. versicolor*

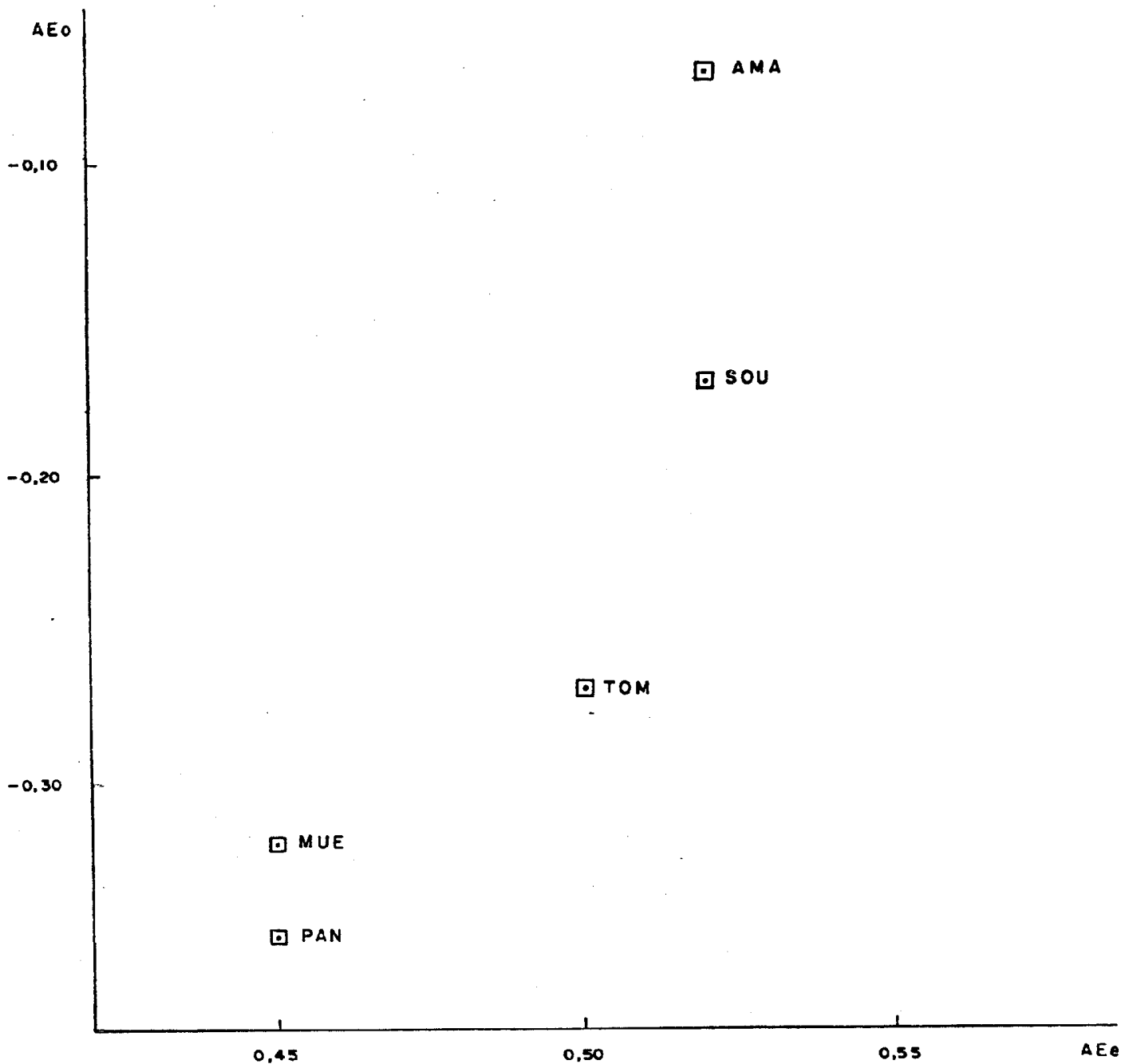
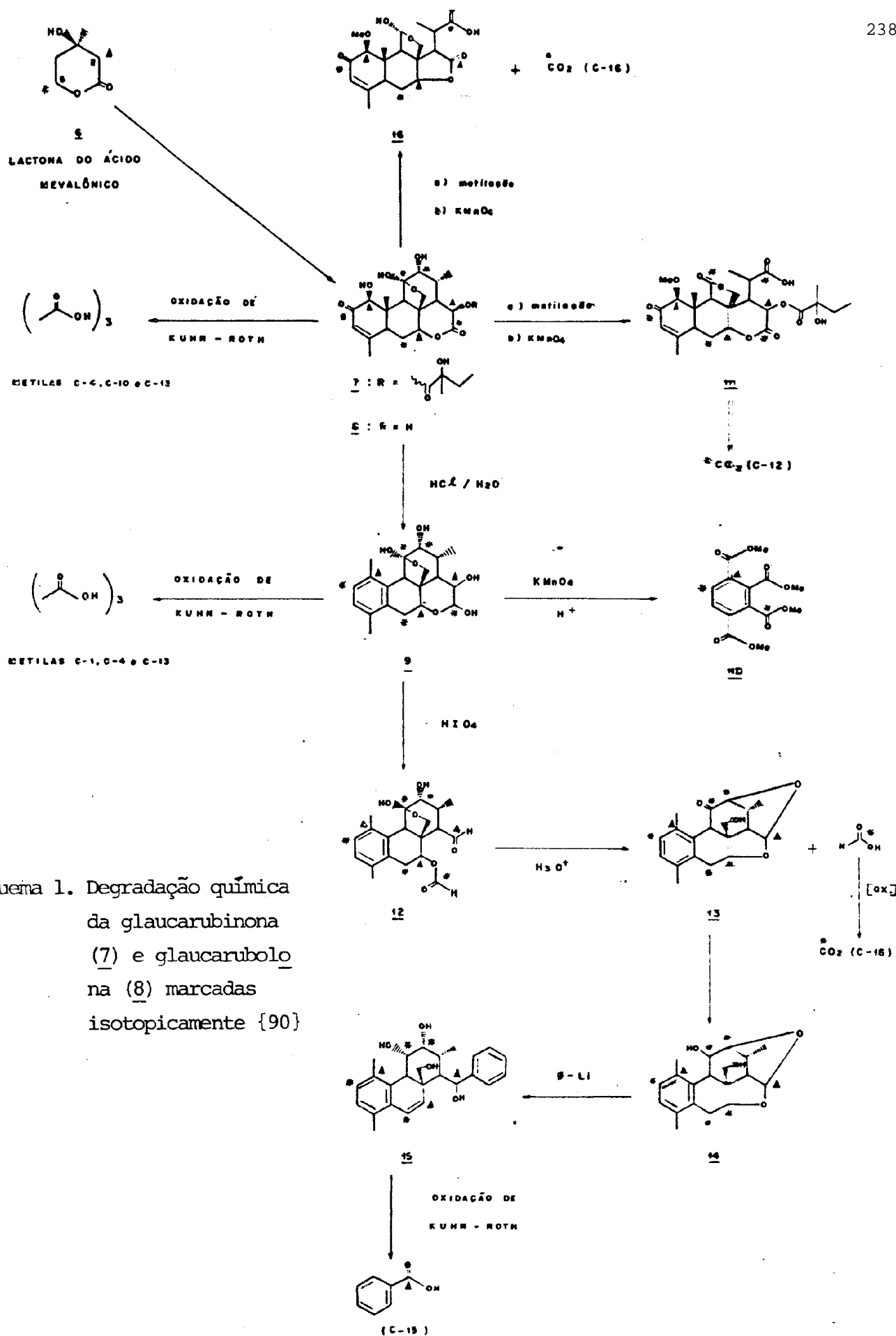
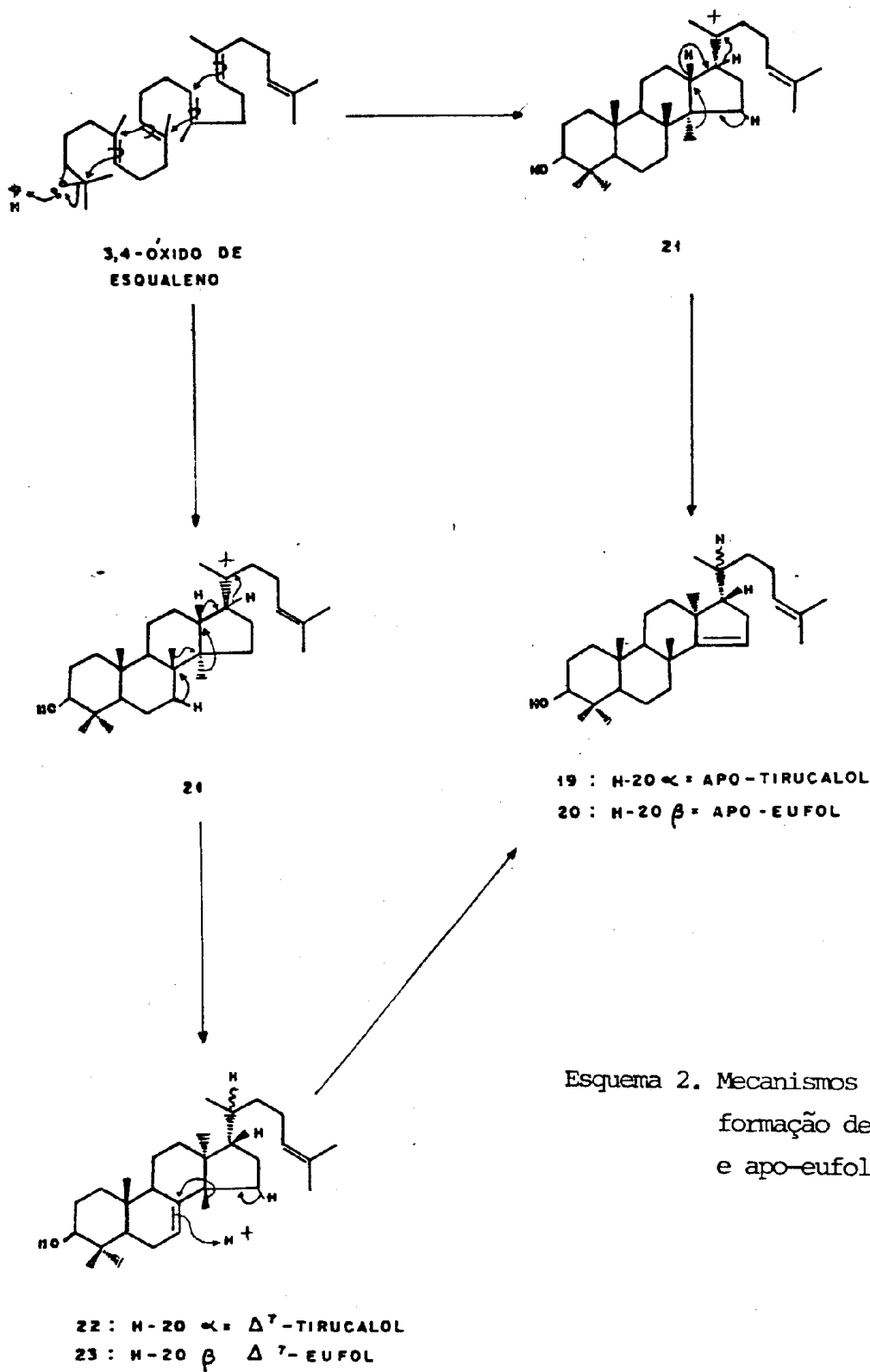


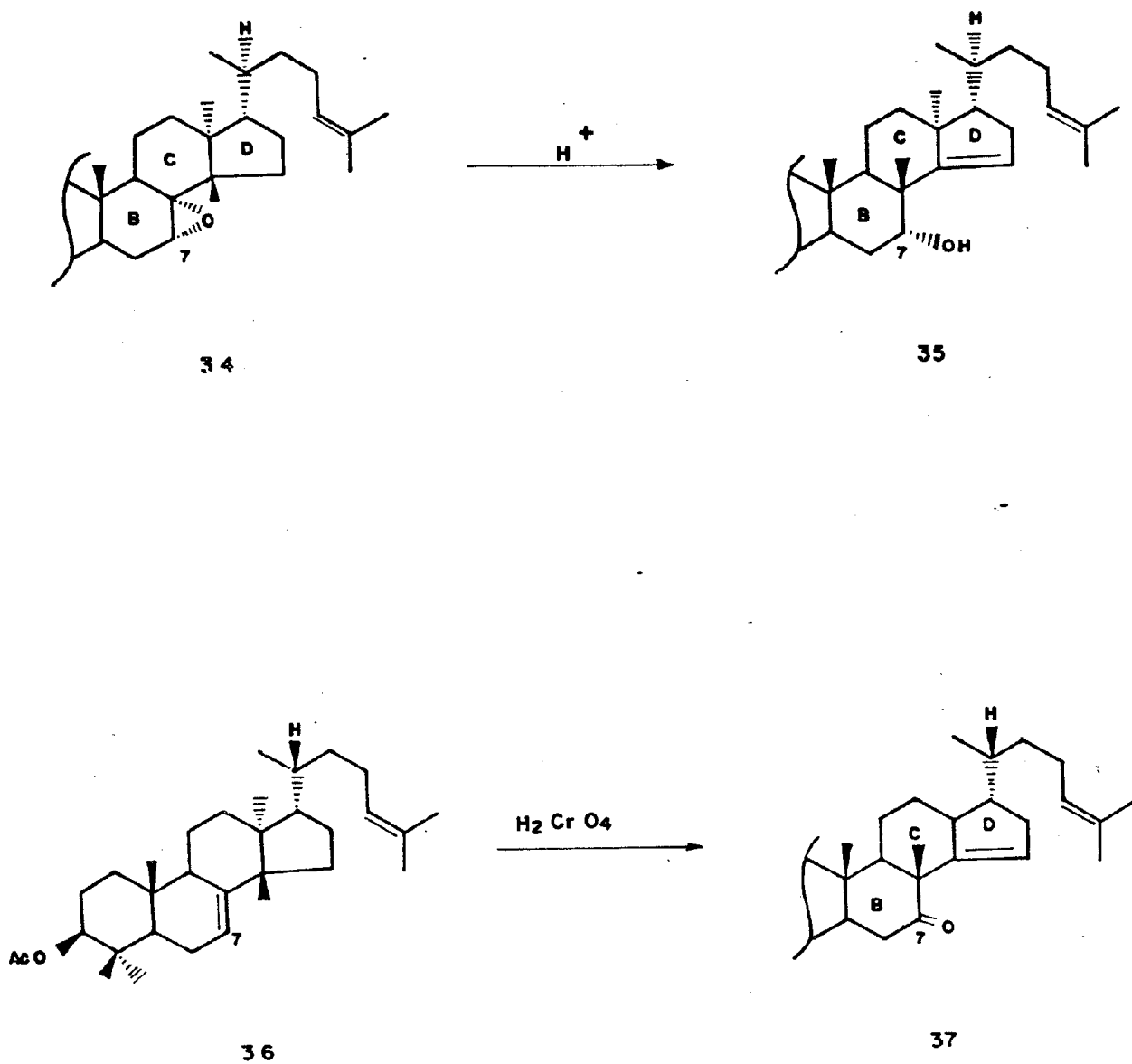
Gráfico 13. Parâmetros de avanço evolutivo em termos de oxidação (AE_o) e especialização de esqueleto (AE_e) das espécies do gênero *Soulamea*:
 AMA = *S. amara*; MUE = *S. muelleri*; PAN = *S. pancheri*; SOU = *S. soulameoides*; TOM = *S. tomentosa*



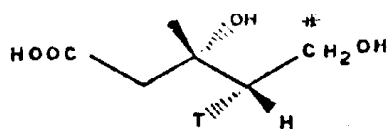
Esquema 1. Degradação química
 da glucoarubinona
 (7) e glucoarubolo
 (8) marcadas
 isotopicamente [90]



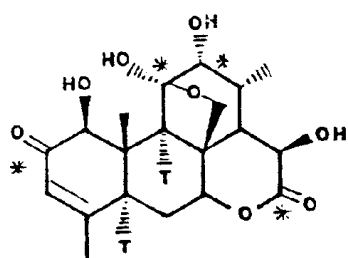
Esquema 2. Mecanismos biossintéticos de formação de apo-tirucalol (19) e apo-eufol (20)



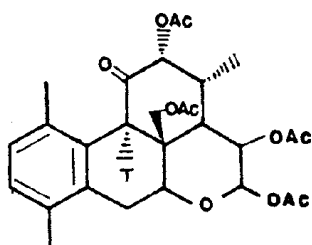
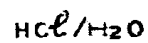
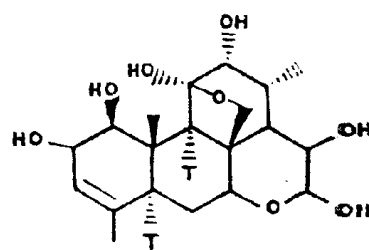
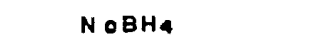
Esquema 3. Obtenção *in vitro* de derivados do eufol e tirucalol oxigenados na posição 7 [90]



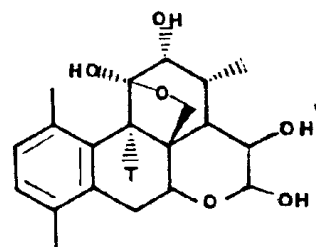
3B : [4 R - 4 T , 5 - ^{14}C] ÁCIDO MEVALÔNICO



39 : GLAUCARUBOLONA

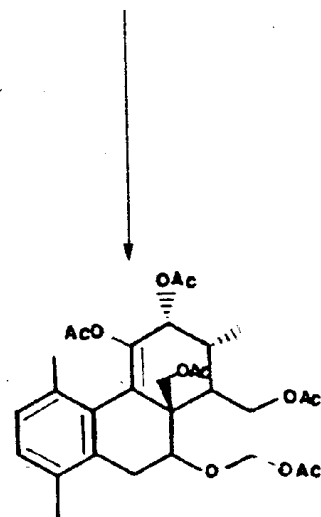


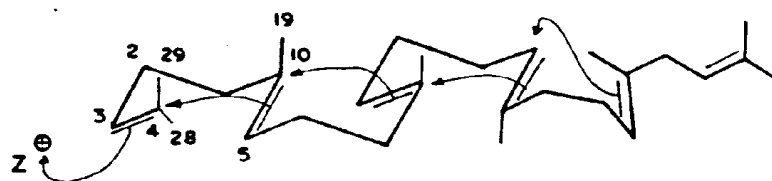
41



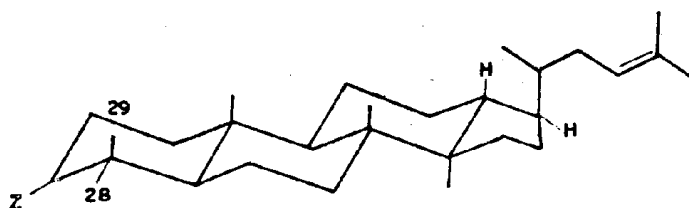
40 : DIHIDROGLAUCÆNOL

Esquema 4. Experimento de incorporação de trítio e carbono 14 (^{14}C) em quassinóides {90}



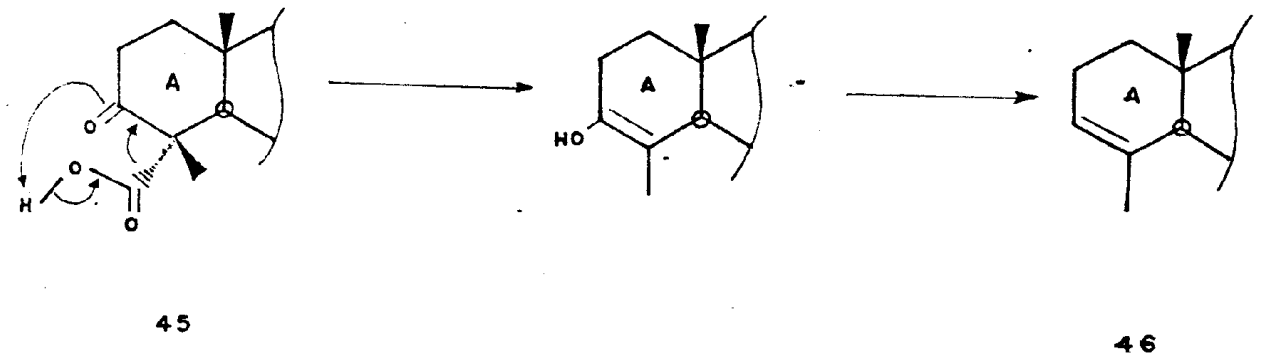


43 : ESQUALENO

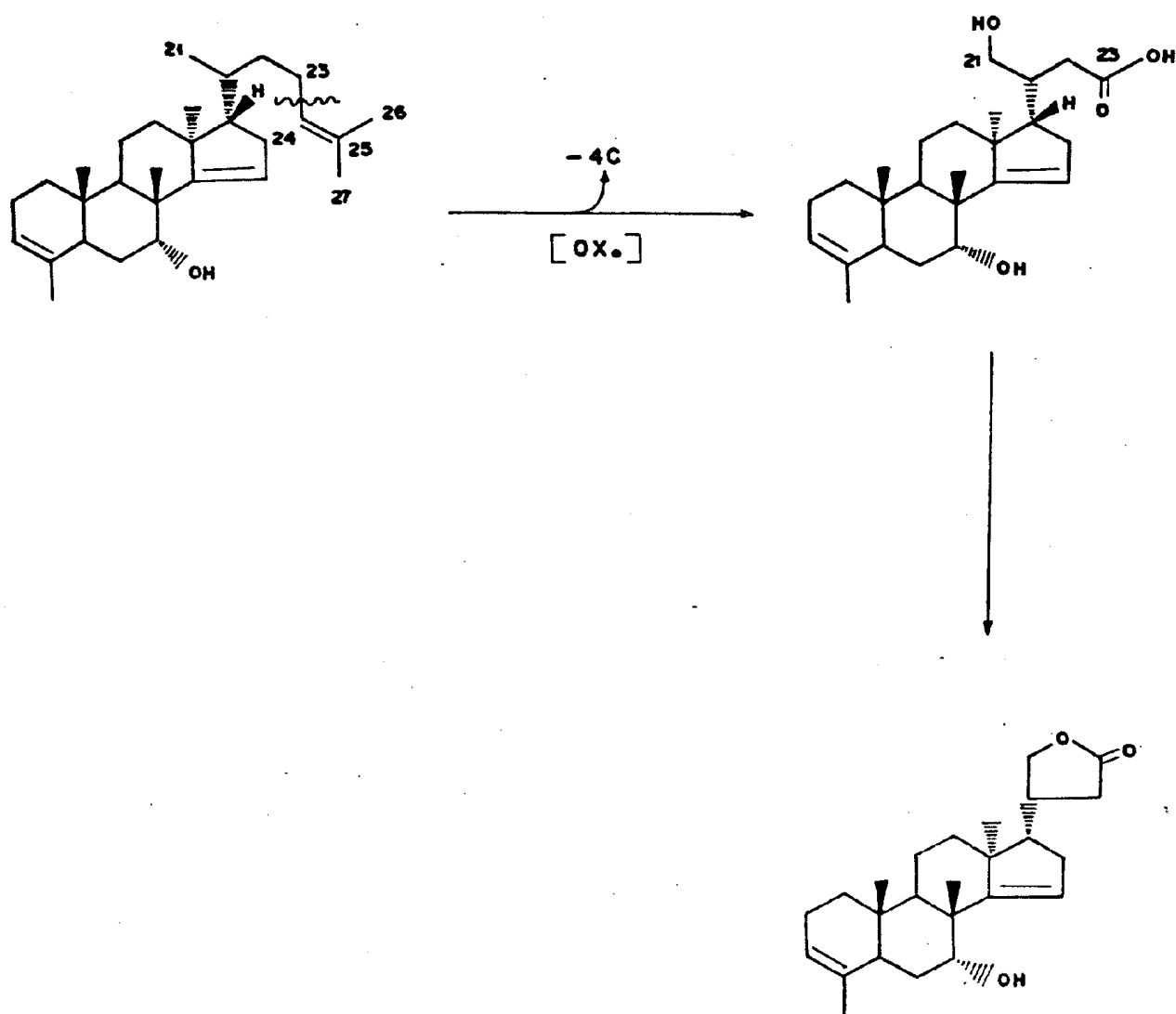


44 : TRITERPENO

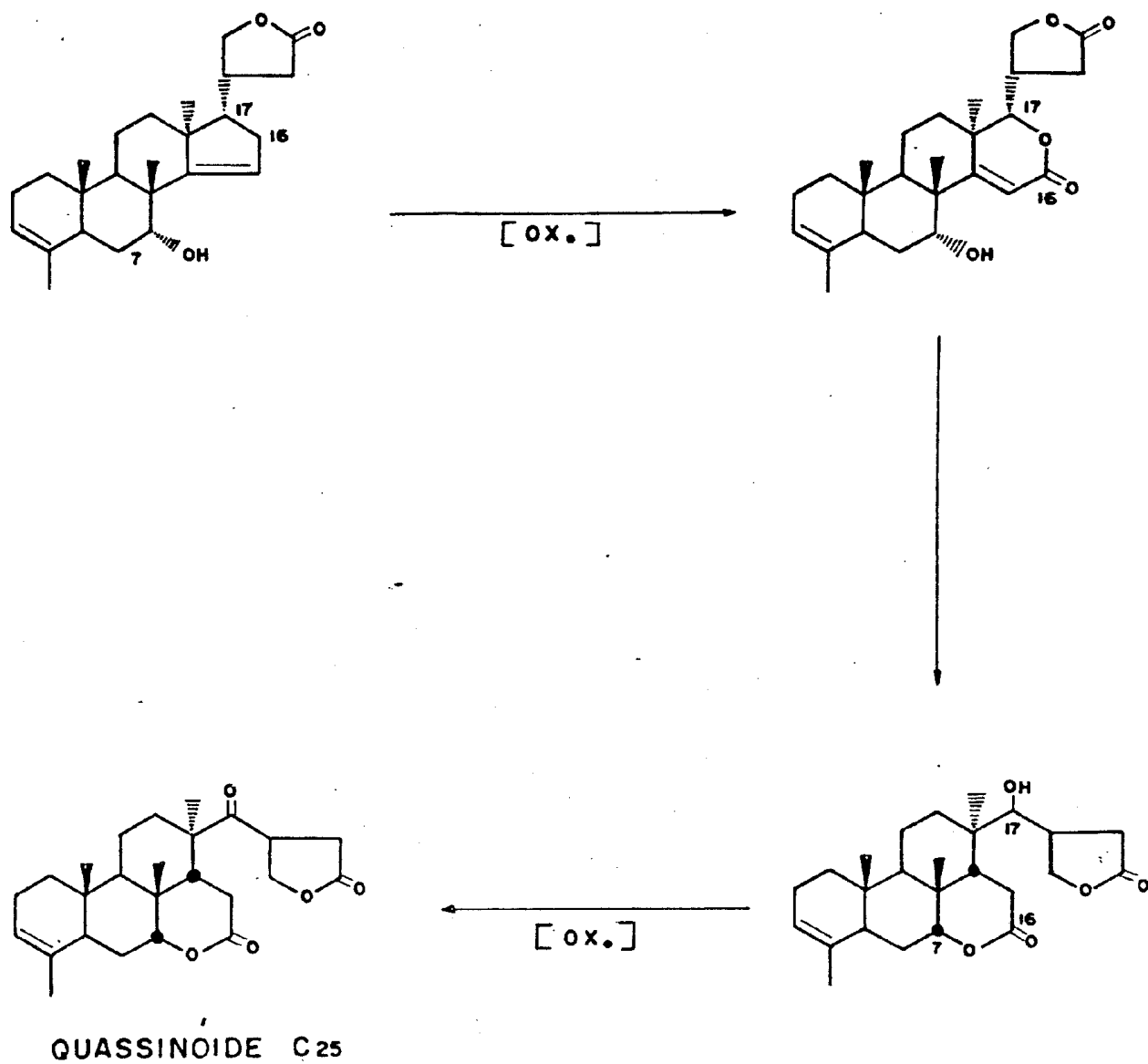
Esquema 5. Ciclização do esqualeno na formação de triterpeno



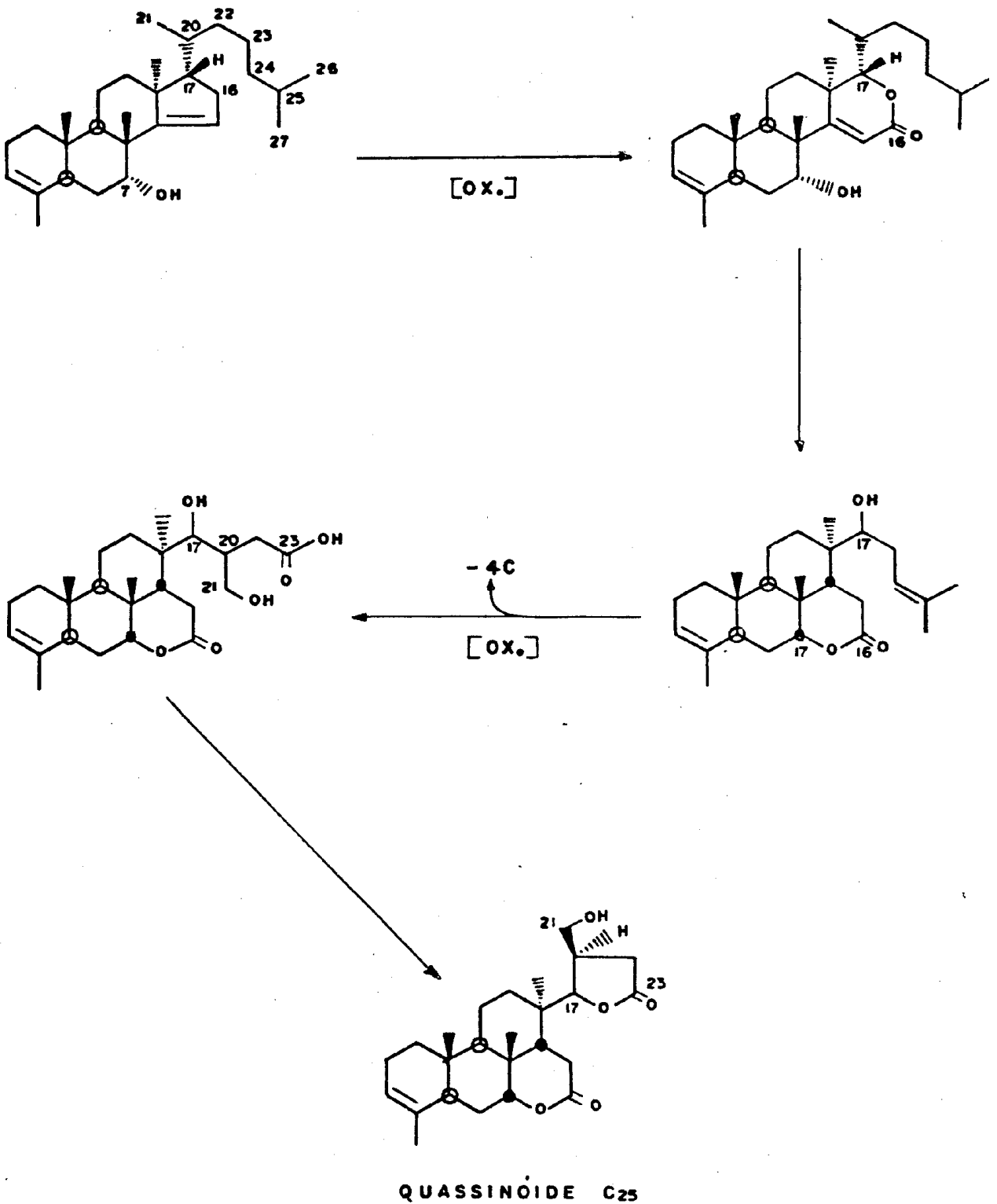
Esquema 6. Hipótese de mecanismo biossintético de perda da metila 28 do anel A dos quassinóides {90}



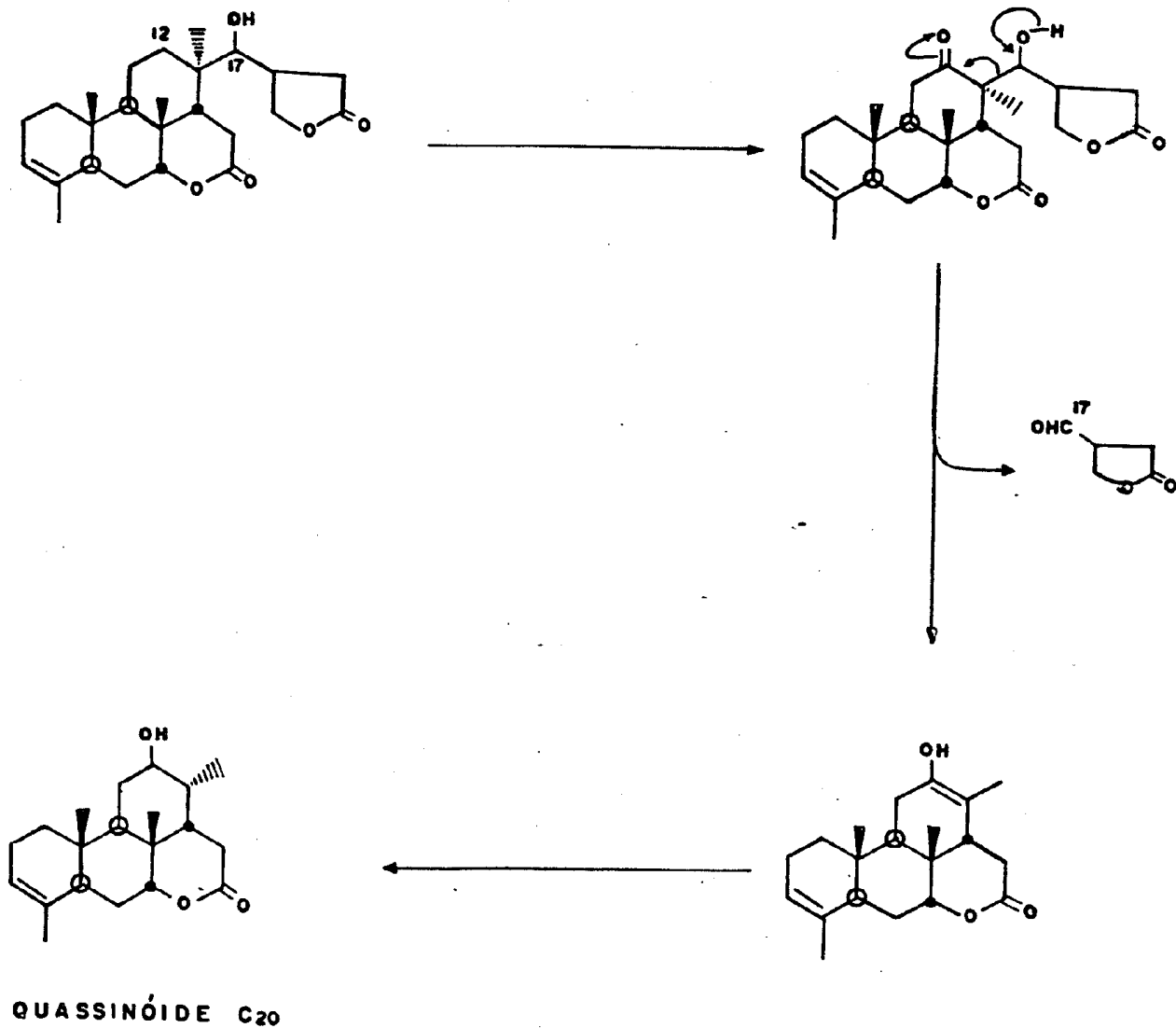
Esquema 7. Formação do grupo γ -lactônico dos quassinóides Picrasina A e Simarolídeo



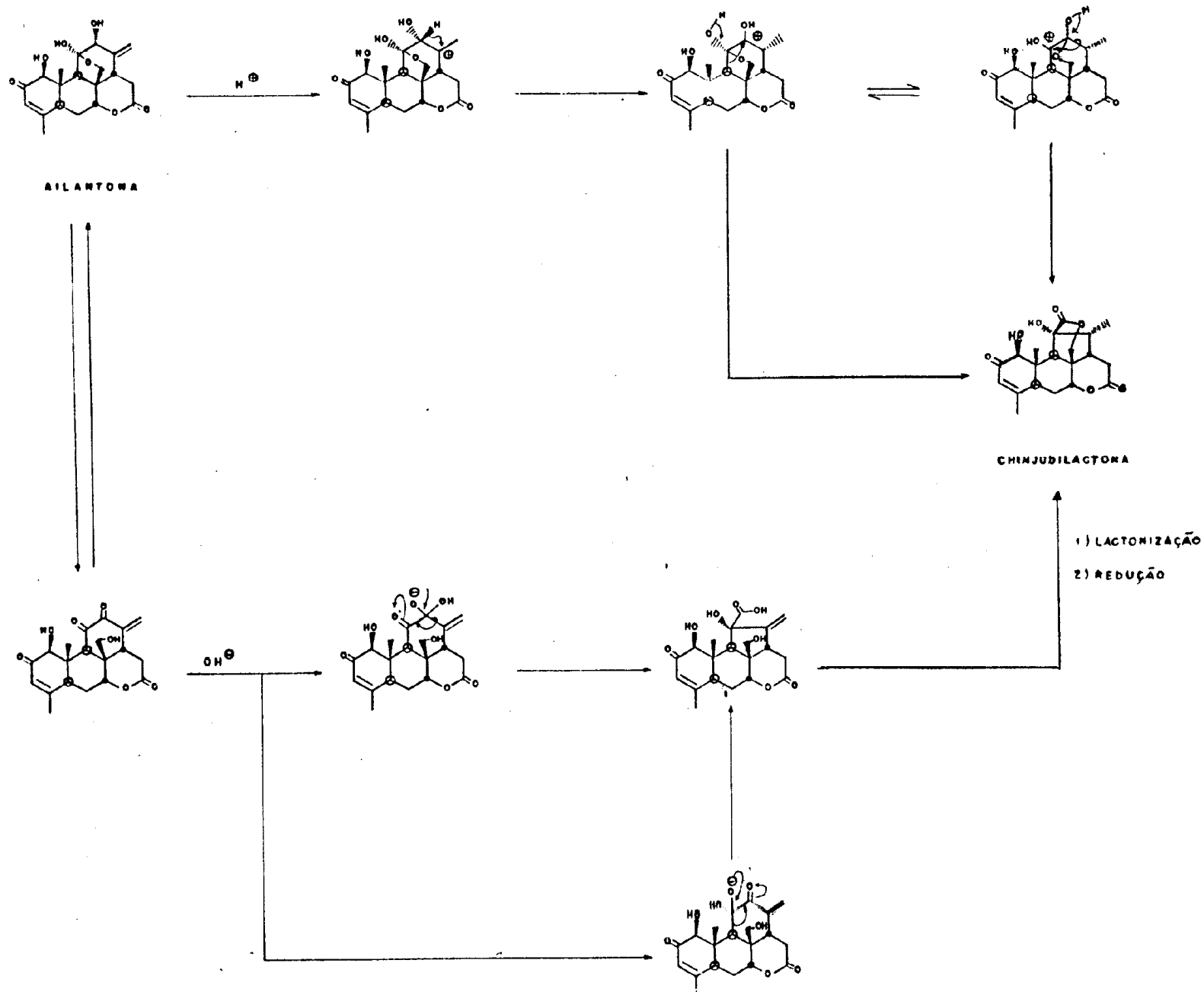
Esquema 8. Formação do grupo δ -lactônico de quassinóides Picrasina A e Simarolídeo



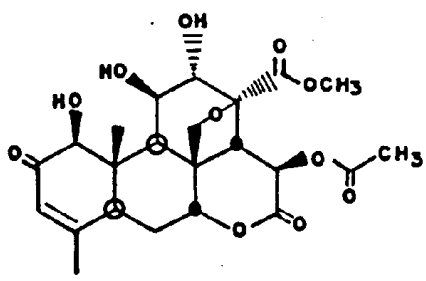
Esquema 9. Formação do grupo γ -lactônico dos quassinóides Guanepolídeo, Soulamolídeo e Simarinolídeo



Esquema 10. Formação de quassinóides C₂₀

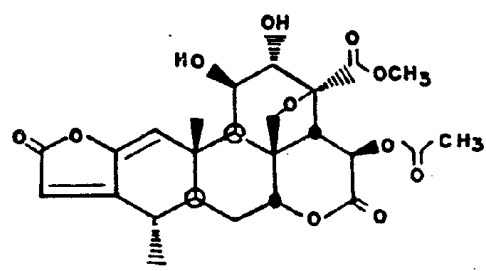
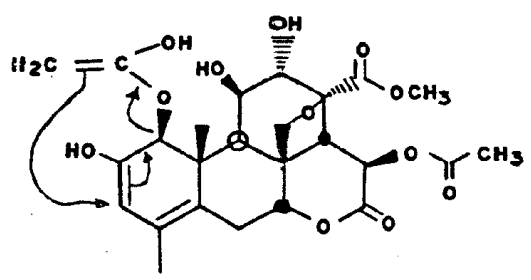
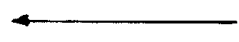
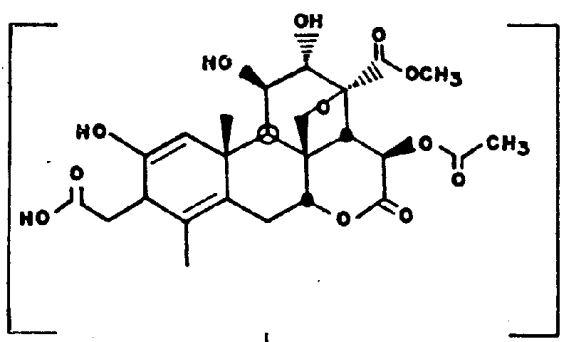
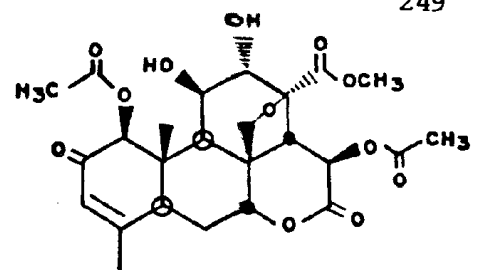


Esquema 11. Formação da Chinjudilactona [178]



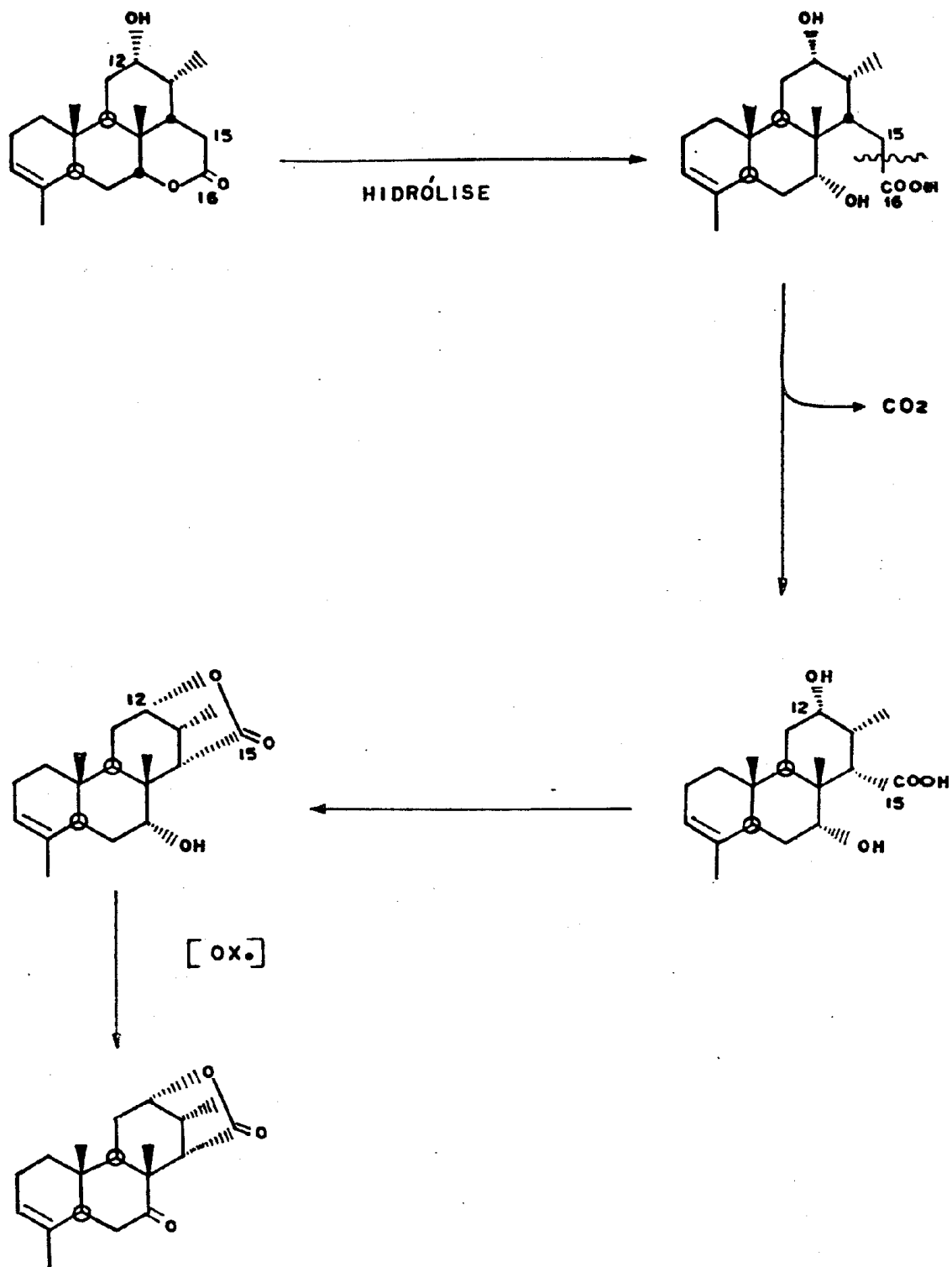
ISOBRUCEINA B

ACETILAÇÃO



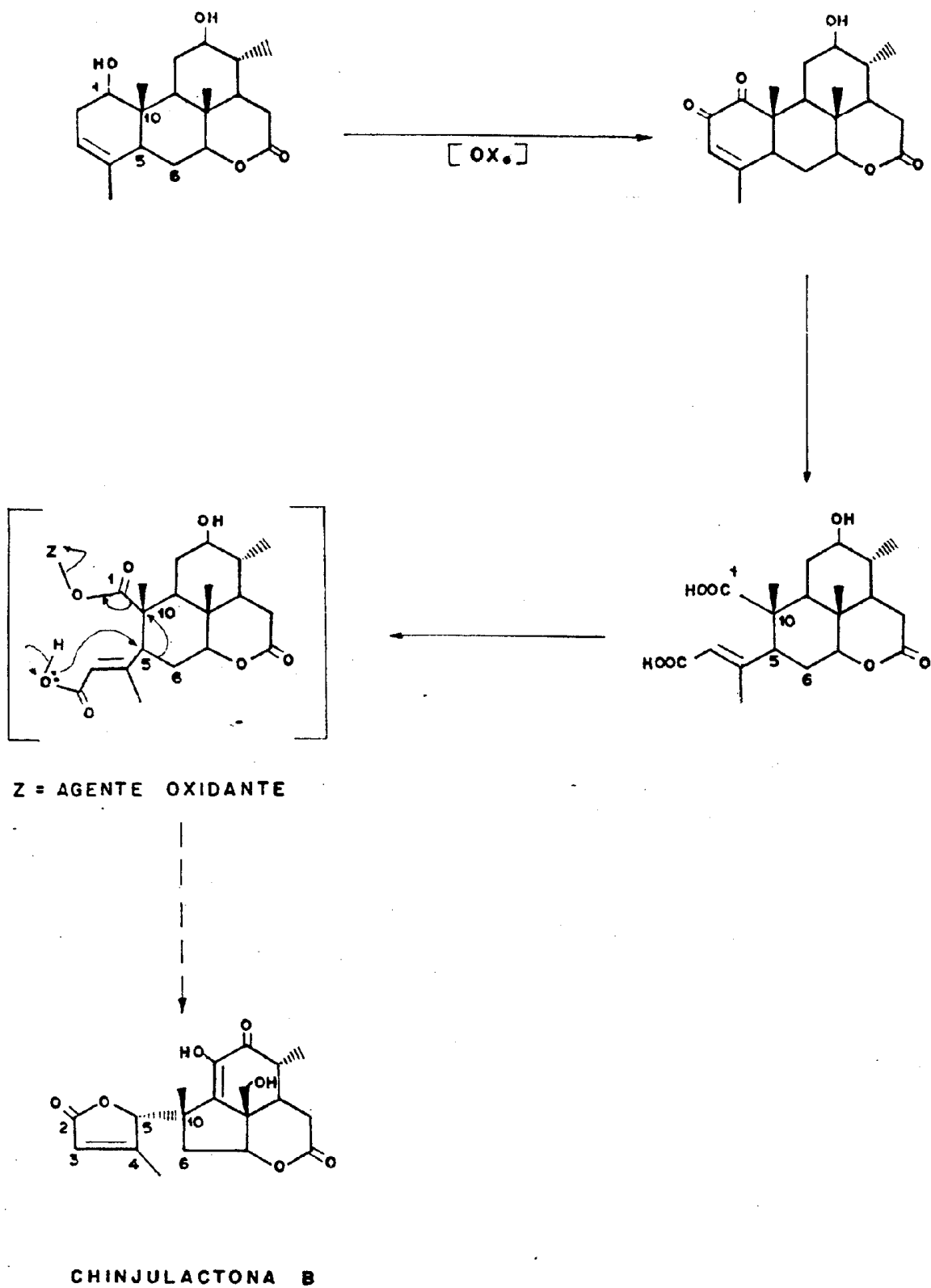
SERGEOLIDEO

Esquema 12. Formação do quassinóide Sergeolideo a partir do quassinóide Isobruceína B {153}

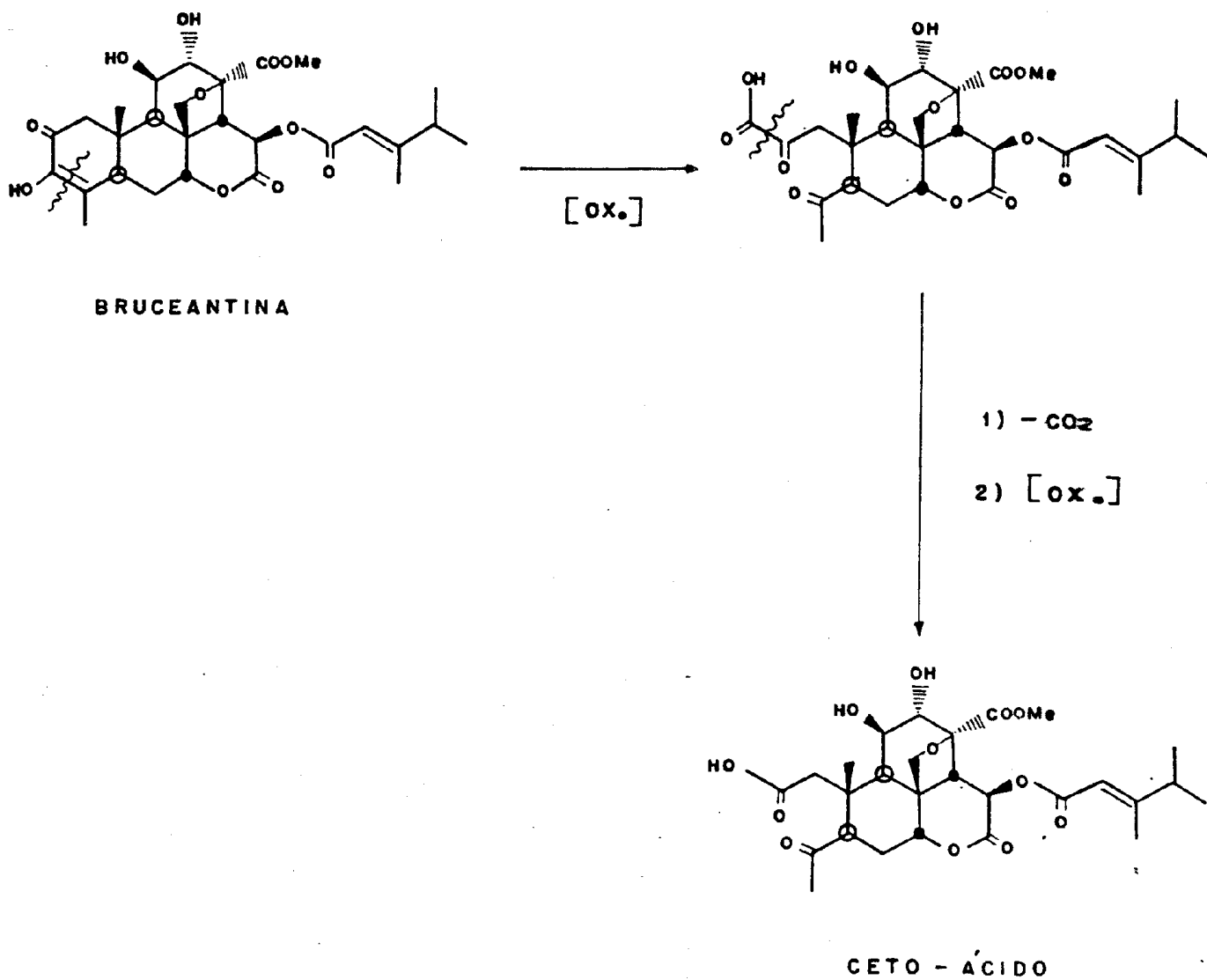


QUASSINÓIDE C₁₉

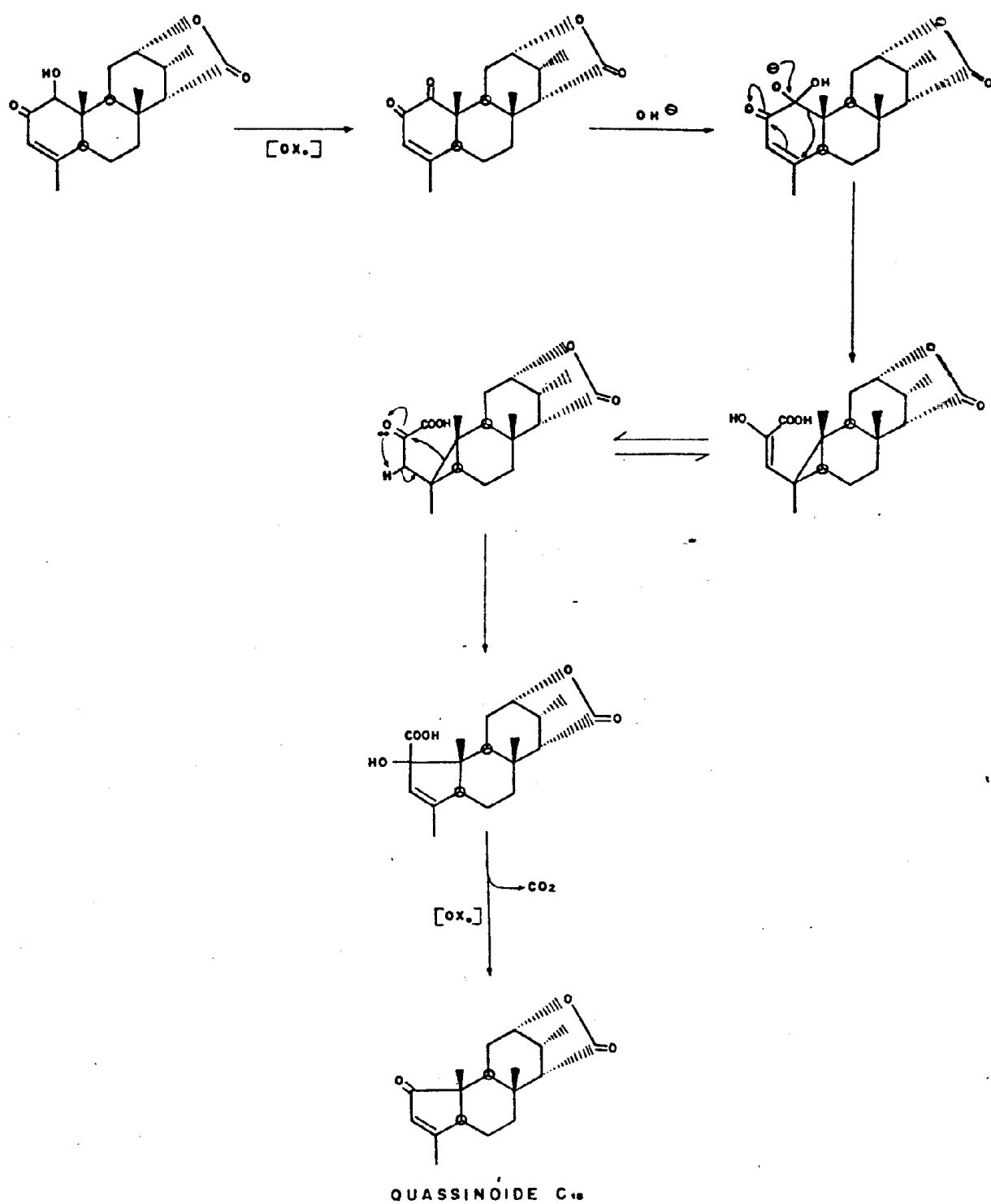
Esquema 13. Formação de quassinóides C₁₉



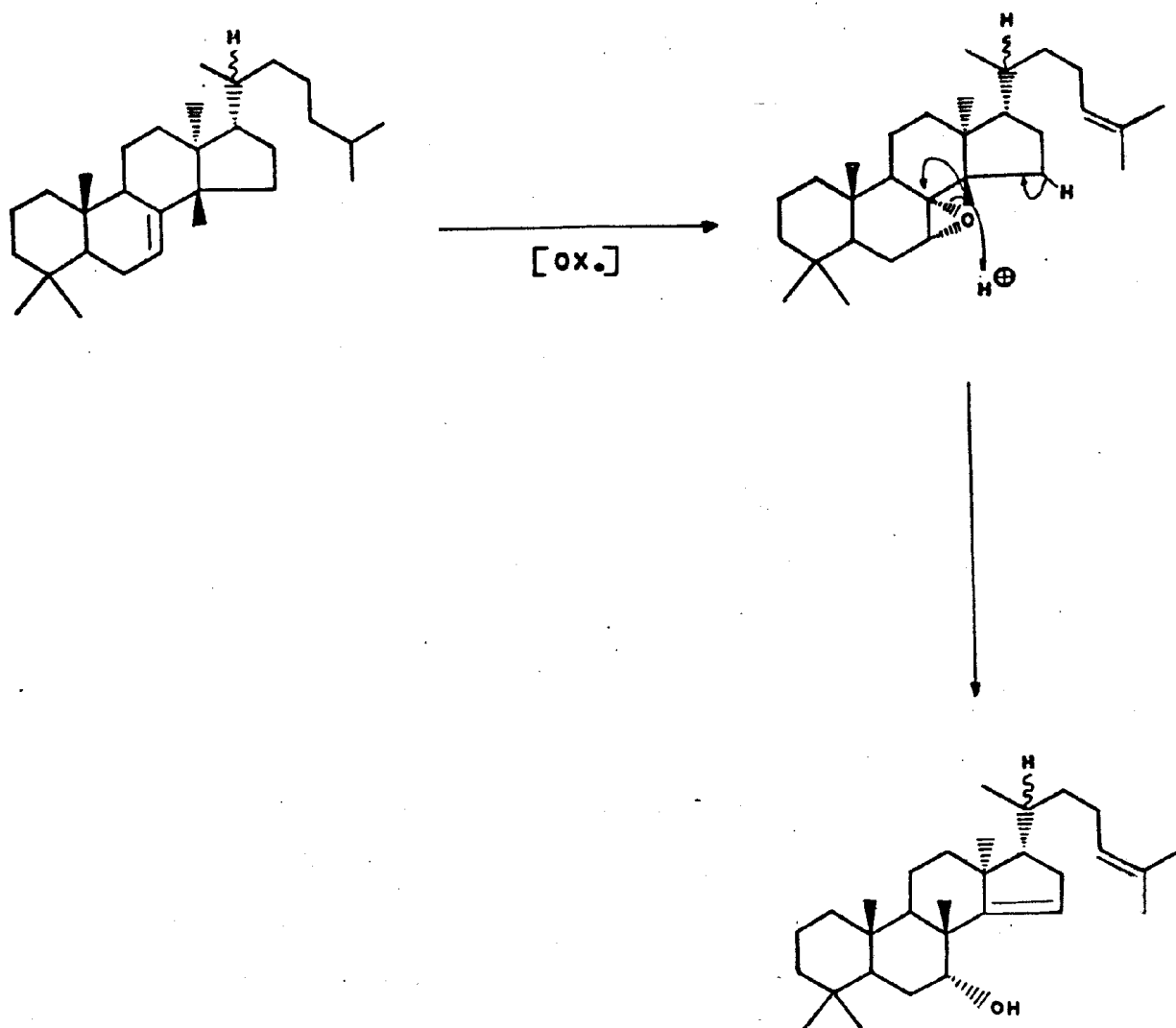
Esquema 14. Formação da Chinjulactona B [162]



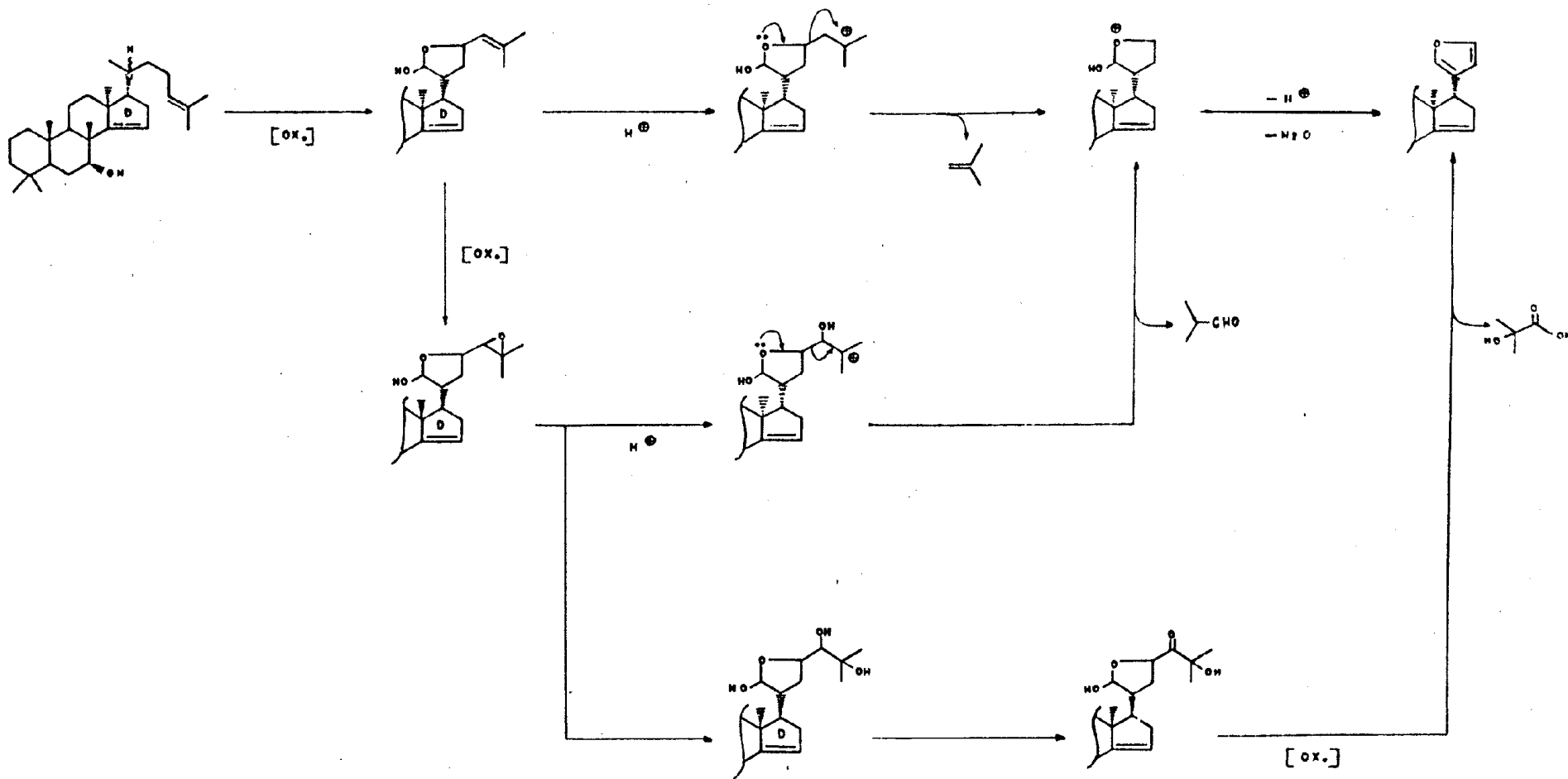
Esquema 15. Formação do Ceto-ácido, isolado de *Brucea antidysenterica*, a partir da Bruceantina



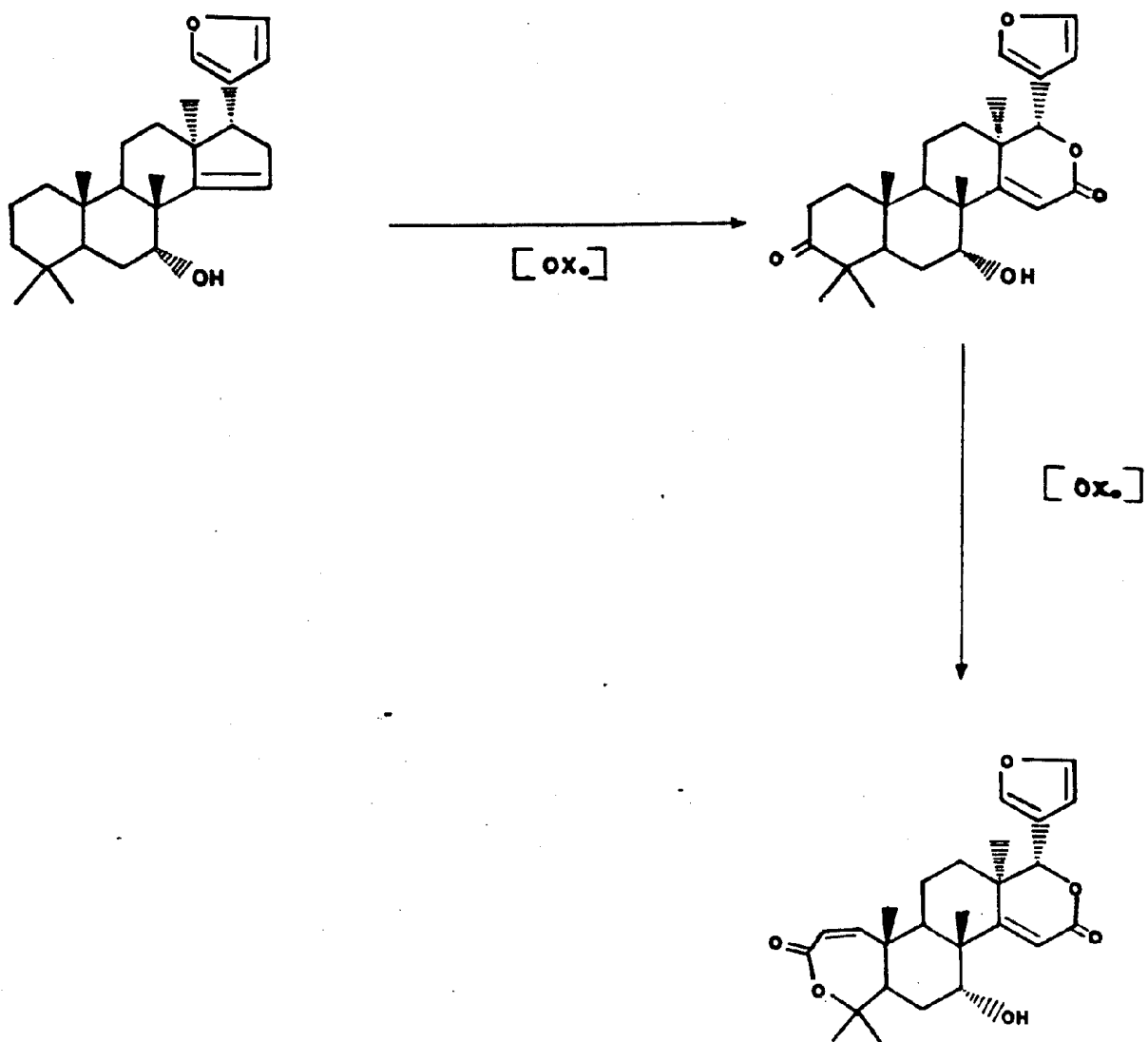
Esquema 16. Formação de quassinóides de esqueleto C₁₈



Esquema 17. Migração da metila do carbono 14 para o 8 do precursor triterpenoídico dos limonóides

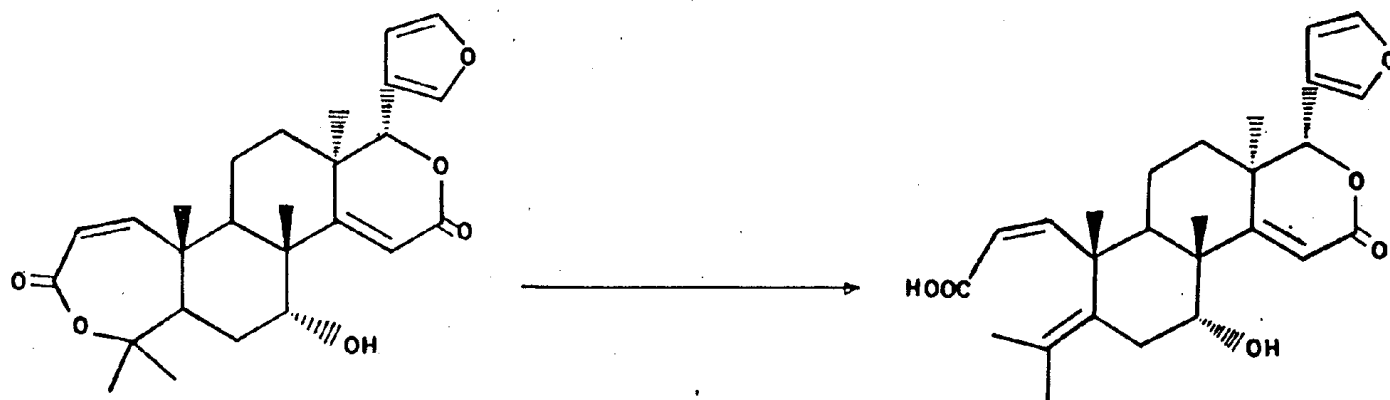


Esquema 18. Hipóteses biossintéticas de formação do anel furânico dos limonóides [58]



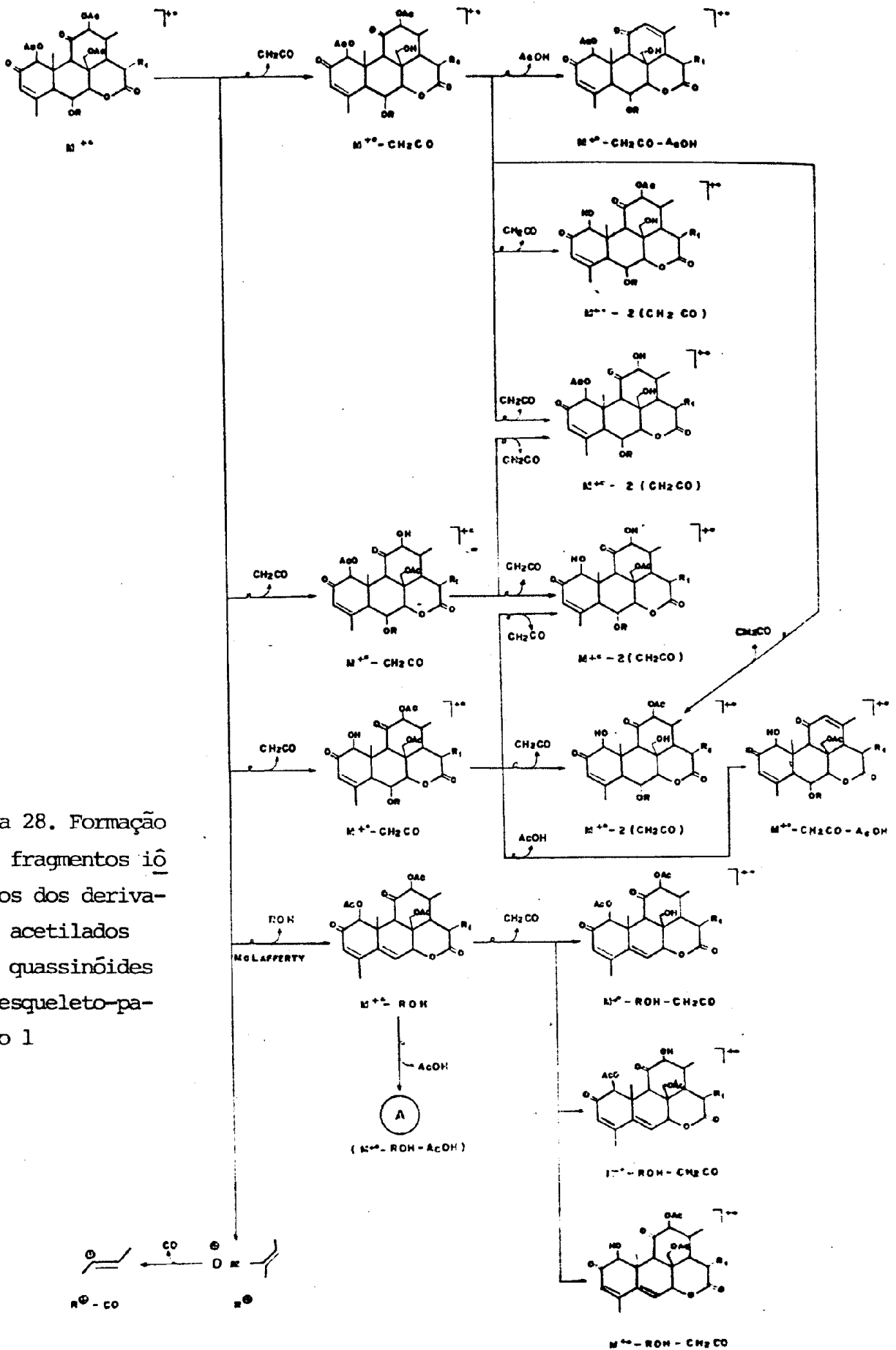
**ESQUELETO BÁSICO
DA OBACUNONA**

Esquema 19. Formação do esqueleto do limonóide Obacunona

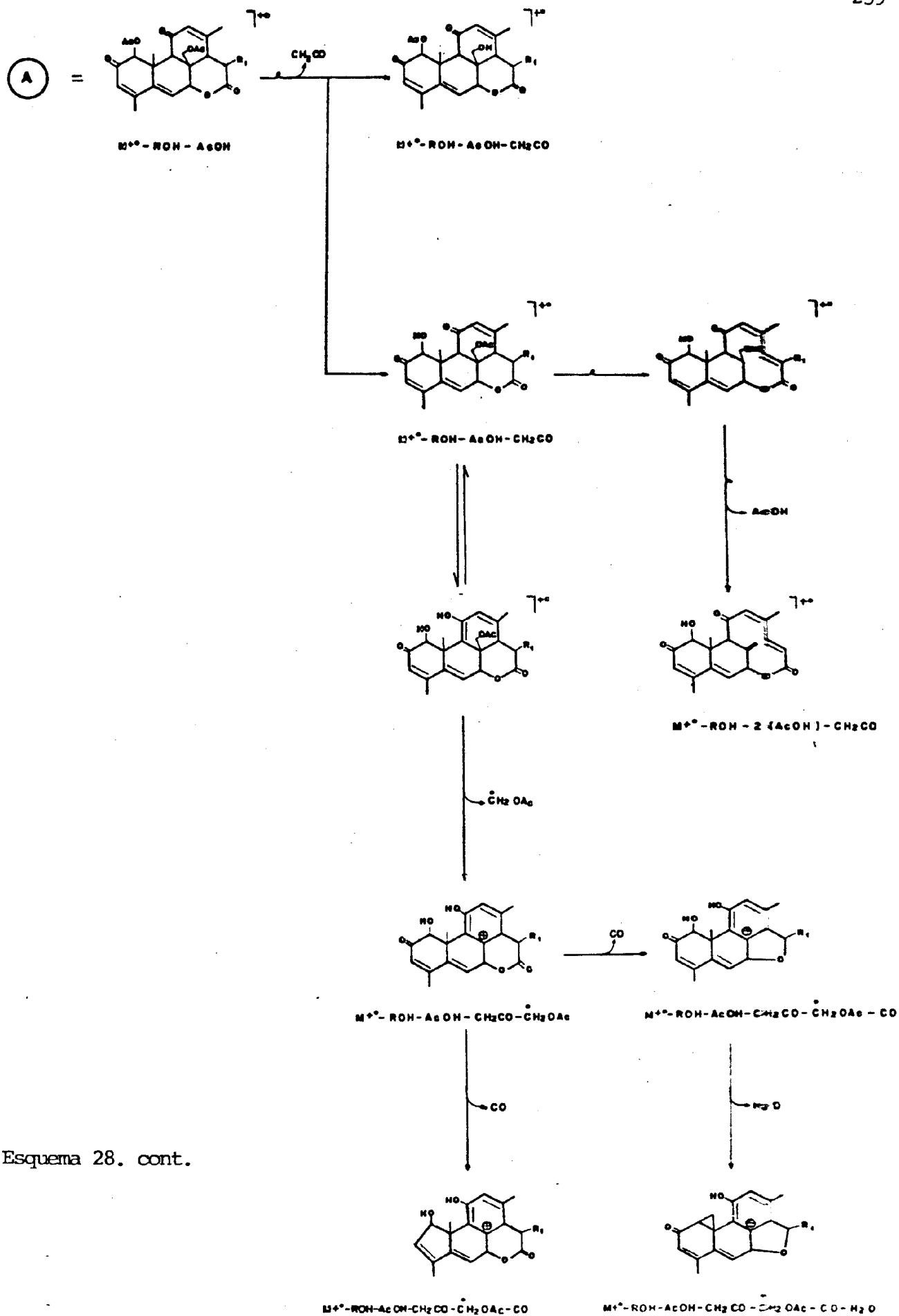


ESQUELETO DO ATALANTOLIDEO

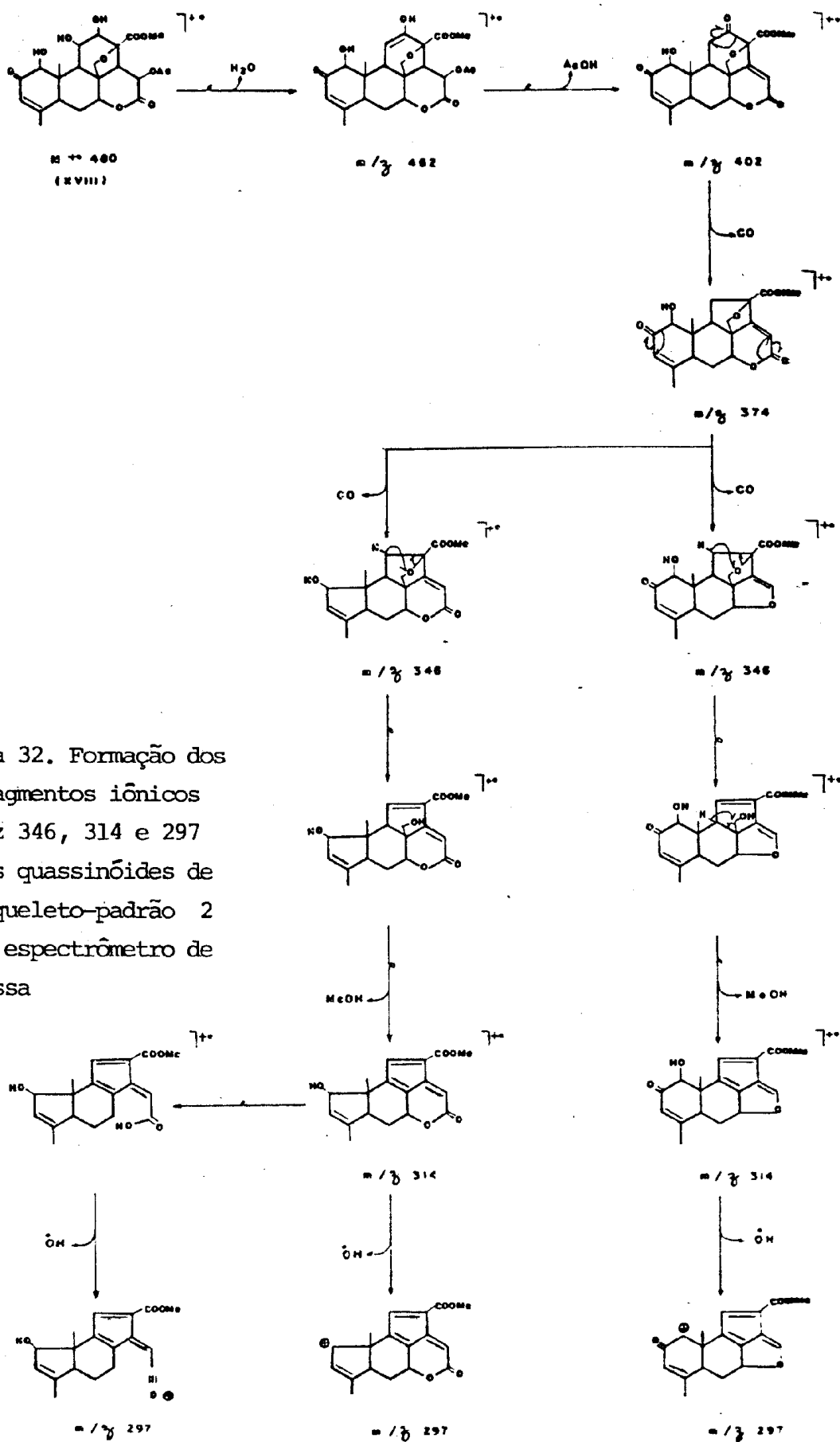
Esquema 20. Formação do limonóide Atalantolideo



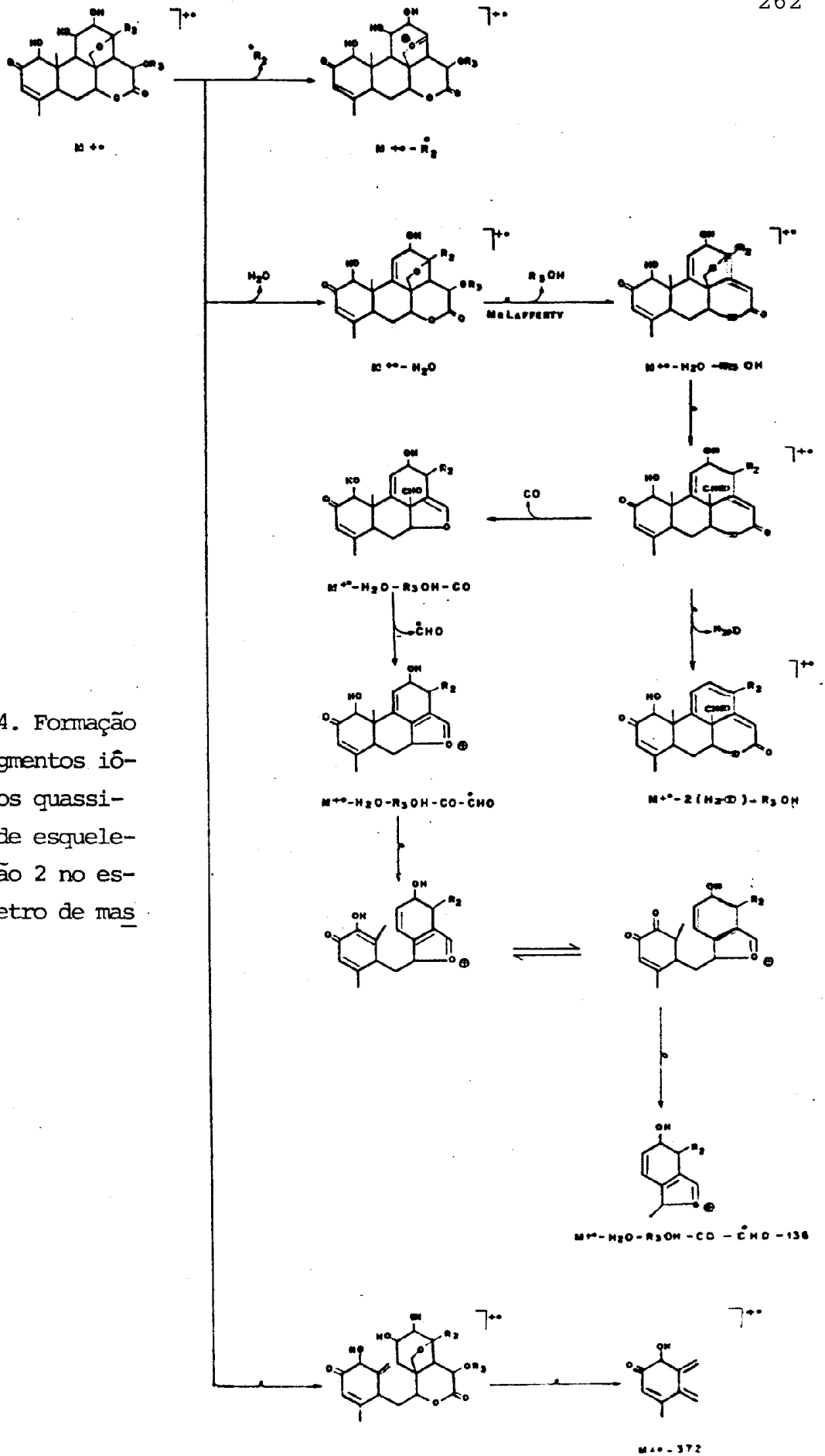
Esquema 28. Formação dos fragmentos iônicos dos derivados acetilados dos quassinóides de esqueleto-padrão 1



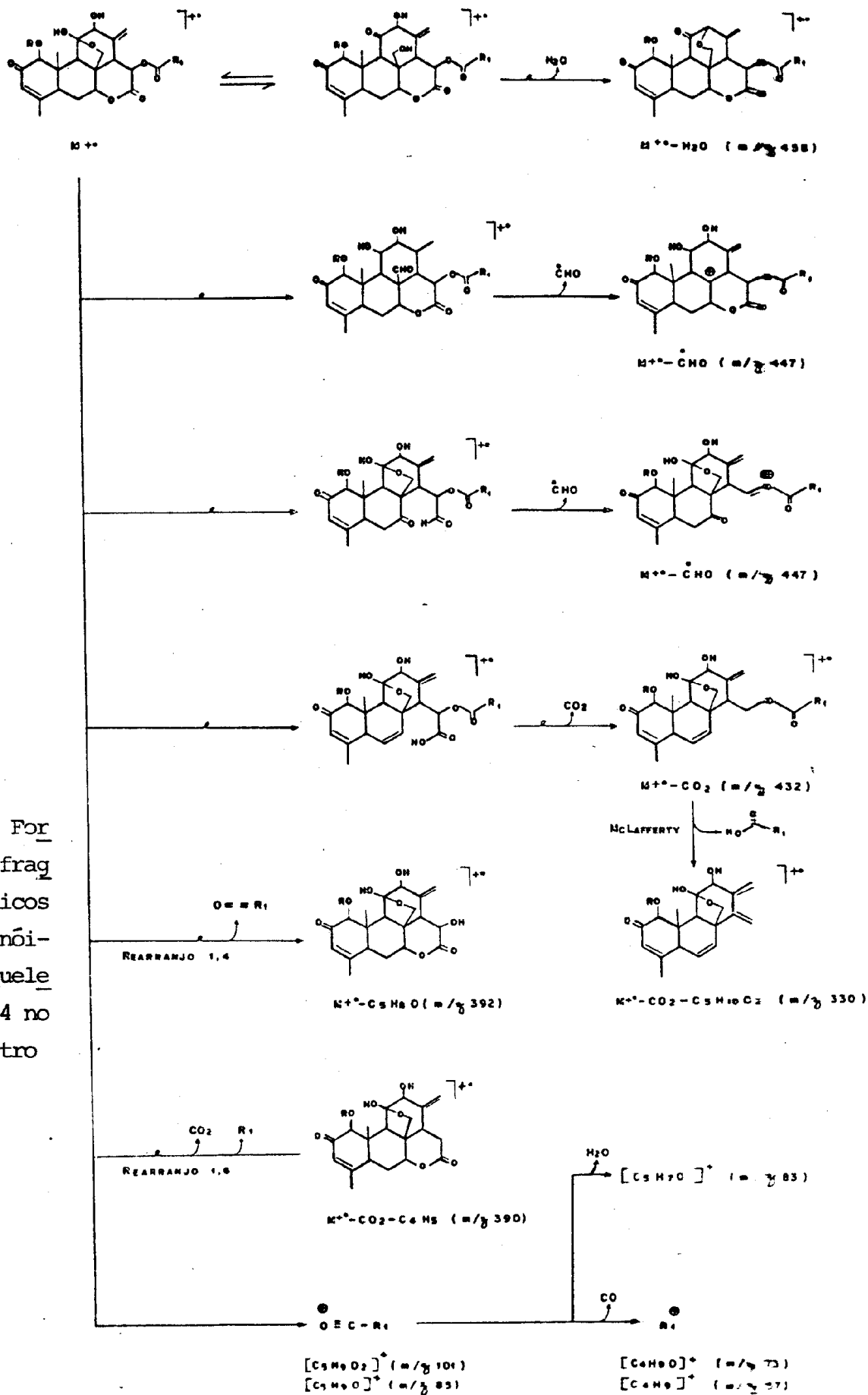
Esquema 28. cont.



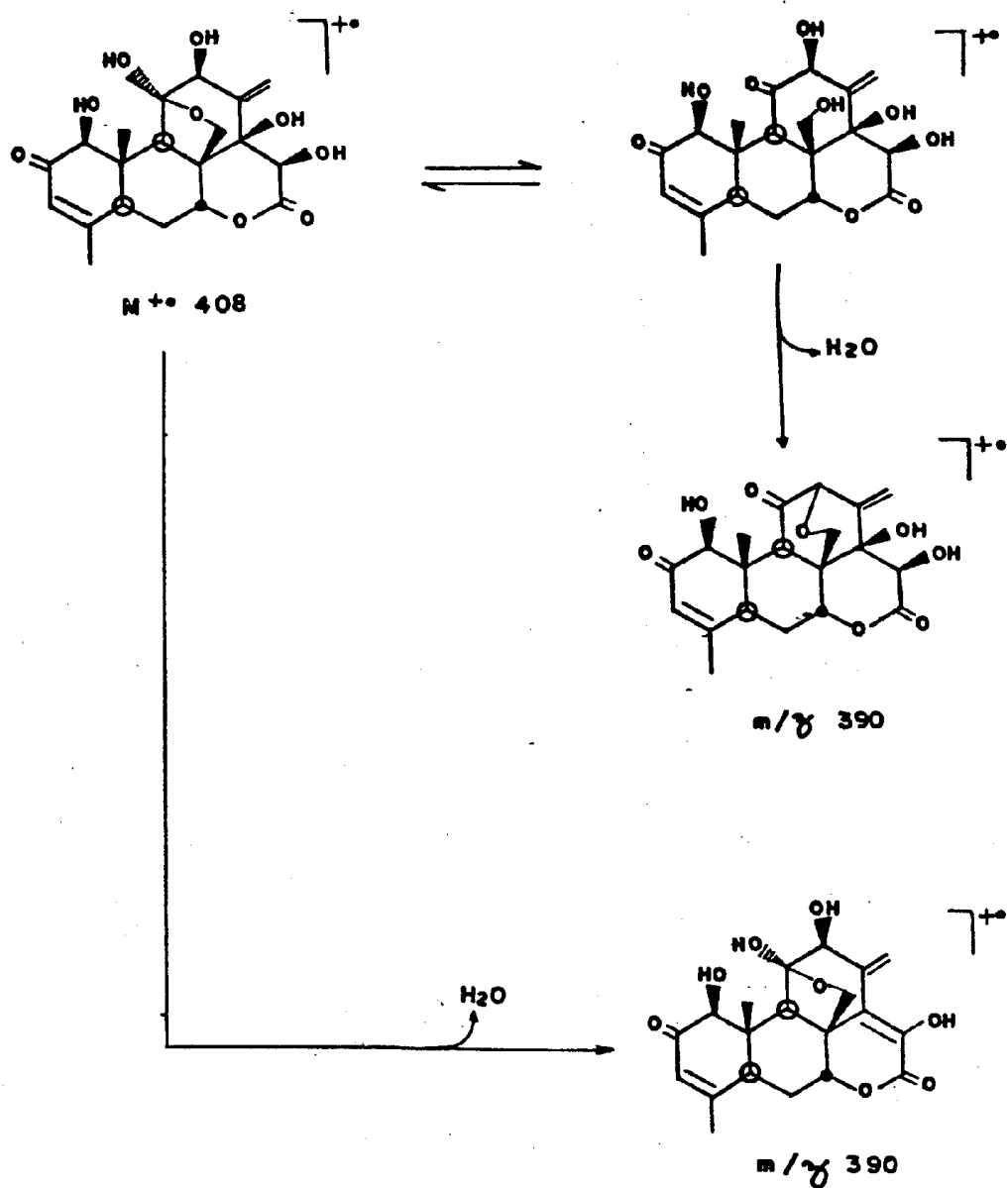
Esquema 32. Formação dos fragmentos iônicos m/z 346, 314 e 297 dos quassinóides de esqueleto-padrão 2 no espectrômetro de massa



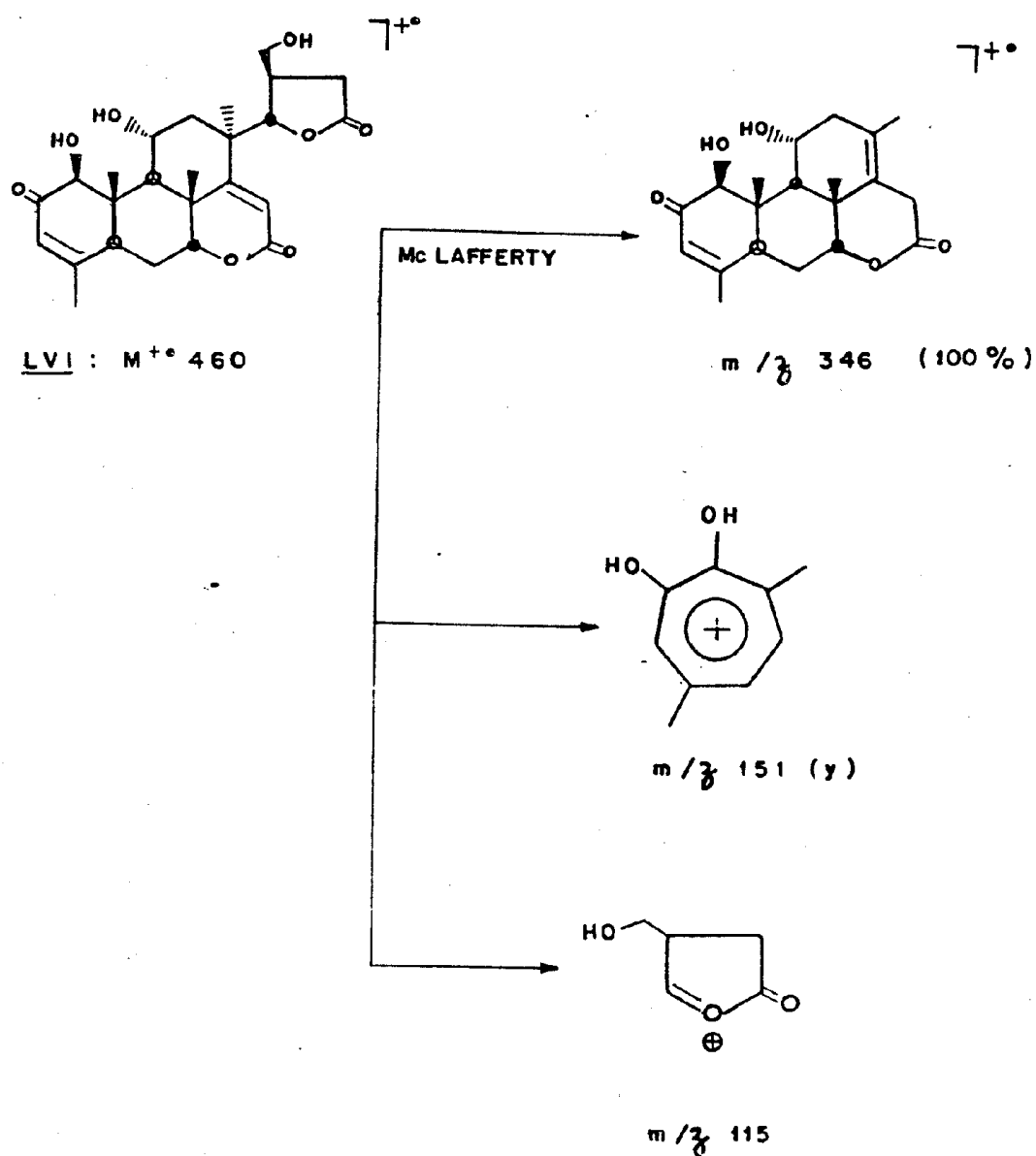
Esquema 34. Formação dos fragmentos iônicos dos quassi-nóides de esqueleto-padrão 2 no espectrômetro de massa



Esquema 37. Formação dos fragmentos iônicos dos quassinóides de esqueleto-padrão 4 no espectrômetro de massa

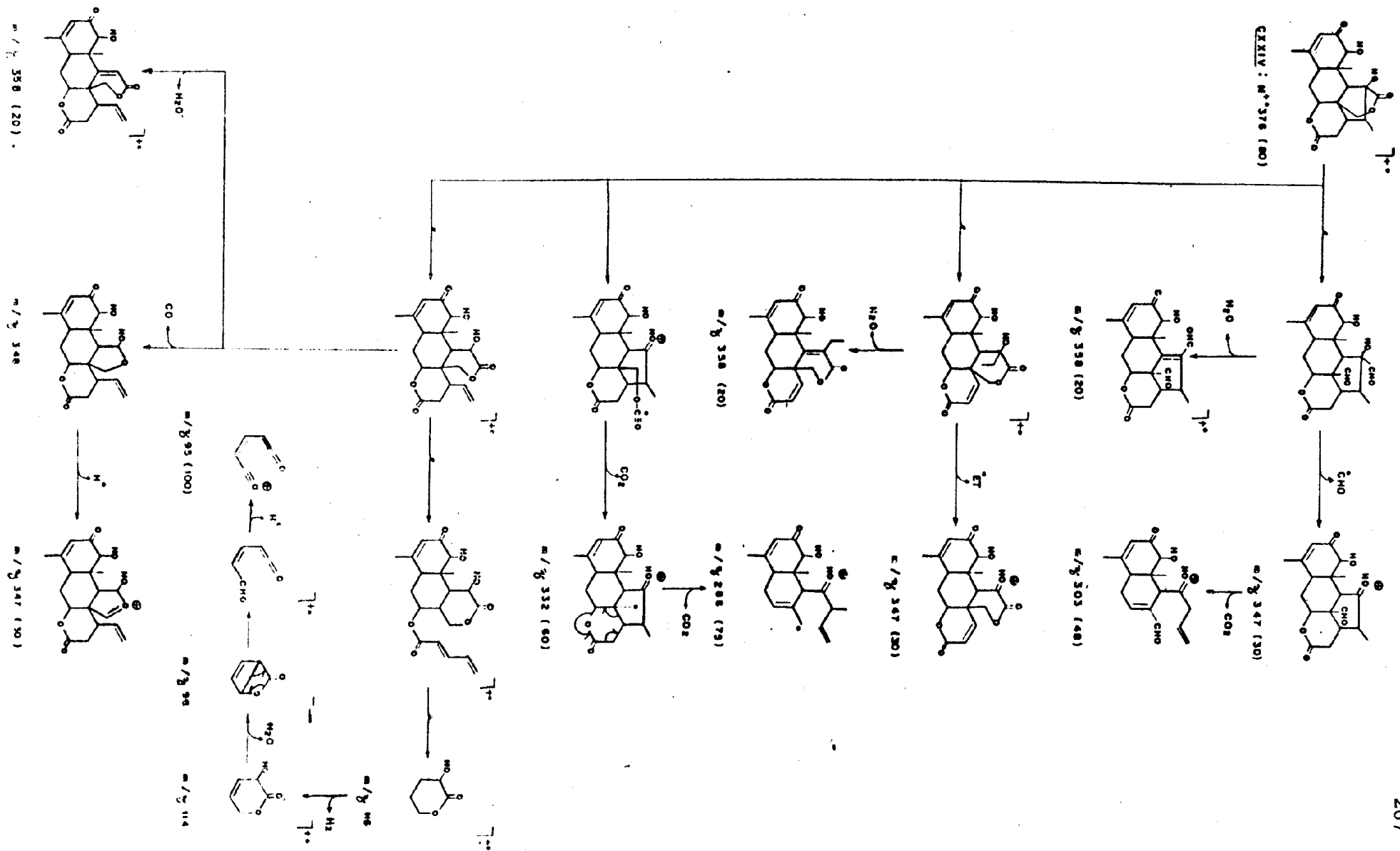


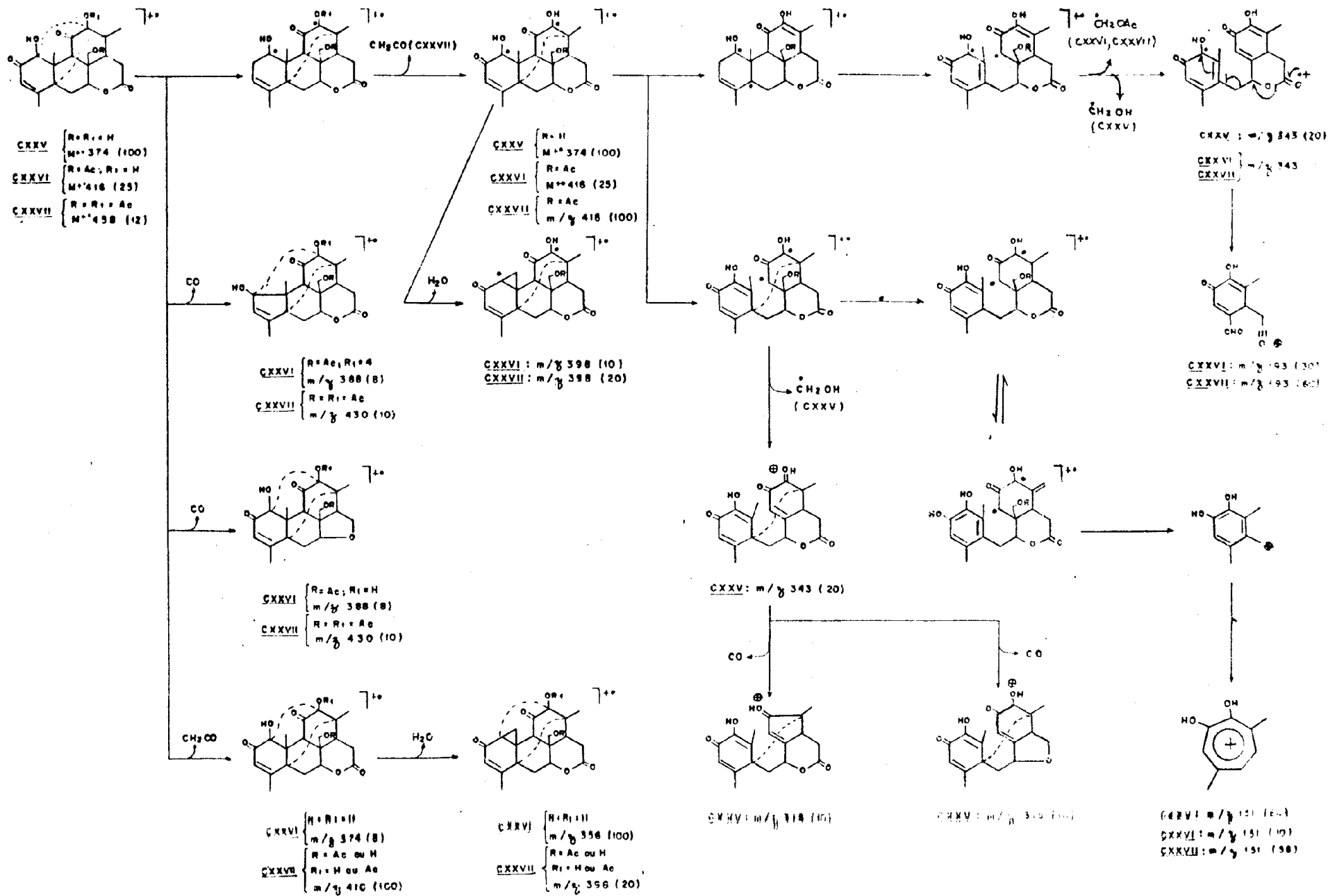
Esquema 38. Formação dos fragmentos iônicos $M^{+\bullet}-H_2O$ (m/z 390) do quasinsinóide LXXII.



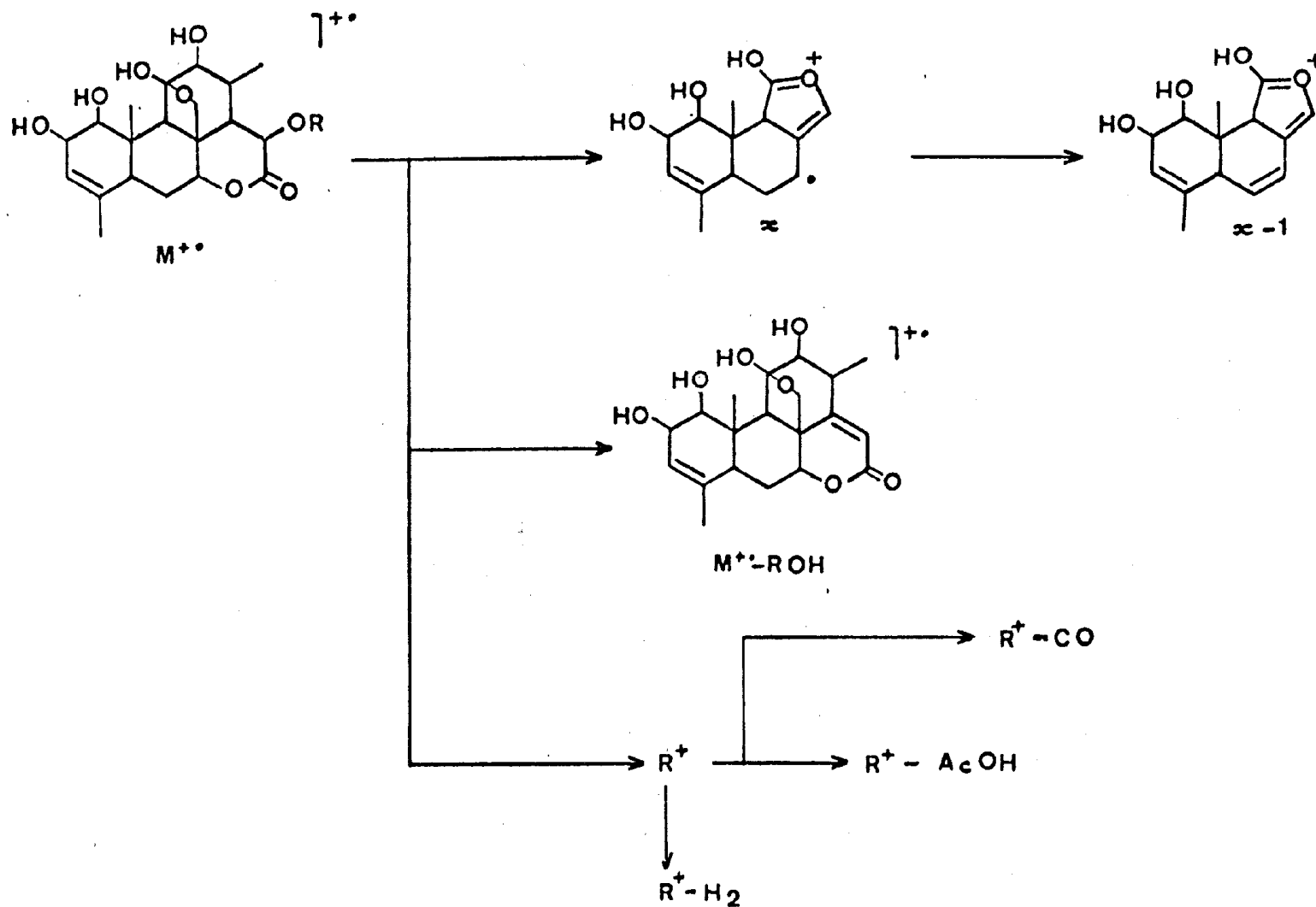
Esquema 39. Formação dos fragmentos iônicos do quassinóide LVI no espectrômetro de massa

Esquema 40. Formação dos fragmentos iônicos do quassinóide CXXIV no espectrômetro de massa

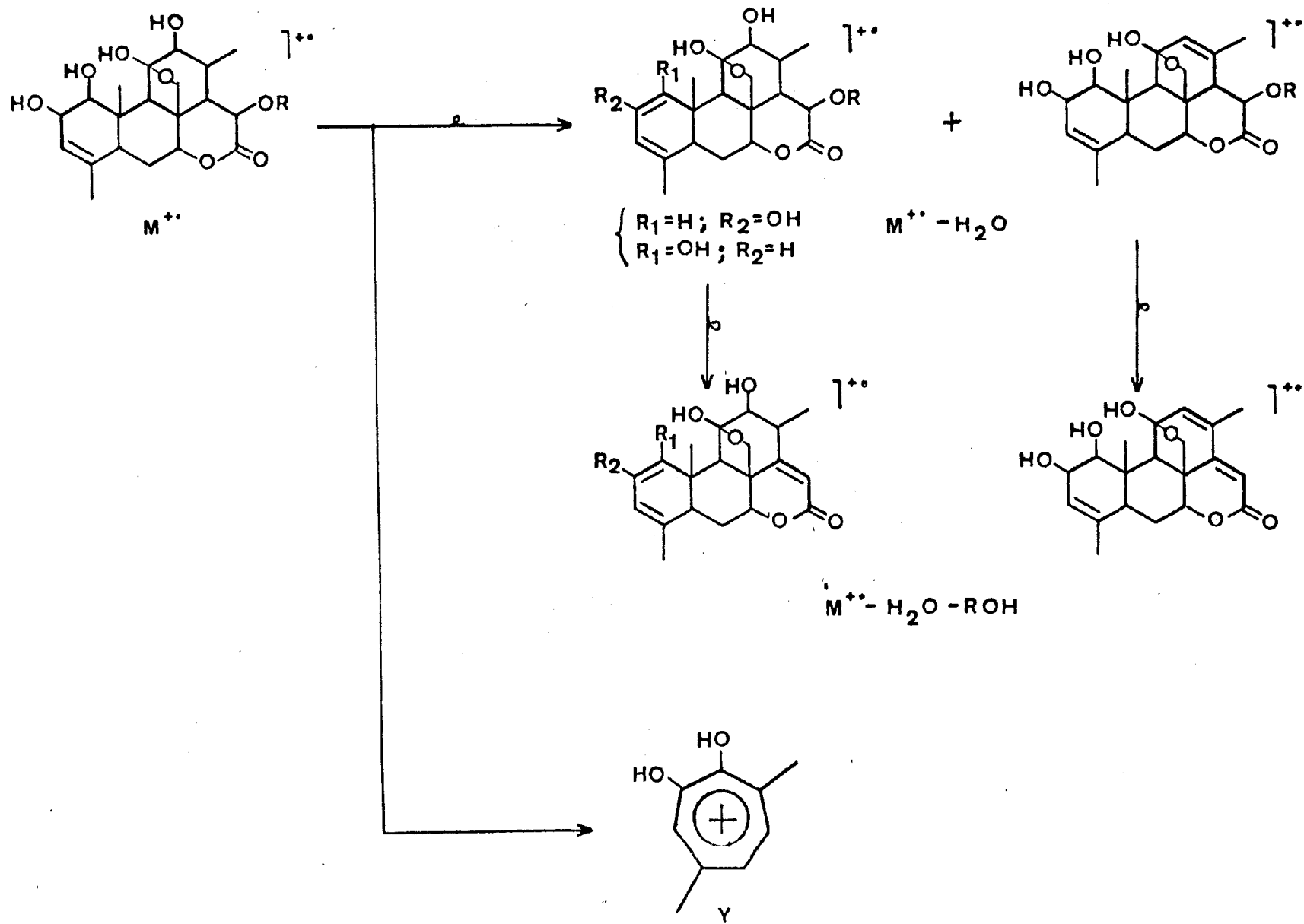




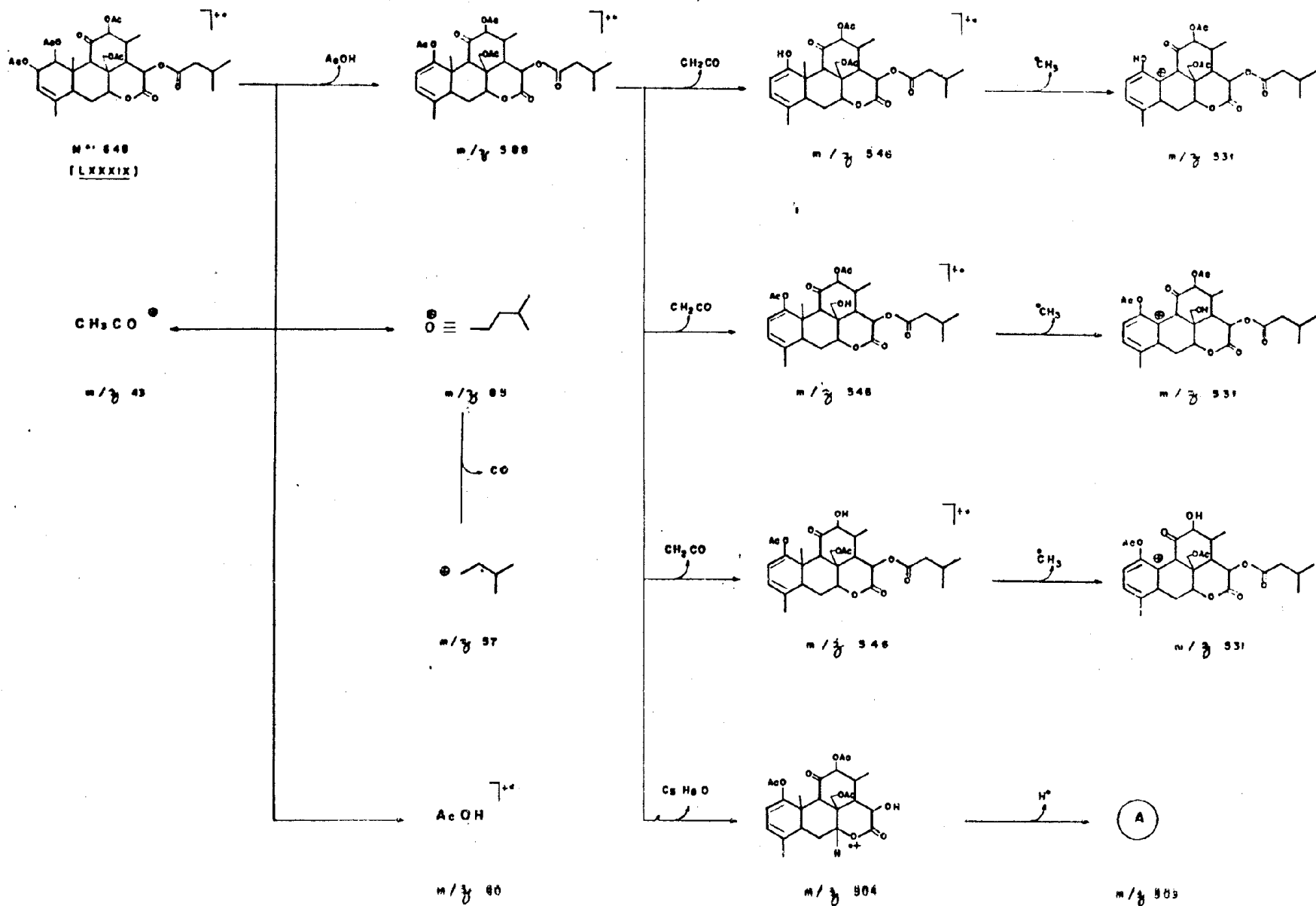
Esquema 41. Formação dos fragmentos iônicos dos quassinóides CXXV, CXXVI e CXXVIII no espectrô de massa



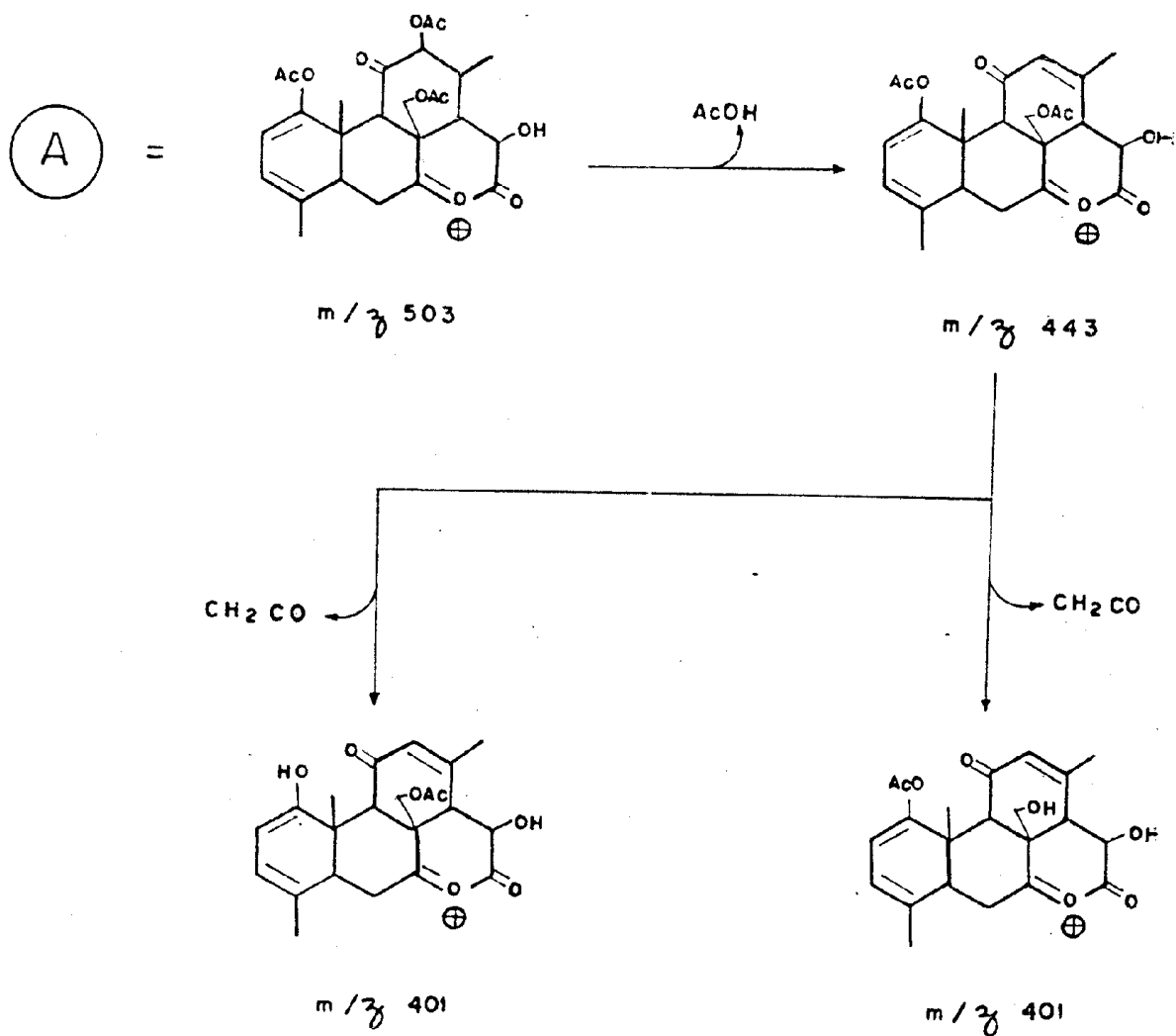
Esquema 43. Formação dos fragmentos iônicos dos quassinóides CIV e CV no espectrômetro de massa



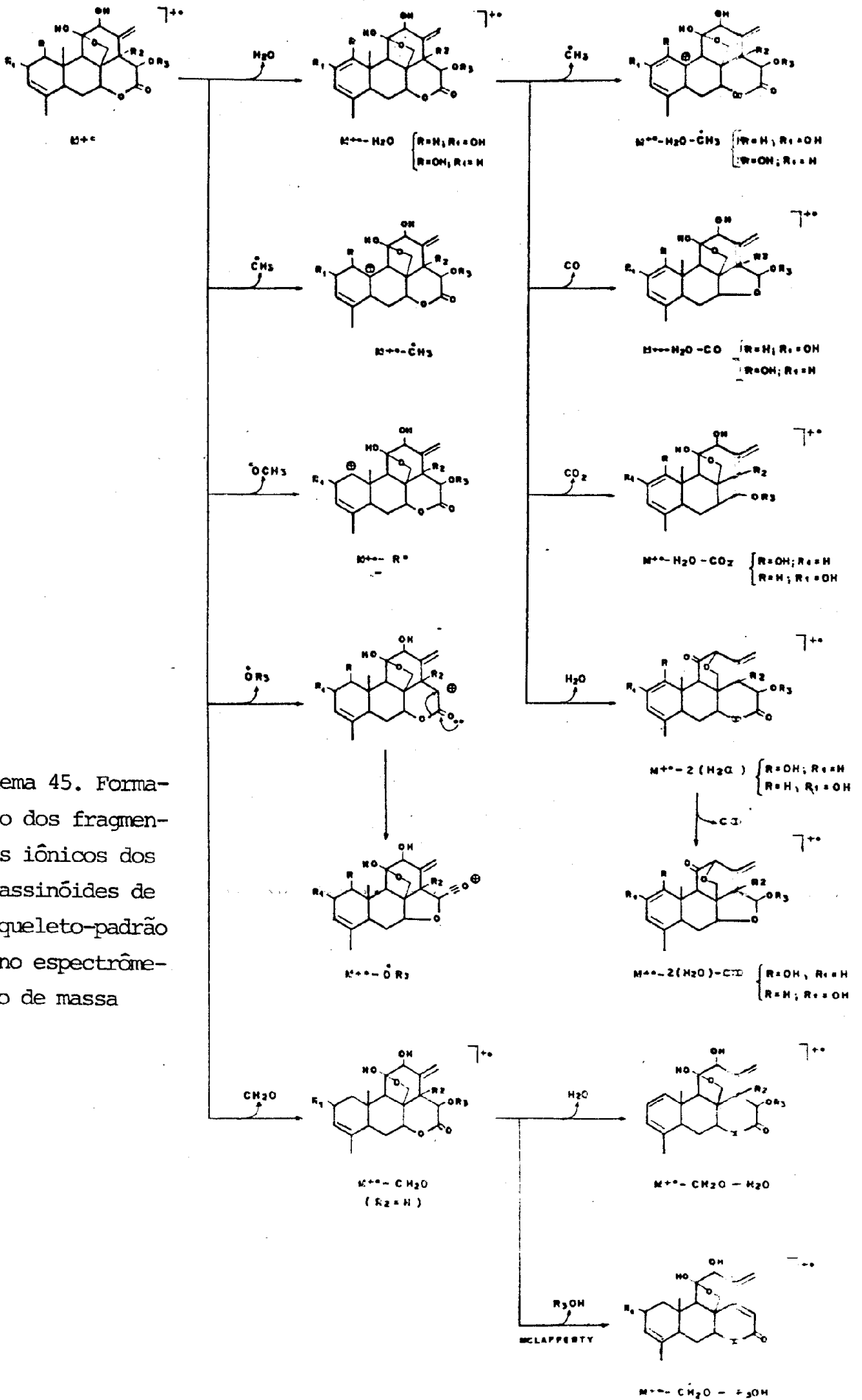
Esquema 43. cont.



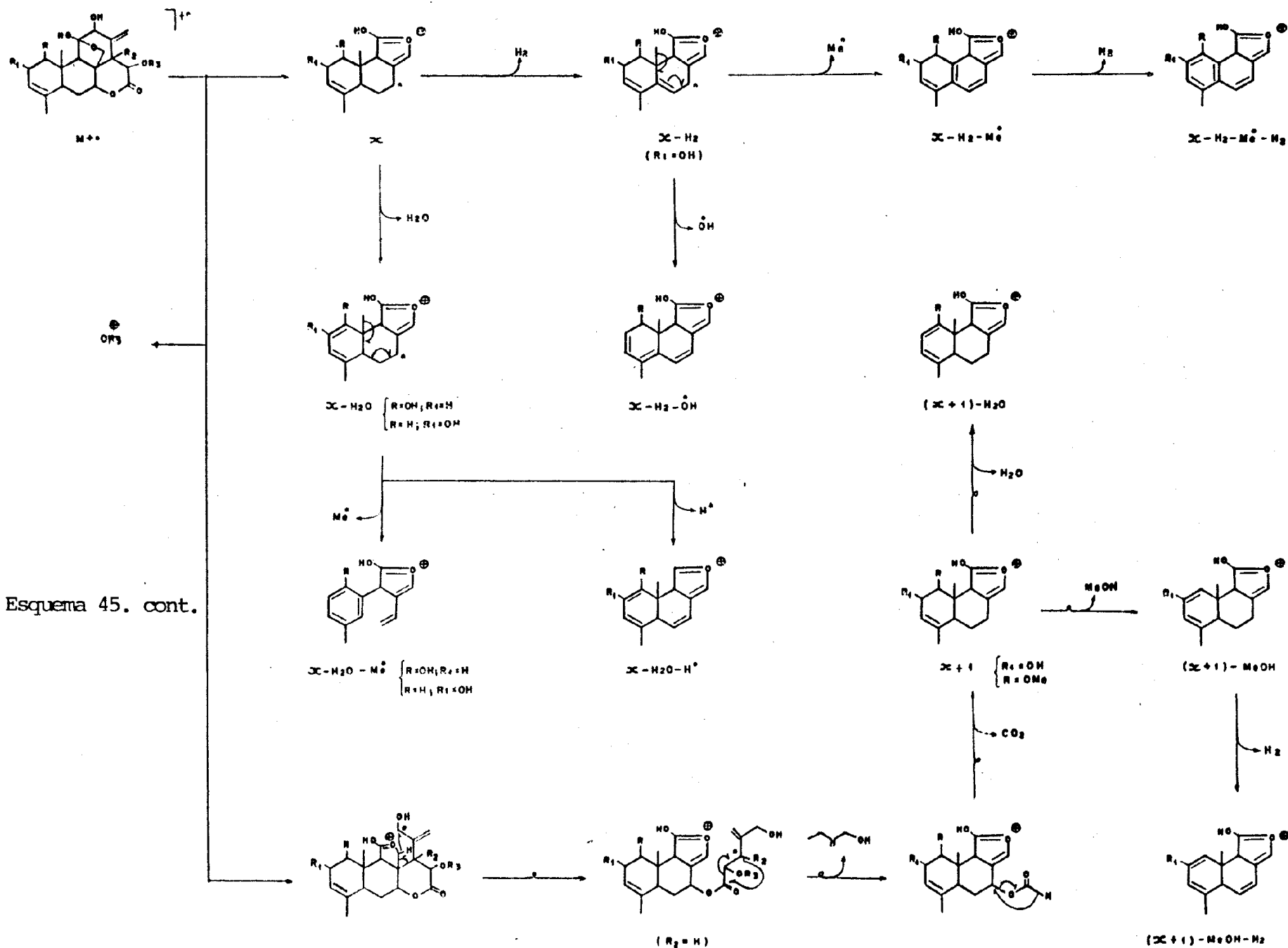
Esquema 44. Formação dos fragmentos iônicos dos quassinóides LXXXIX no espectrômetro de massa



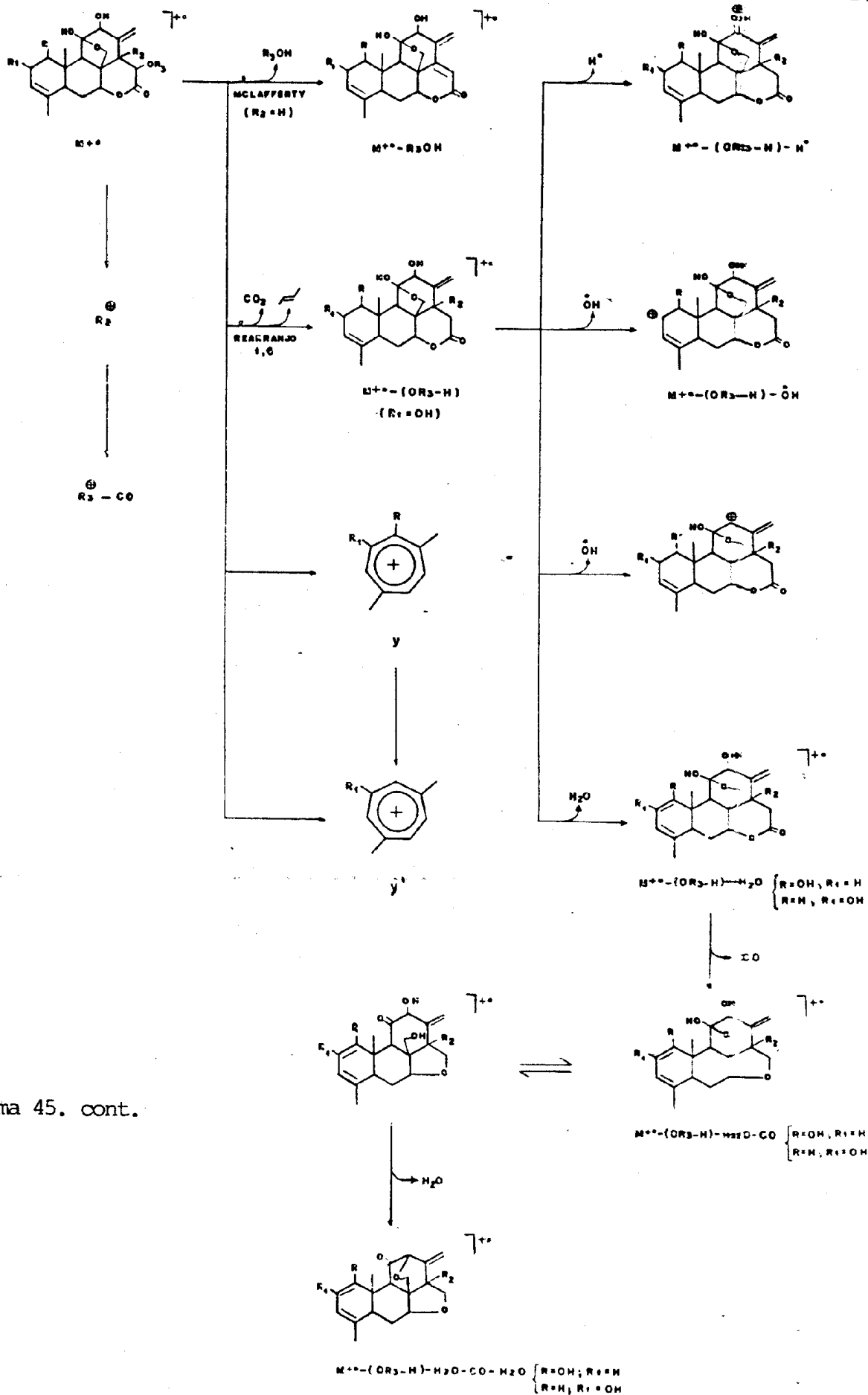
Esquema 44. cont.



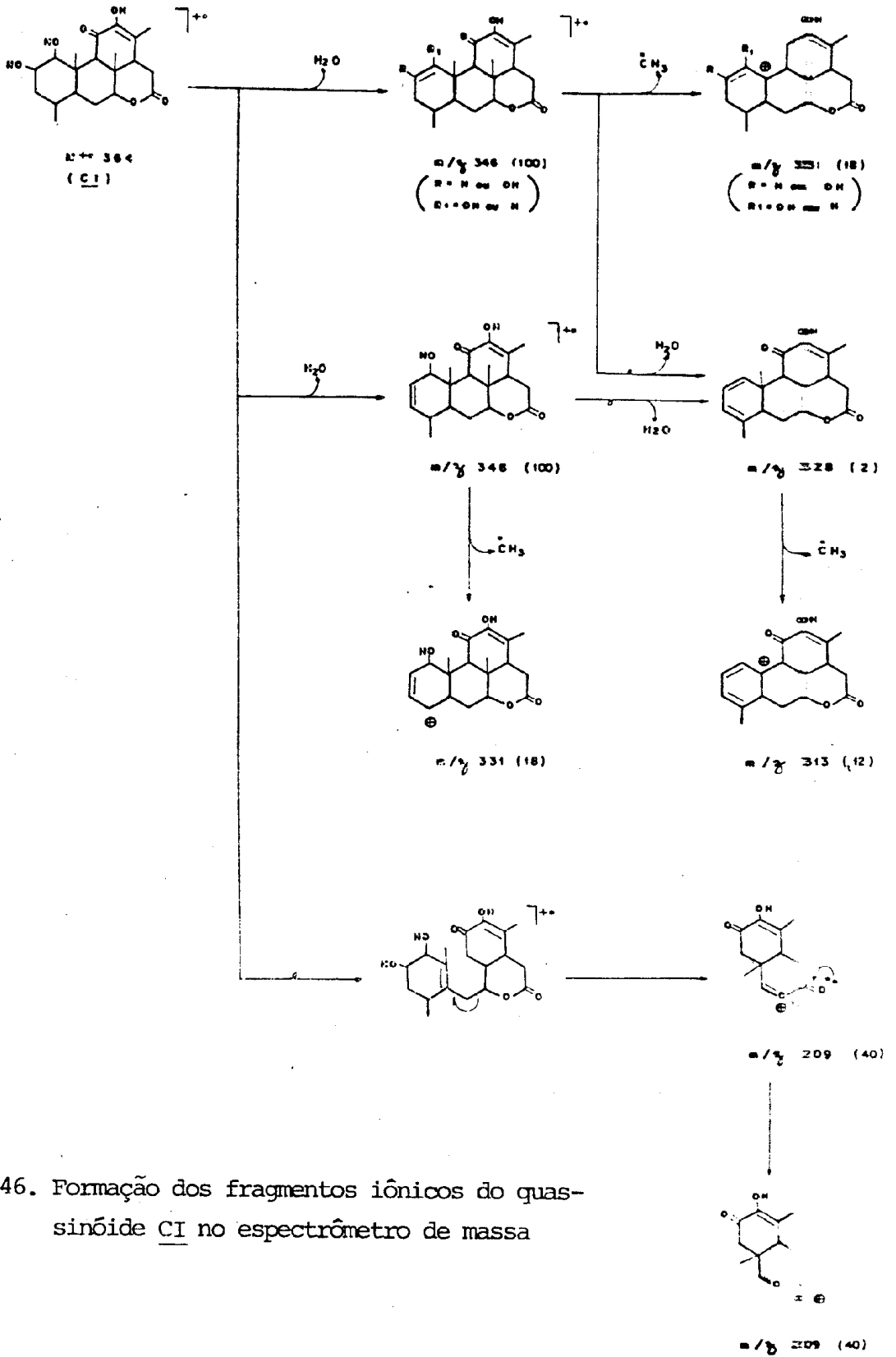
Esquema 45. Formação dos fragmentos iônicos dos quassinóides de esqueleto-padrão 8 no espectrômetro de massa



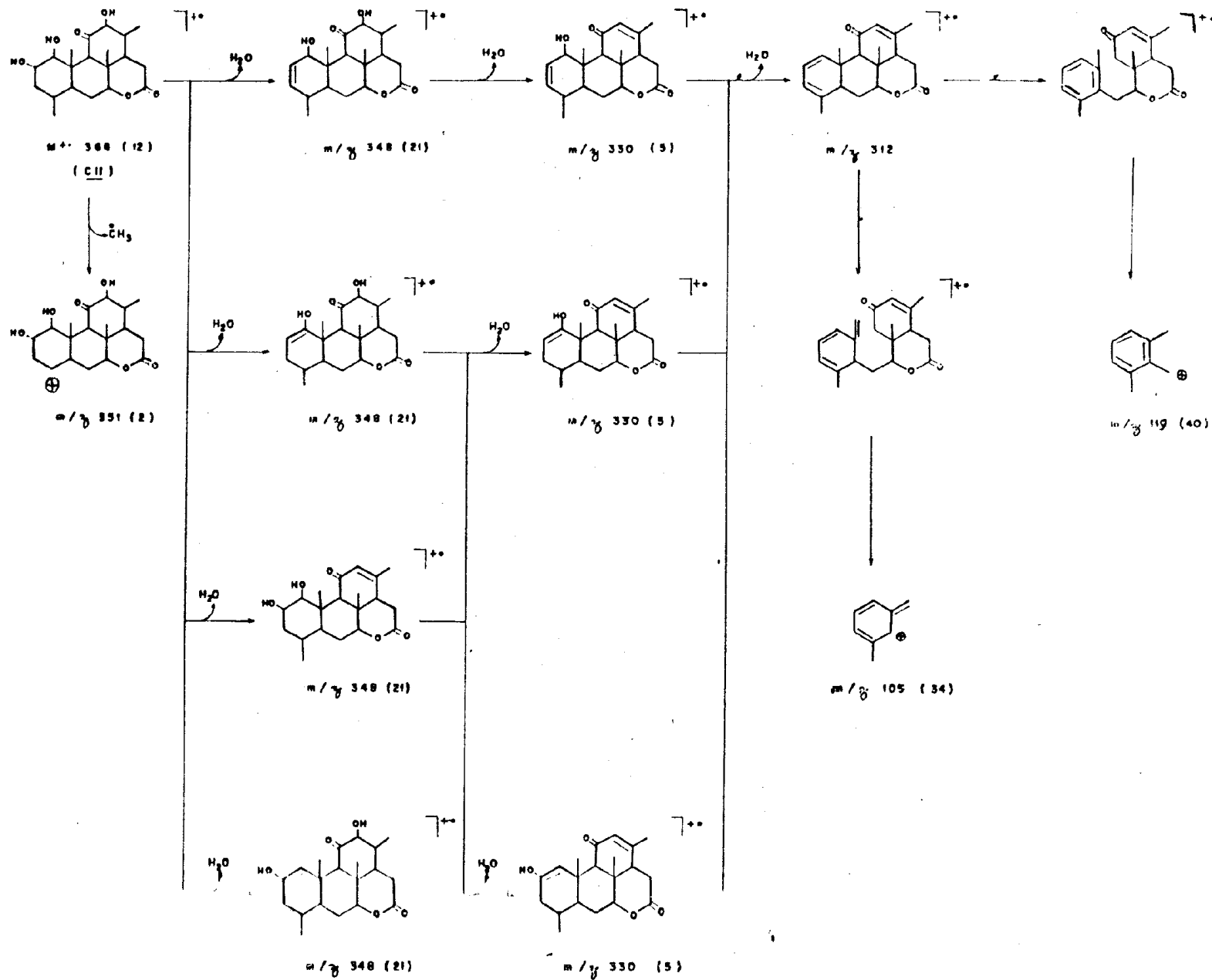
Esquema 45. cont.



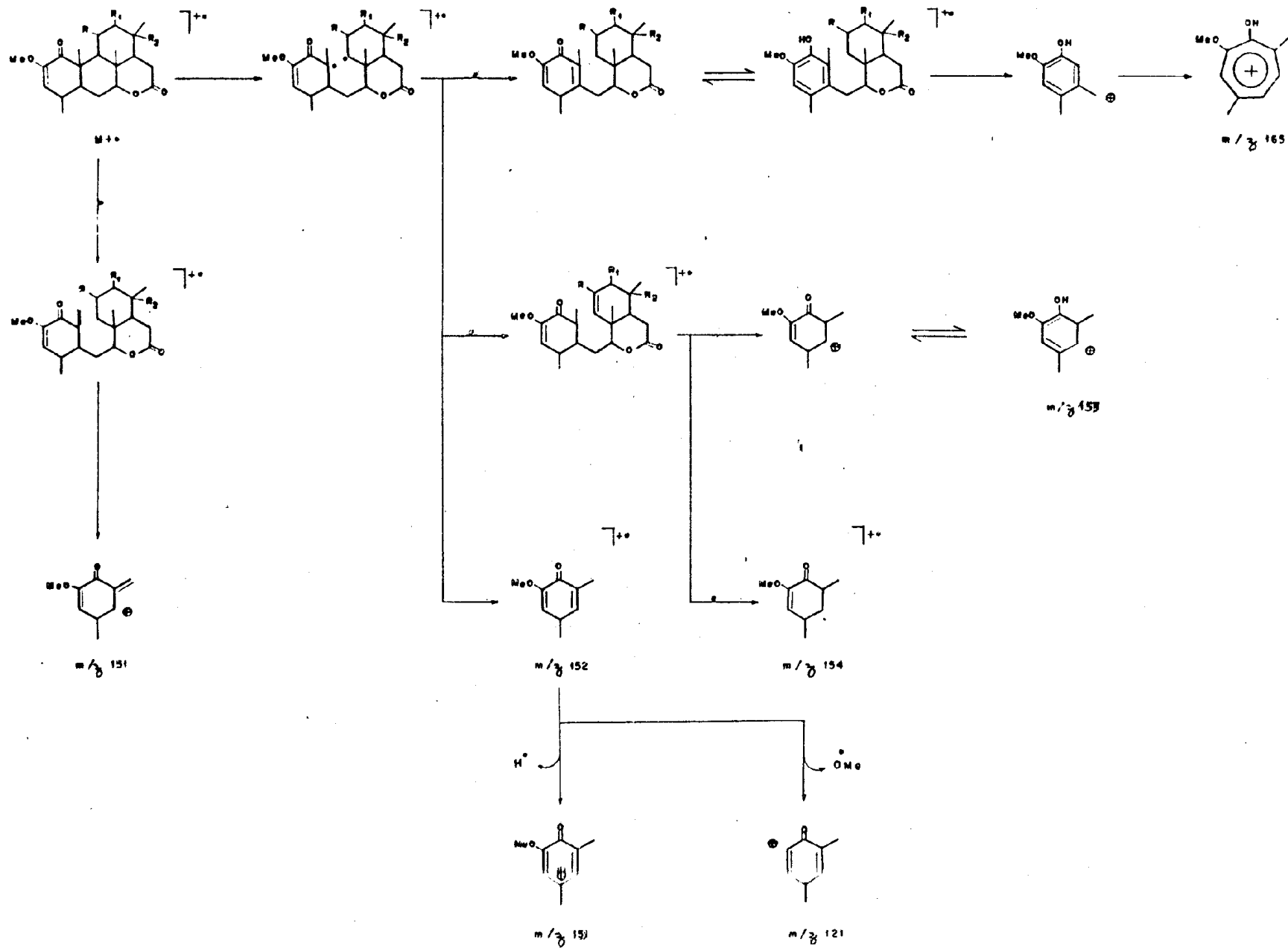
Esquema 45. cont.



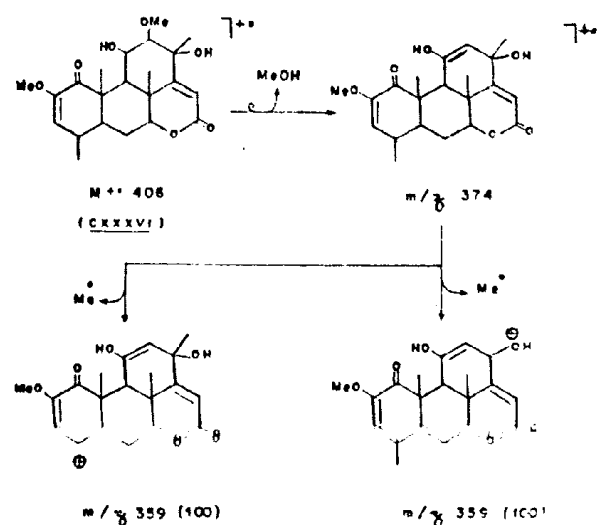
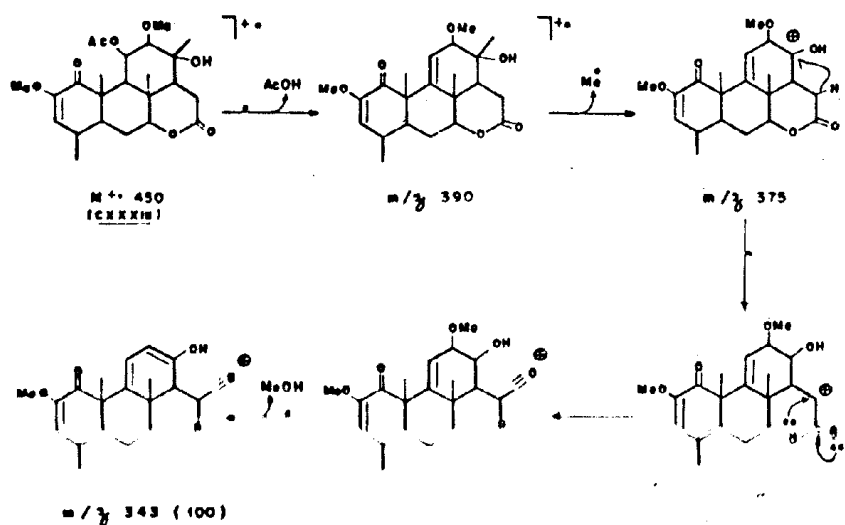
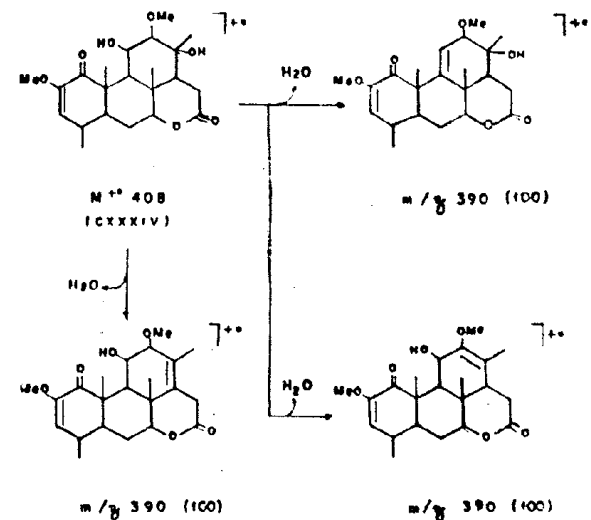
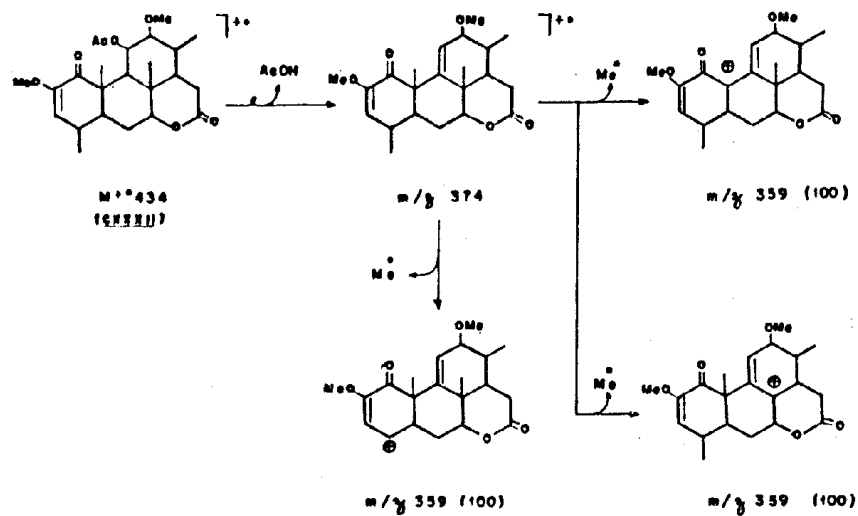
Esquema 46. Formação dos fragmentos iônicos do quasimolécula CI no espectrômetro de massa



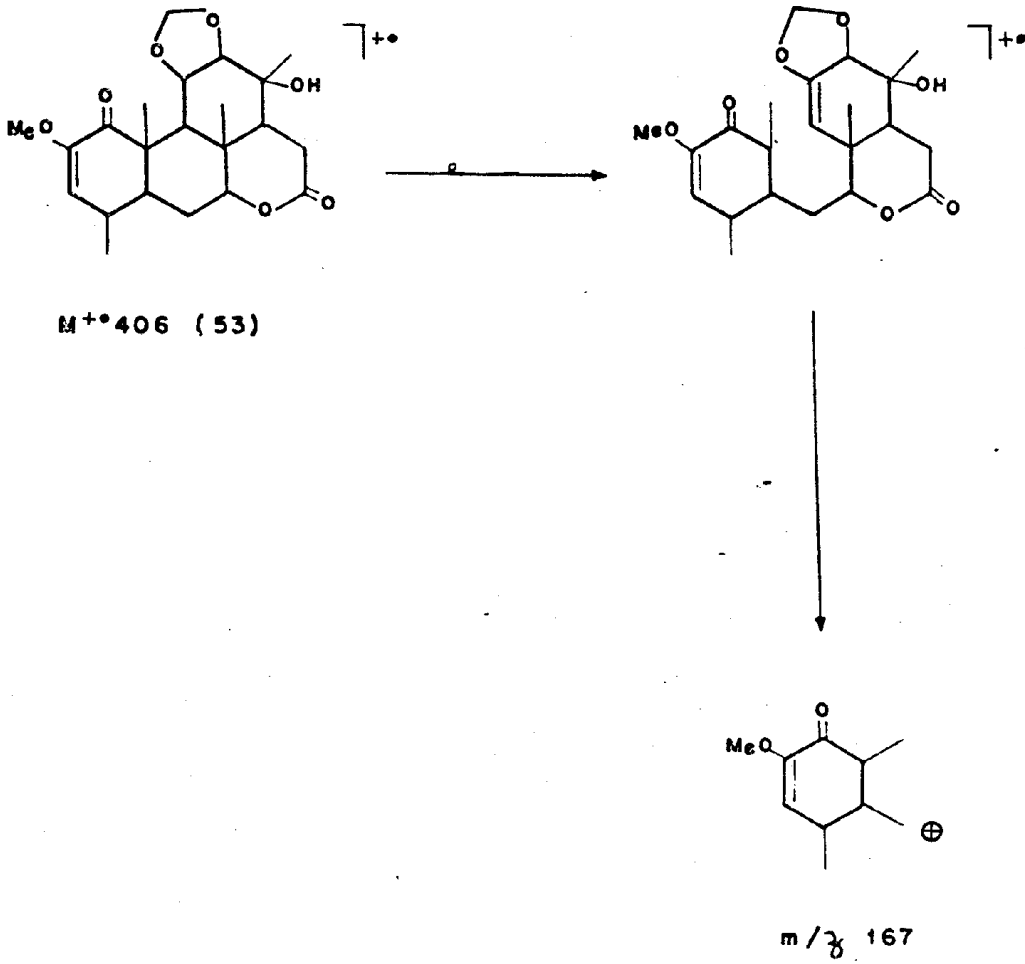
Esquema 47. Formação dos fragmentos iônicos do quassinóide CII no espectrômetro de massa



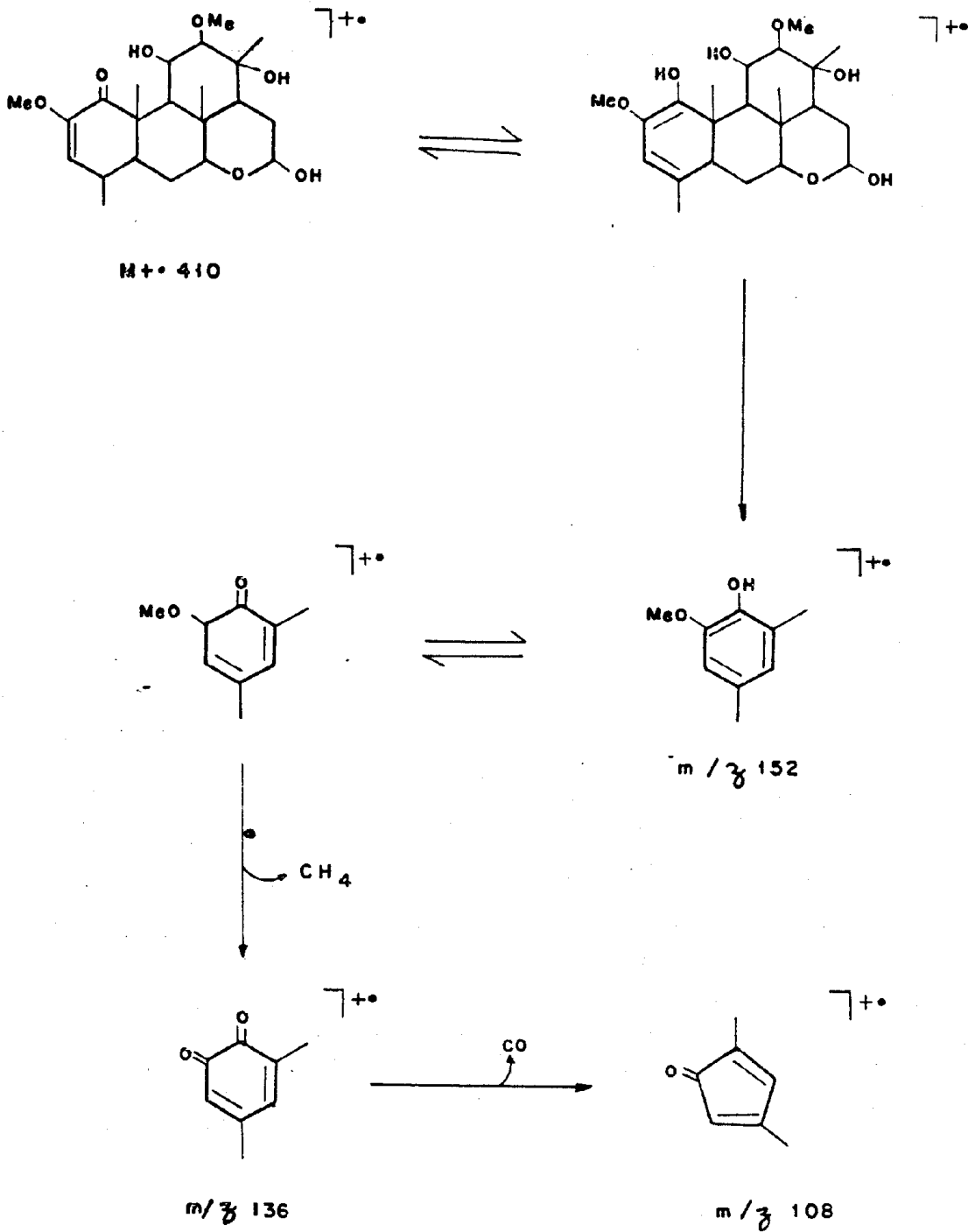
Esquema 48. Principais caminhos dos fragmentação dos quassinóides de anel A do tipo IV no espectrômetro de massa {96}



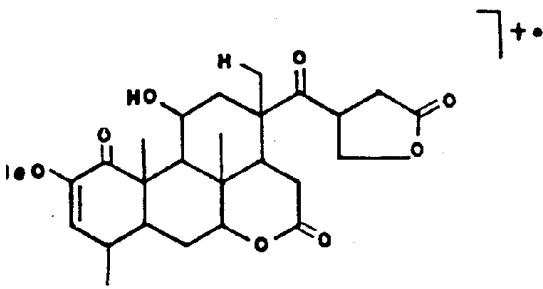
Esquema 49. Formação dos fragmentos iônicos dos quassinóides CXXXII, CXXXIII, CXXXIV e CXXXVI no espectrômetro de massa



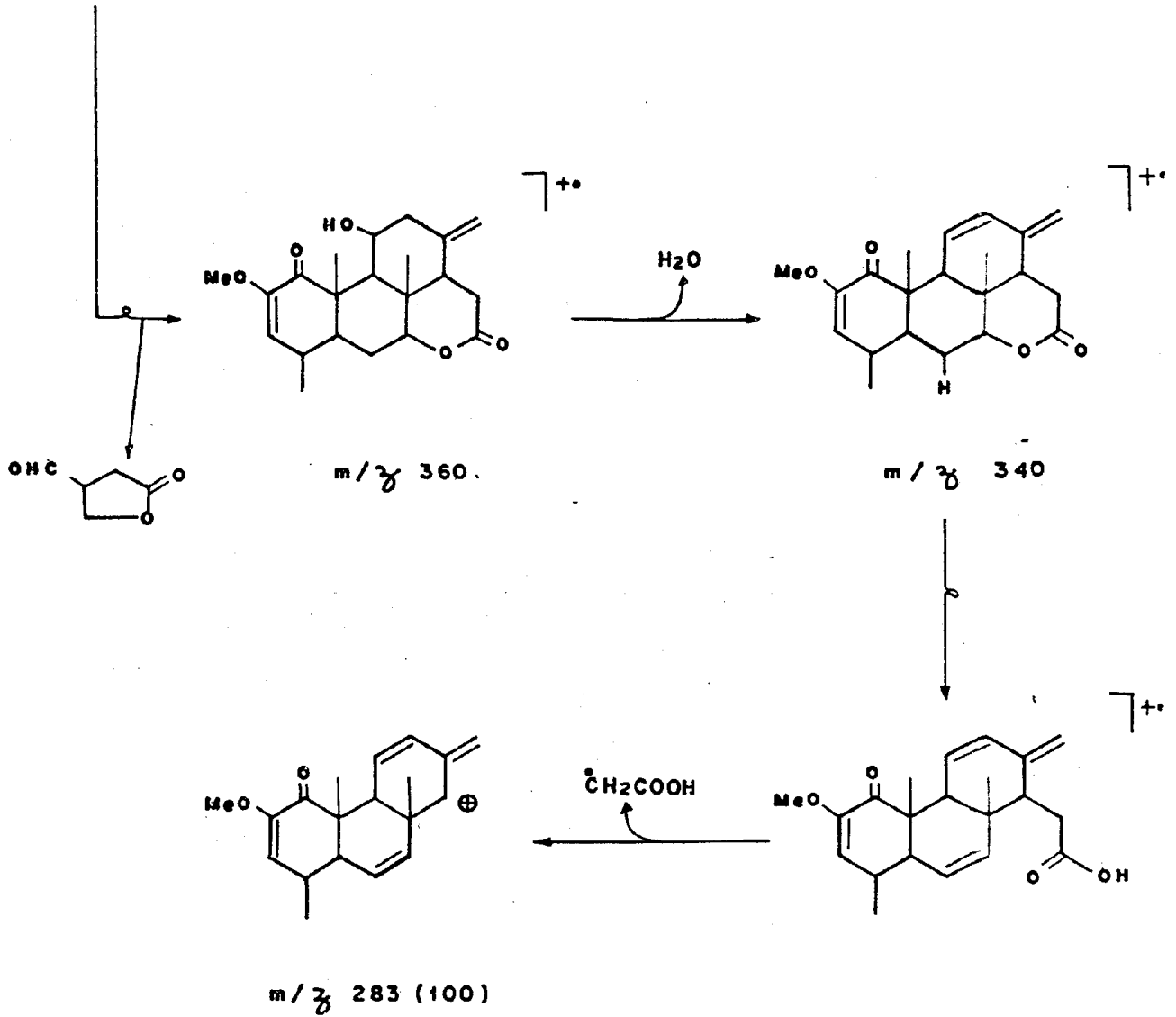
Esquema 50. Formação do fragmento iônico m/z 167 (100%) do quassinônio CXLVIII



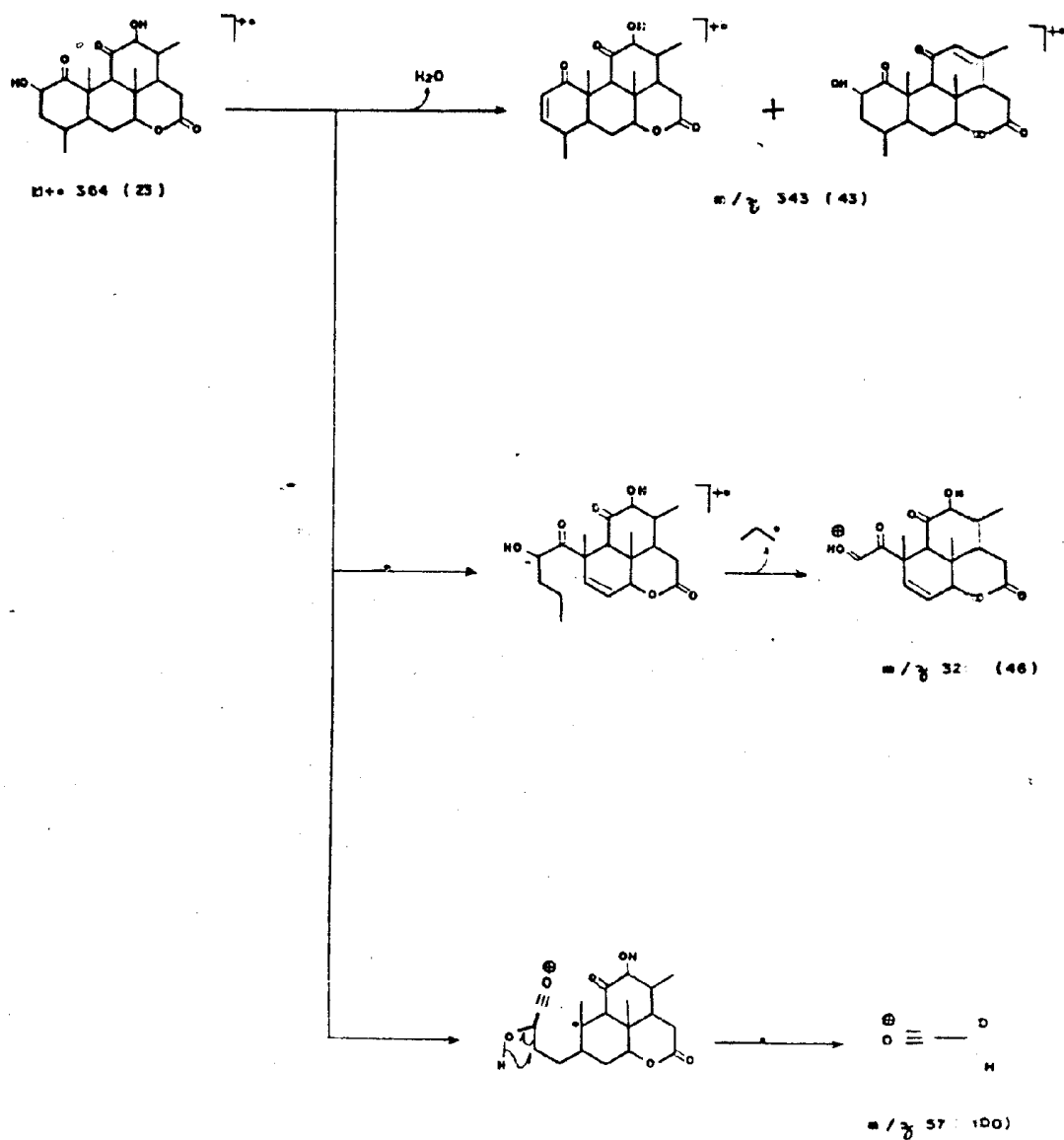
Esquema 51. Formação dos fragmentos iônicos do quassinóide CLVI no espectrômetro de massa



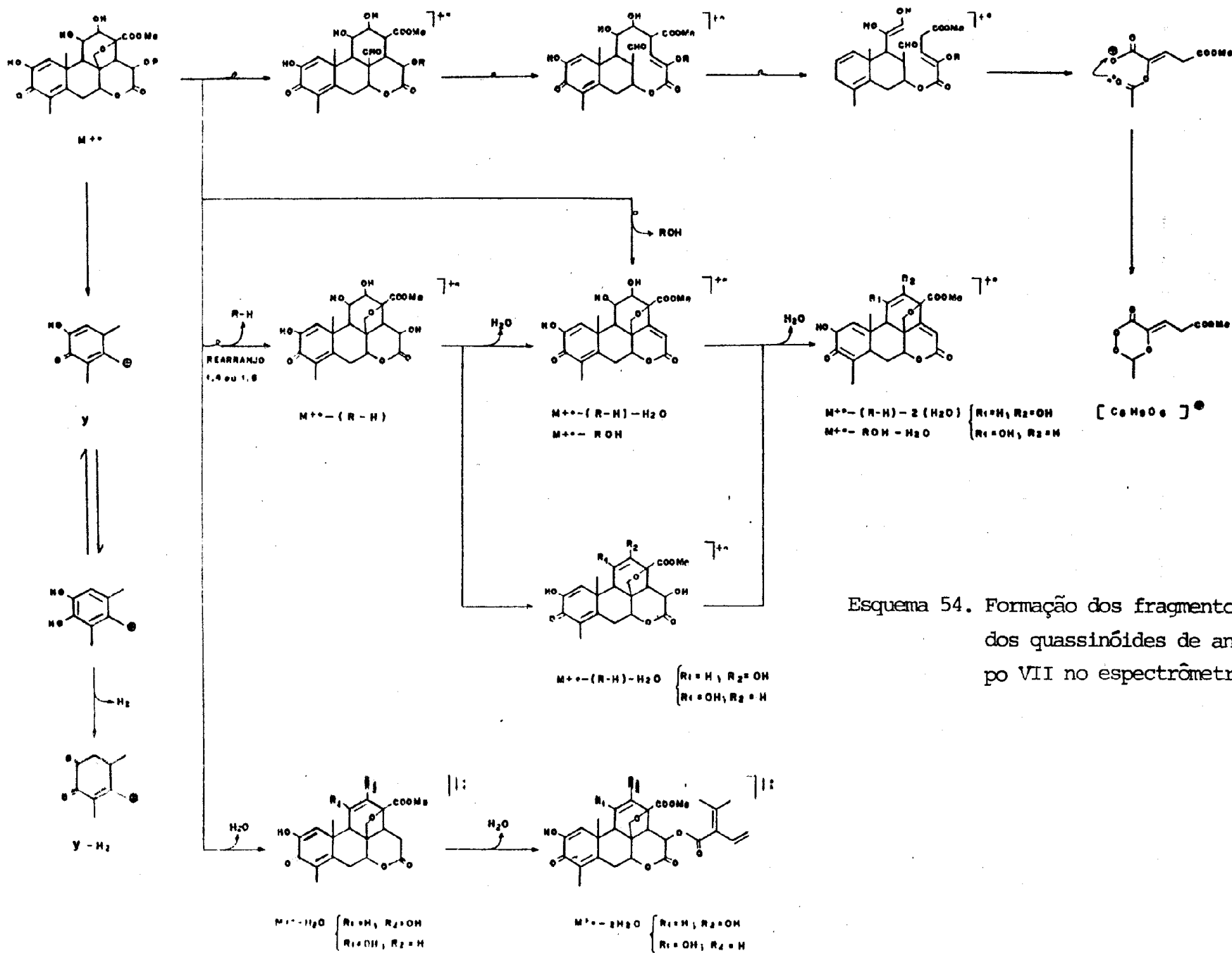
CLXV : $M^+ 474$ (49)



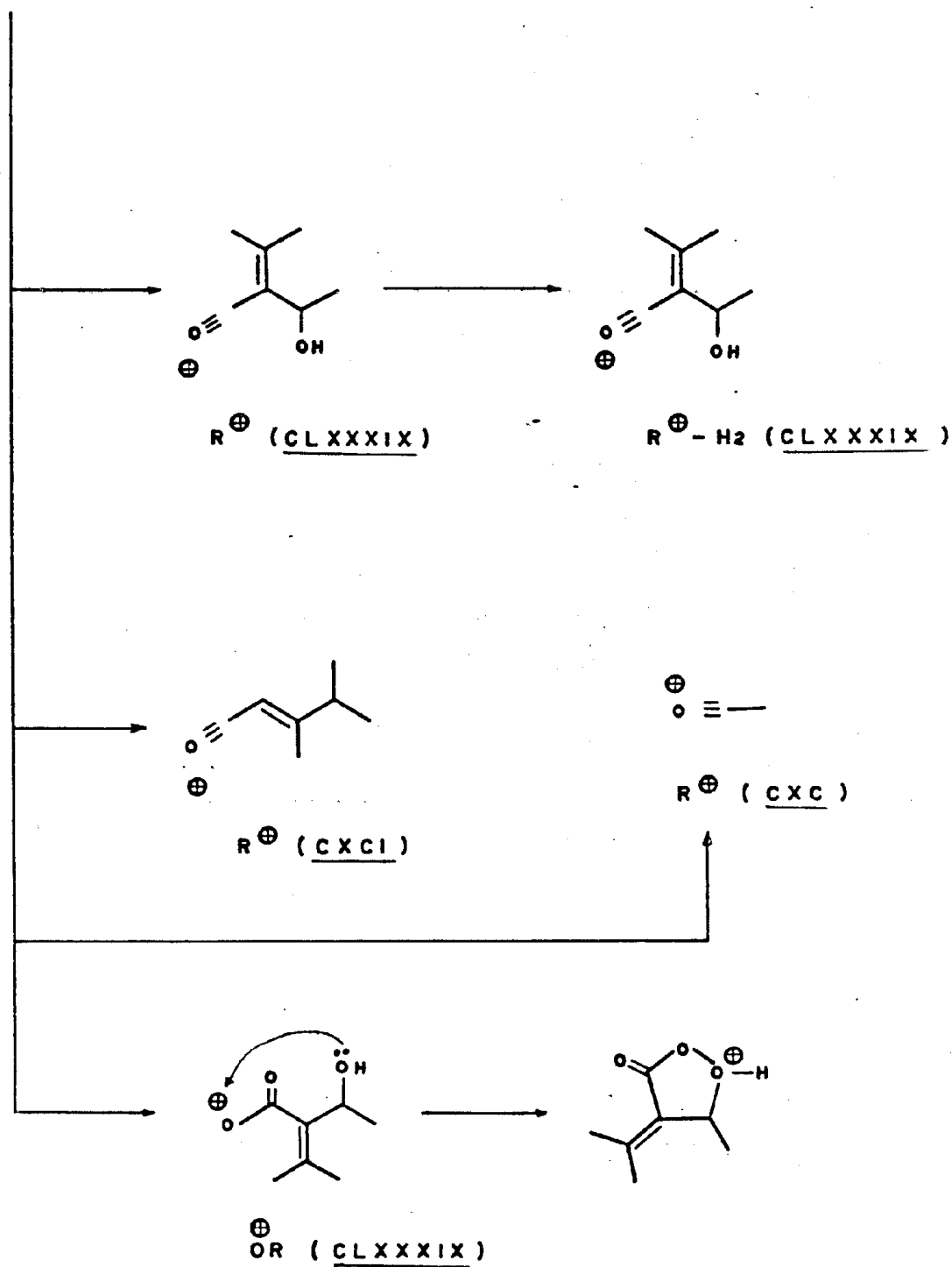
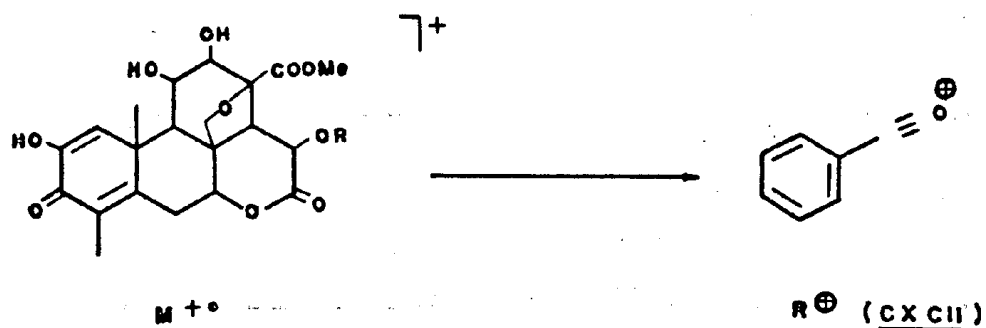
Esquema 52. Formação do fragmento m/z 283 (100) do quassinóide **CLXV**

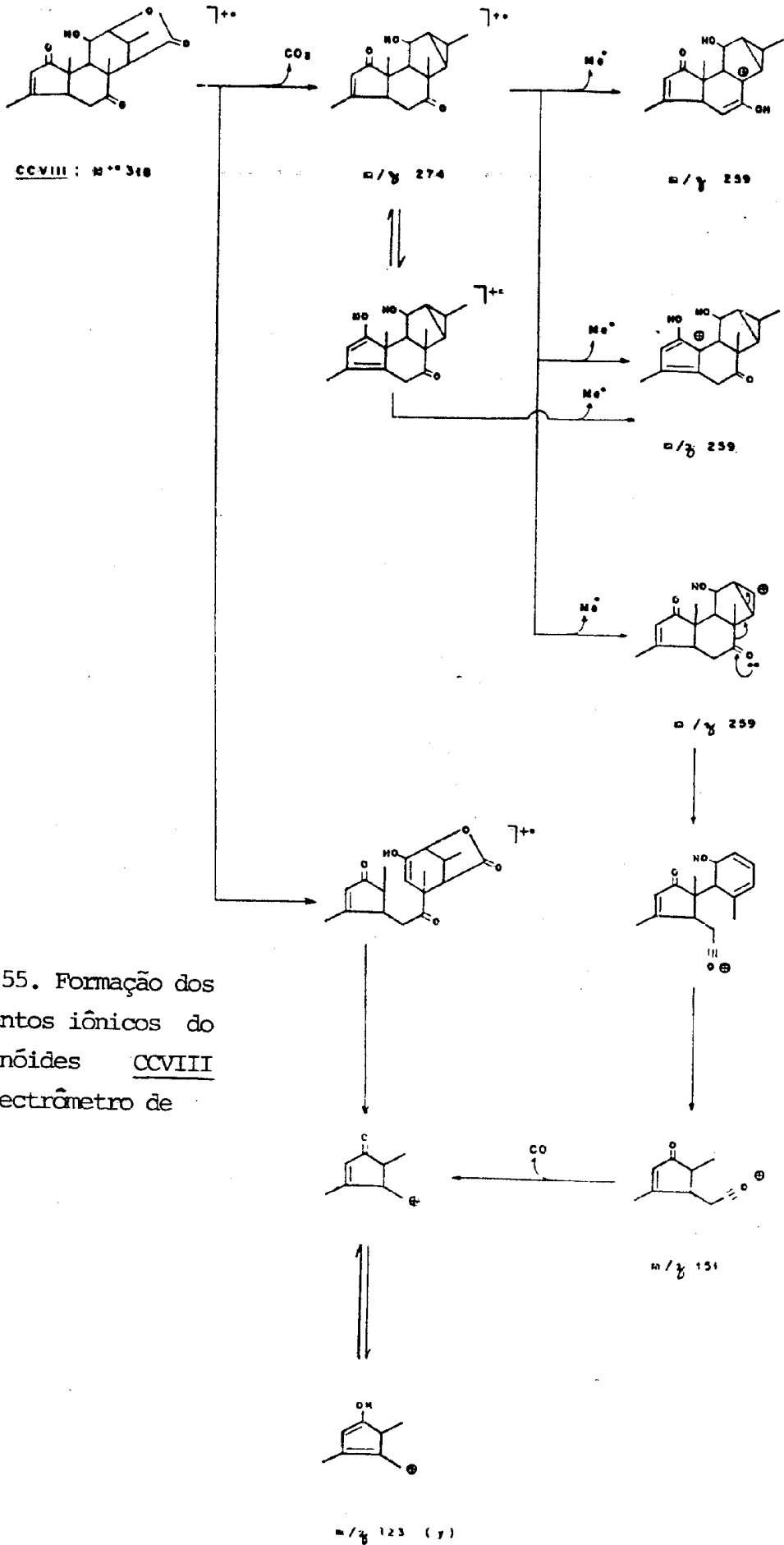


Esquema 53. Formação dos fragmentos iônicos do quassinóide CLXXV no espectrômetro de massa

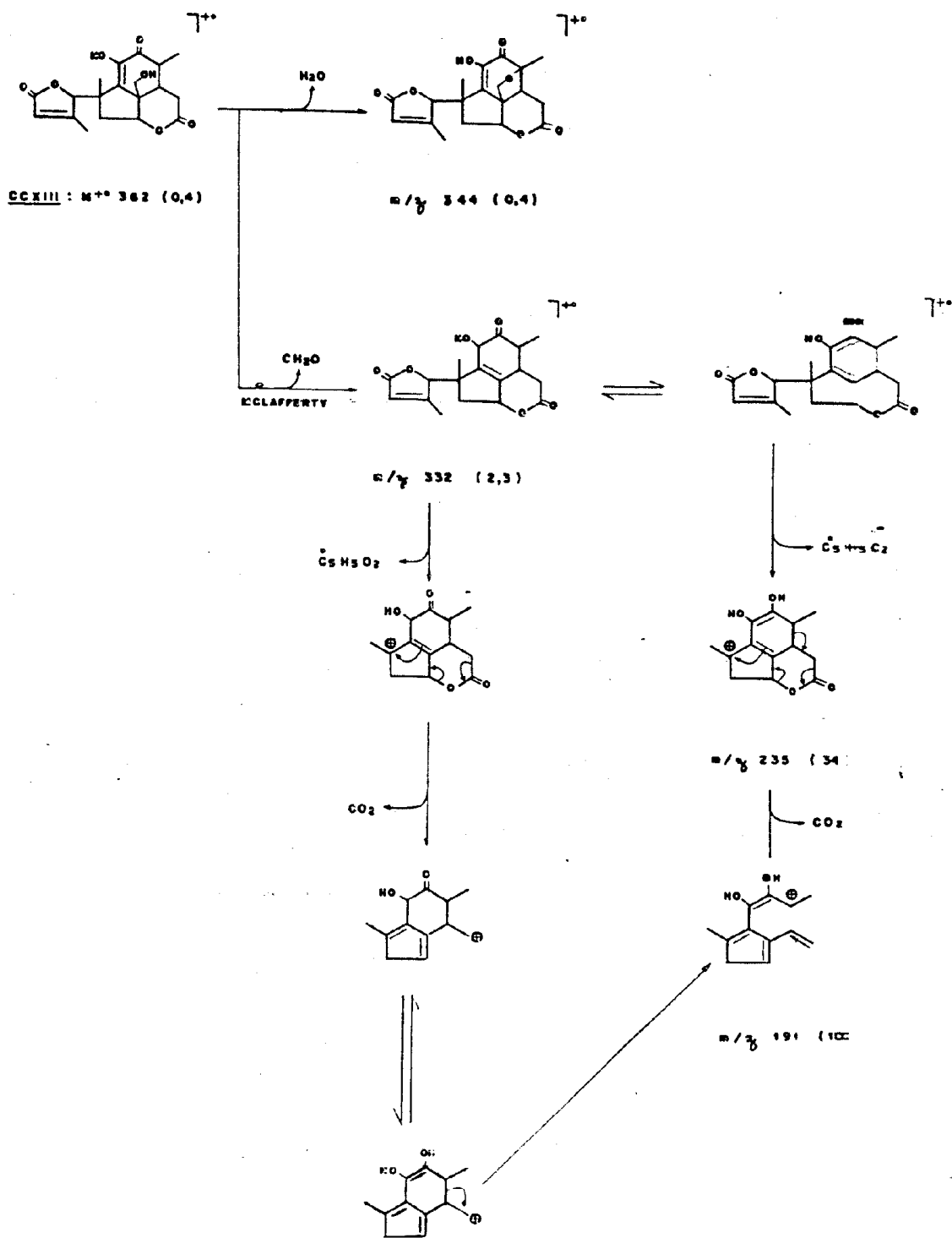


Esquema 54. Formação dos fragmentos iônicos dos quassinóides de anel A do tipo VII no espectrômetro de massa

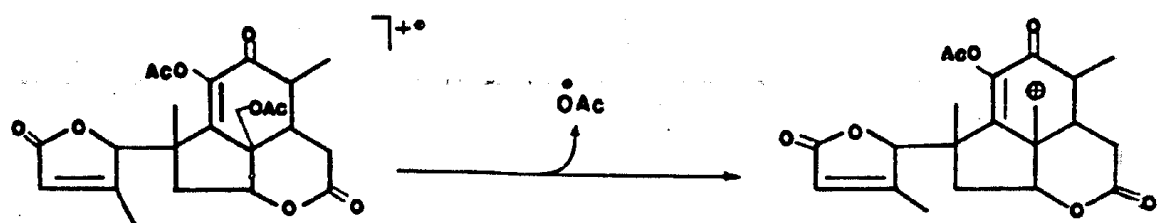




Esquema 55. Formação dos fragmentos iônicos do quassinóides CCVIII no espectrômetro de massa

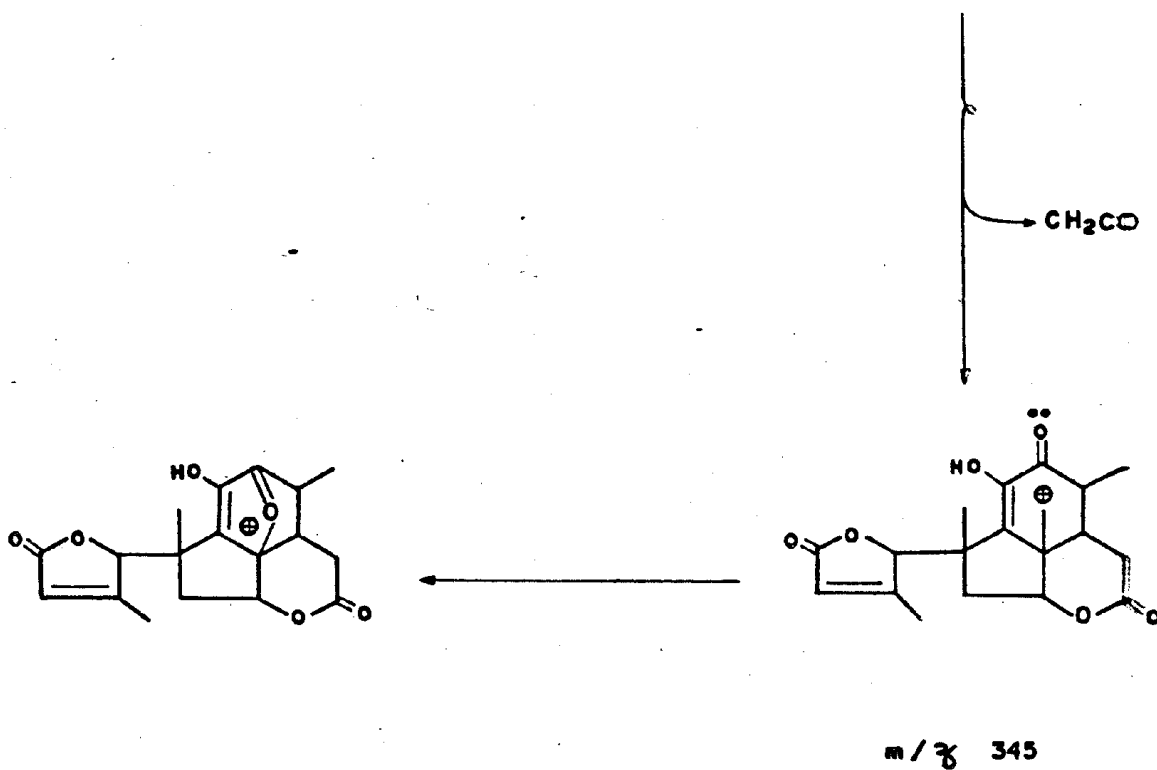


Esquema 56. Formação dos fragmentos iônicos do quassinóide CCXIII no espectrômetro de massa

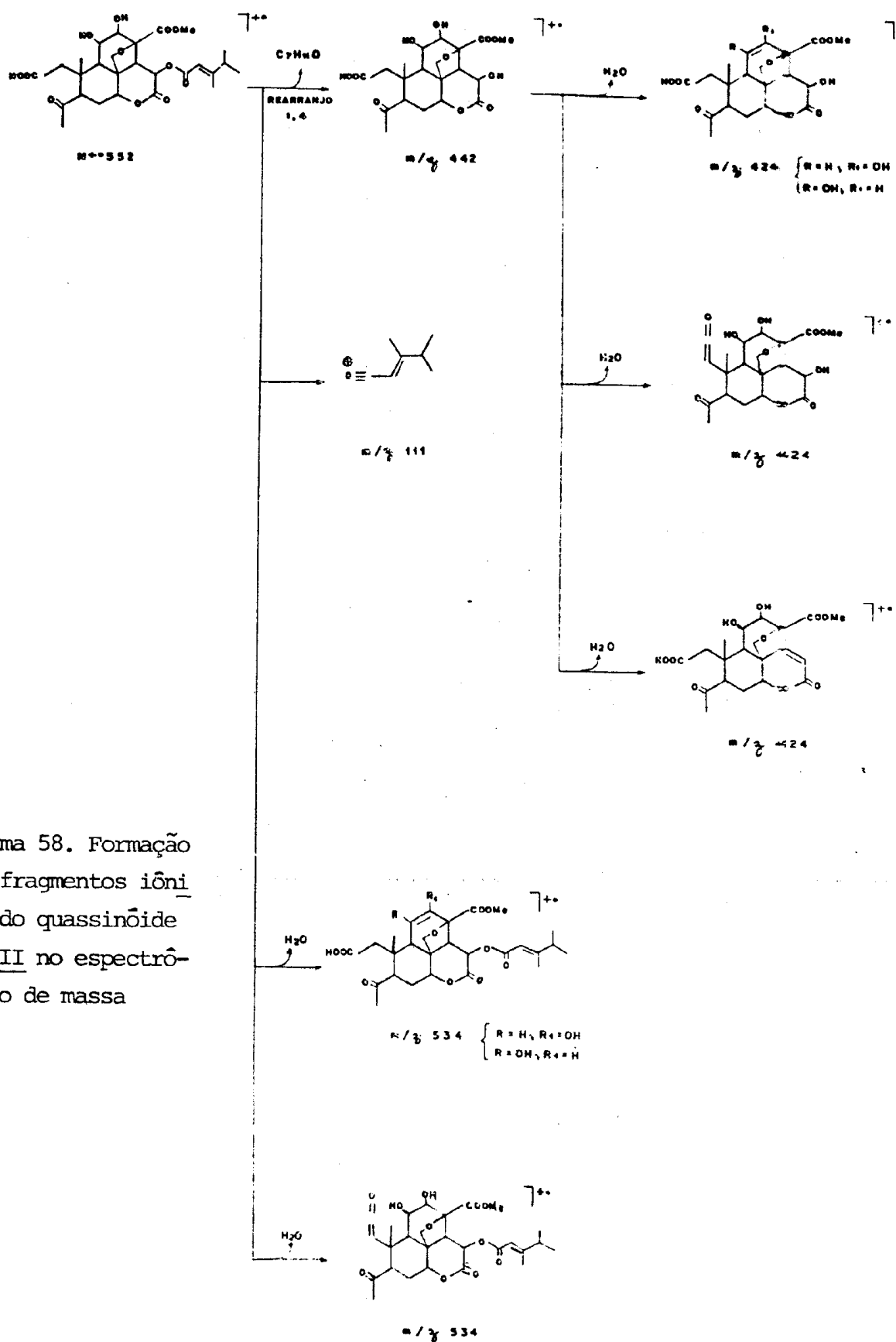


CCXIV : $M^{+\bullet}$ 446

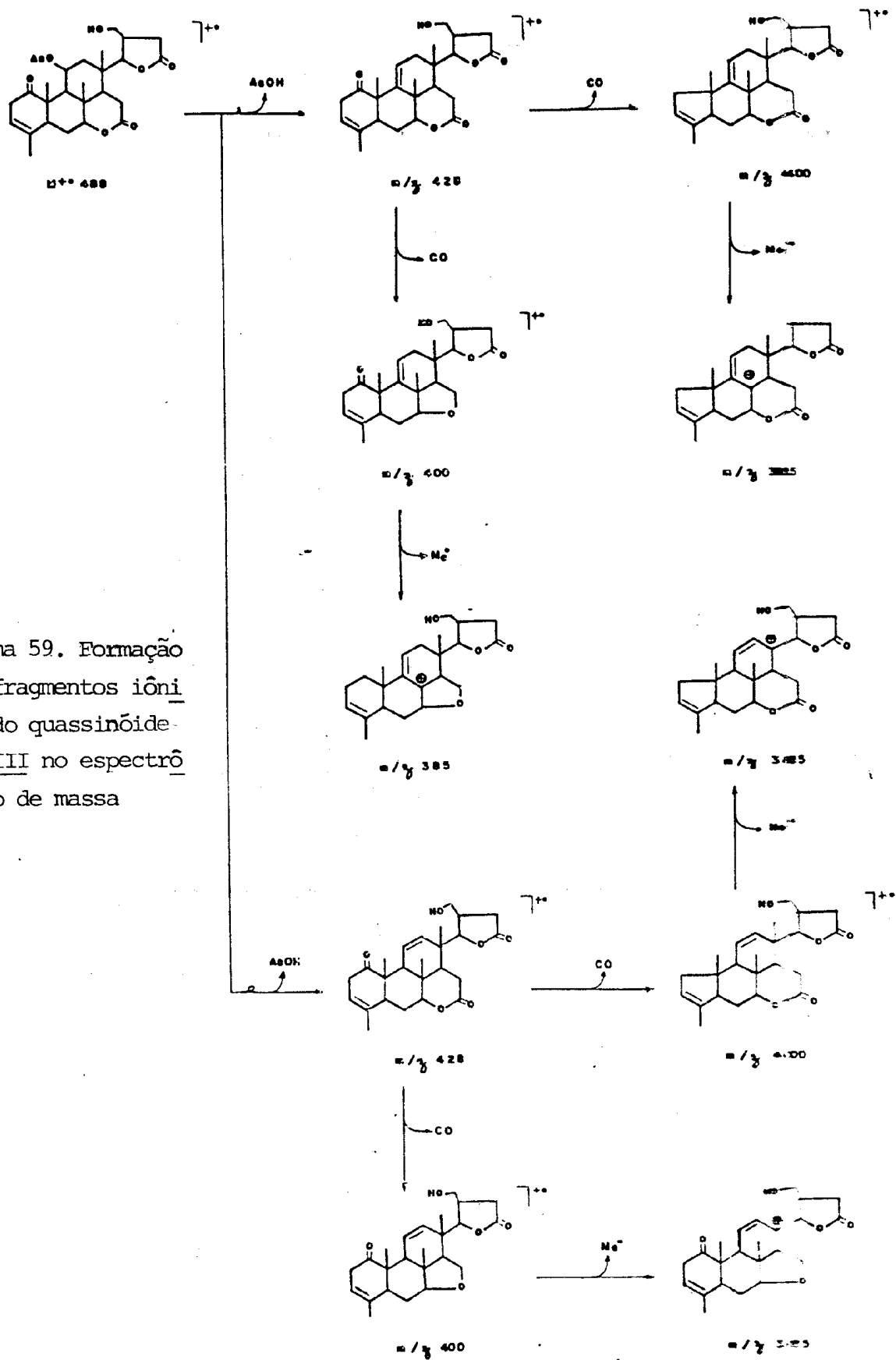
m/z 387



Esquema 57. Formação dos fragmentos iônicos do quassinóide **CCXIV** no espectrômetro de massa



Esquema 58. Formação dos fragmentos iônicos do quassinóide CCXVII no espectrômetro de massa



Esquema 59. Formação dos fragmentos iônicos do quassinóide CCXVIII no espectro metro de massa

Tabela 1. Atividade biológica de metabólitos secundários de Simaroubaceae e uso popular de espécies desta família.

Espécie	Substância	Ocorrência	Uso popular da espécie	Atividade biológica	Ref.
<u>Brucea javanica</u>	Bruceosídeo A e Bruceosídeo B	Sementes (extrato metanólico)	Tratamento de amebíase e câncer	Inibidores de carcinosarcoma Walker 256 e leucemia linfocítica P-388, ambos em ratos, e carcinoma ascite Ehrlich	125 112
	Bruceatol e Cleomiscosina A	Frutos (extrato clorofórmico)		Inibidores de leucemia linfocítica P-388 em ratos	193
<u>Harrisonia abyssinica</u>	Harrisonina e 12 β -acetoxiharrisonina	Planta inteira (extrato etéreo)		Impede a alimentação ("antifeedant") de <u>Spodopetra exempta</u> e <u>S. eridania</u> (lagartas); antibiótica e citotóxica	167
	Hidroperoxicromano	Planta inteira (extrato etéreo)		Impede a alimentação de <u>S. eridania</u>	
<u>Sauadara indica</u>	Sauaderina A e Sauaderina E.	Folhas (extrato alcoólico)		Inibidores de sistemas leucêmicos do tipo 9KB e P-388	115
		Frutos	Anti-antrítico		13
<u>Castela nicholsoni</u>			Tratamento de amebíase e disenteria		9
<u>Brucea antidysenterica</u>	Bruceantina	Casca dos galhos (extrato etanólico)	Câncer	Inibidor de carcinoma humano da naço faringe, carcinosarcoma Walker 256 em ratos, leucemia linfocítica P-388 em ratos, leucemia linfocítica L-1210, carcinoma pulmonar de Lewis em ratos e melanocarcinoma B-16 em ratos	101 88

cont. Tabela 1

Espécie	Substância	Ocorrência	Uso popular da espécie	Atividade biológica	Ref.
<u>Brucea antidysenterica.</u>	Bruceosídeo A e Bruceosídeo B.	Madeira (extrato metanólico)		Inibidor (<u>in vivo</u>) de leucemia linfocítica P-388 em ratos	165
	Bruceantinol			Inibidor de leucemia linfocítica P-388 em ratos	140
<u>Hannonia klaineana</u>		Casca das raízes (chá)	Contra febre e doenças intestinais		194
<u>Hannonia undulata</u>	Undulatona	Casca das raízes (extrato alcoólico)		Inibidor de sistemas leucêmicos do tipo 9-KB e P-388.	128
<u>Picramnia pentandra</u>			Febrífugo		86
<u>Simaba cedron</u>		Planta inteira		Antimalárica e anti-inflamatória.	55
<u>Simaba multiflora</u>	6α - senecioloixichaparrinona	Galhos		Inibidor de leucemia linfocítica L-1210, melanoma B-16, leucemia linfocítica P-388 (<u>in vivo</u>) em ratos e leucemia KB (<u>in vitro</u>) em ratos.	173 122
	6α - senecioloixichaparrina	Madeira (extrato etanólico)		Inibidor (<u>in vivo</u>) de leucemia linfocítica P-388 em ratos	173
<u>Ailanthus integrifolia</u> ssp. <u>calycina</u>	6α - tigloiloixichaparrinona	Casca das raízes (extrato clorofórmico)		Inibidor de leucemia linfocítica P-388 em ratos	121
<u>A. siliolosa</u> (A. <u>glauca</u>) <u>dulosa</u>)		Casca	Inseticida	Inseticida	110
	Ailantona, amarolídeo e acetil-amarolídeo			Amebicida	149

cont. Tabela I

Espécie	Substância	Ocorrência	Uso popular da espécie	Atividade biológica	Ref.
<u>Picrolema pseudo-coffe</u>	Sergeolídeo	Raízes (extrato aquoso)	Antihelmíntico	Altamente citotóxico; inibidor de leucemia linfocítica P-388 em ratos	153
<u>Ailanthus malabarica</u>		Casca	Tratamento de dispepsia, disenteria, bronquite crônica, asma, diarreia, oftalmia, mordida de cobra, febre; tônico.		6 157
<u>Quassia amara</u>	Simalicalactona D e Quassinarina	Alburno (extrato aquoso).		Inibidores (<i>in vivo</i>) de leucemia linfocítica P-388 (PS) em ratos e (<i>in vitro</i>) carcinoma humano da nasofaringe (KB).	107
	Quassina	Madeira	Agente amargante para bebidas, refrigerantes e alimentos	Inseticida e droga farmacêutica.	195 199
<u>Odyndya gabonensis</u>		Casca	Tratamento das afecções pulmonares; como emeto-purgante		160
<u>Eurycoma longifolia</u>		Raízes	Tratamento de disenteria e inchaços glandulares		150
<u>Picrasma crenata</u> (Aeschroia crenata)			Tratamento de diabetes; inseticida		83
<u>Picramnia parvifolia</u>	Crisofanol, Fisciona, Aloe-emodina, Emodina e Rheina	Caule, cascas e folhas		Purgante	146
<u>Picramnia sellowii</u>	Crisofanol Emodina Ácido betulínico	Casca do tronco Casca do tronco Casca do tronco		Purgante Purgante Ação hipnótica e inibidora de tu	106

cont. Tabela 1

Espécie	Substância	Ocorrência	Uso popular da espécie	Atividade biológica	Ref.
<u>Picrasma ailanthoides</u> (<u>P. quassoides</u>)		Madeira	Estomáquico	Estomáquica	100
	1-carbometoxi- β -carbolina			Inibidores do crescimento de colônias de <u>Staphylococcus aureus</u>	161
	4,5-dimetoxi-6-cantinona 4-metoxi-5-hidroxi-6-cantinona cumujiana G	Cerne			129
<u>Simaba</u> cf. <u>orinocensis</u>			Antihelmíntico		164
<u>Castela texana</u>	Glaucarubolona	Parte aérea (extrato metanólico)	Tratamento de disenterias e febres	Amebicida	132 175
<u>Simarouba indica</u>		Casca	Tratamento da artrite		55
<u>Ailanthus excelsa</u>	Allantinona	Casca das raízes (extrato metanólico)		Inibidor de leucemia linfocítica P-388 em ratos	114
	Glaucarubinona	Casca das raízes (extrato metanólico)		Inibidor de leucemia linfocítica P-388 em ratos, carcinoma pulmonar de Lewis e melanoma B-16	114
		Casca	Tônico, febrífugo, antidiarréico e redutor das dores do trabalho de parto		30 124
<u>Soulames soulameoides</u> (<u>Anaroria soulameoides</u>)	Molocantona	Folhas, ramos e frutos (extrato clorofórmico)		Inibidores de leucemia linfocítica P-388 (<u>in vivo</u>) em ratos	184
	Glaucocoumarina A	Madura e casca (extrato metanólico)		Idea	188

cont. Tabela 1

Espécie	Substância	Ocorrência	Uso popular da espécie	Atividade biológica	Ref.
<u>Sissarouba amara</u>	13,18-desidroglaucarubinona	Casca das raízes		Inibidores de leucemia linfocítica P-388 (sistema PS) em ratos	120
	Glaucarubinona	Casca das raízes		Idem	138
<u>Picrasma excelsa</u> (<u>Aeschryon excelsa</u>)	Quassina	Madeira	Agente amargante para bebidas, refrigerantes e alimentos	Inseticida	195
<u>Sisaba cuspidata</u>	6 α -tigloiloxichaparrinona	Casca		Inibidores de leucemia linfocítica P-388 em ratos	138
	6 α -tigloiloxichaparrina	Casca			
<u>Allanthus grandis</u>	6 α -tigloiloxichaparrinona	Casca		Inibidores de leucemia linfocítica P-388 em ratos	138
	6 α -tigloiloxichaparrina	Casca			
<u>Soulaea tomentosa</u>	Soularubinona	Folhas		Inibidor da transformação celular induzida pelo vírus de sarcoma Rous e de leucemia linfocítica P-388 em ratos	172
<u>Sissarouba versicolor</u> (<u>S. antisiphilitica</u>)	Glaucarubinona	Raízes		Citotóxica e antileucêmica	207
		Frutos e cascas	Febrífugo, tônico, anti-helmíntico e inseticida		

cont. Tabela 1

Espécie	Substância	Ocorrência	Uso popular da espécie	Atividade biológica	Ref.
<u>Picrolema pseudo-coffee</u>	Sergeolídeo	Raízes (extrato aquoso)	Antihelmíntico	Altamente citotóxico; inibidor de leucemia linfocítica P-388 em ratos	153
<u>Ailanthus malabarica</u>		Casca	Tratamento de dispepsia, disenteria, bronquite crônica, asma, diarreia, oftalmia, mordida de cobra, febre; tônico.		6 157
<u>Quassia amara</u>	Simalicalactona D e Quassinarina	Alburno (extrato aquoso).		Inibidores (<i>in vivo</i>) de leucemia linfocítica P-388 (PS) em ratos e (<i>in vitro</i>) carcinoma humano da nasofaringe (KB).	107
	Quassina	Madeira	Agente amargante para bebidas, refrigerantes e alimentos	Inseticida e droga farmacêutica.	195 199
<u>Odyendyea gabonensis</u>		Casca	Tratamento das afecções pulmonares; como emeto-purgante		160
<u>Eurycoma longifolia</u>		Raízes	Tratamento de disenteria e inchaços glandulares		150
<u>Picrasma crenata (Aeschrion crenata)</u>			Tratamento de diabetes; inseticida		83
<u>Picramnia parvifolia</u>	Crisofanol, Fisciona, Aloe-emodina, Emodina e Rheina	Caule, cascas e folhas		Purgante	146
<u>Picramnia collettii</u>	Crisofanol Emodina Ácido betulínico	Casca do tronco Casca do tronco Casca do tronco		Purgante Purgante Ação hipnótica e inibidora de tumores	106

Tabela 3. Estrutura e ocorrência de limonóides de esqueleto 1.1.1.1

Substituição do esqueleto				Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)
6	7	14	15					
-O	β -OH	-O-C-15	-O-C-14	Atalantolídeo	<u>Harrisonia abyssinica</u> (R)	155	-0,38	0,58

R - raízes

Tabela 4. Estrutura e ocorrência de limonóides de esqueleto 1.1.1.1.1 (1.1.2.1)

Substituição do esqueleto						Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)
5	6	7	12	14	15					
α -OH	-O	β -OH α -OMe		β -O-C-15	β -O-C-14	Harrisonina	<u>Harrisonia abyssinica</u> (R)	155,167	-0,27	0,65
		-O		β -O-C-15	β -O-C-14	Obacunona	<u>Harrisonia abyssinica</u> (R)	155	-0,50	0,65
α -OH	-O	β -OH α -OMe	β -OAc	β -O-C-15	β -O-C-14	12 β -acetoxiharrisonina	<u>Harrisonia abyssinica</u> (R)	167	-0,19	0,65

R - raízes

Tabela 5. Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.2

Substituição do esqueleto				Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)
1	2	11	29						
= 0	OMe	α -OH	α	2	Picrasina A ou Nigaquilactona G	<u>Picrasma silantoides</u> (<u>P. quassioides</u>)	62	-0,52	0,48
= 0	α -OH	α -OAc	α		Sinarolideo	<u>Simaba orinocensis</u> (CR) <u>Simarouba amara</u> (C)	164 26	-0,60	0,48

CR - casca das raízes

C - casca

Tabela 6. Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.2.1

Substituição do esqueleto														Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)	
1	2	3	6	9	11	12	13	14	15	16	18	29	30							
-O	α-OH				-O	β-OH				-O			α		Amarolídeo ou chinjulactona H	<u>Ailanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> (M, CR, C, S)	110 192 32		-0,50	0,45
																<u>Castela texana</u> (R) <u>C. nicholsoni</u> - <u>C. erecta</u> spp <u>texana</u>	132 67			
-O	α-OAc				α-OAc	-O				-O	-O		α		2,11-diacetato de amarolídeo	<u>Simarouba versicolor</u> - <u>S. antisyphilitica</u> (FO, CA)	116		-0,50	0,45
-O	α-OH				α-OAc	-O				-O	-O		α		11-acetato de amarolídeo	<u>Ailanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> (C,S) <u>Simarouba versicolor</u> - <u>S. antisyphilitica</u> (FO, CA)	32 67 116		-0,50	0,45
β-OH	-O				α-OH β-O-C ₃₀	α-OH				-O			O-C ₁₁	3 e 13(18)	Ailantina	<u>Ailanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> (M, S, C)	110 32 90		-0,20	0,55
β-OH	-O				α-OH β-O-C ₃₀	α-OH				β-O ₂	-O		O-C ₁₁	3	Ailantinona	<u>Ailanthus excelsa</u> (C, R) <u>A. altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> <u>Hanna undulata</u> (CR) <u>Odyndya gabonensis</u> <u>Pterodendron kera</u> - <u>tingii</u> (CT)	163 90 128 197 107		-0,20	0,55

cont. Tabela 6

Substituição do esqueleto														Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)	
1	2	3	6	9	11	12	13	14	15	16	18	29	30							
β-OH	-O				α-OH β-O-C ₃₀					β-OZ ₂	-O			0-C ₁₁	3	Ailantínona	<u>Simarouba versicolor</u> - <u>S. antisiphilitica</u> (FO, CA)	116	-0,20	0,55
β-OH	-O				α-OH β-O-C ₃₀	-OH				β-OZ ₂	-O			0-C ₁₁	3 e 13(18)	Desidroailantínona	<u>Pierrodendron kerstin-</u> <u>gii</u> (CT)	102	-0,10	0,55
	-O	0-G11			β-OH	α-OH	β-O-C-30		β-OY	-O	OOMe			0-C-13	3	Bruceosídeo B	<u>Brucea javanica</u>	165	+0,10	0,55
	-O	OH			β-OH	α-OH	β-O-C-30		β-OAc	-O	OOMe			0-C-13	3	Bruceína B	<u>Brucea javanica</u> <u>B. guineensis</u> (I,CT) <u>B. amarissima</u> (S) <u>B. antidysenterica</u> (CT)	133 101 52 101	+0,10	0,55
β-OH	-O				β-OH	α-OH	β-O-C-30		β-OAc	-O	OOMe			0-C-13	3	Isobruceína B	<u>Brucea antidysenterica</u> (CT) <u>Picrolema pseudocoffea</u> (R,G) <u>Soulamea amara</u> (T)	101 153 205	+0,10	0,55
	-O	OH			β-OH	α-OH	β-O-C-30		β-OZ ₆	-O	OOMe			0-C-13	3	Bruceantíol	<u>Brucea javanica</u> <u>B. guineensis</u> (I,CT) <u>B. antidysenterica</u> (CT)	168 101 101	+0,10	0,55
	-O	OH			β-OH	α-OH	β-O-C-30		β-OY	-O	OOMe			0-C-13	3	Bruceatol ou Iatansina	<u>Brucea javanica</u> (F) <u>B. sumatrana</u> (S)	165 90	+0,10	0,55

cont. Tabela 6

Substituição do esqueleto													Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)		
1	2	3	6	9	11	12	13	14	15	16	18	29							30	
-O	OH				β-OH	α-OH	β-O-C-30		β-OZ ₇	-O	OOMe		0-C-13	3	Bruceína C	<u>Brucea javanica</u> <u>B. amarissima</u> (S)	133 52	+0,10	0,55	
-O		α-OH			β-OH	β-OH	β-O-C-30		β-OH	-O			0-C-13	3	Bruceína G	<u>Brucea sumatrana</u> (S)	48	-0,20	0,55	
OH	-O				β-OH	α-OH	β-O-C-30				OOMe		0-C-13	1 e 4	Desidrobruceína B	<u>Brucea javanica</u> <u>B. antidysenterica</u> (CT)	133 101	+0,20	0,55	
-O	OH				β-OH	α-OH	β-O-C-30		β-OX ₁	-O	OOMe		0-C-13	3	Bruceantarina	<u>Brucea javanica</u> <u>B. guineensis</u> (T, CT) <u>B. antidysenterica</u> (CT)	133 101 101	+0,10	0,55	
-O	OH				β-OH	α-OH	β-O-C-30		β-OZ ₉	-O	OOMe		0-C-13	3	Bruceantina	<u>Brucea javanica</u> <u>B. guineensis</u> (T, CT) <u>B. antidysenterica</u> (CT)	133 101 101	+0,10	0,55	
-O		0-Gli			β-OH	α-OH	β-O-C-30		β-OZ ₉	-O	OOMe		0-C-13	3	Bruceantinosídeo B	<u>Brucea antidysenterica</u> (M)	165	+0,10	0,55	
	0-Gli	-O			β-OH	α-OH	β-O-C-30		β-OY	-O	OOMe		0-C-13	1	Bruceosídeo A	<u>Brucea javanica</u> (FR)	165	+0,10	0,55	
	0-Gli	-O			β-OH	α-OH	β-O-C-30		β-OZ ₉	-O	OOMe		0-C-13	1	Bruceantinosídeo A	<u>Brucea antidysenterica</u> (M)	165	+0,10	0,55	
β-OH	α-OH				β-OH	α-OH	β-O-C-30		β-OH	β-OH	-O	OH		0-C-13	3	Bruceína F	<u>Brucea javanica</u> (S) <u>B. amarissima</u> (S)	147 59	-0,10	0,55

cont. Tabela 6

Substituição do esqueleto													Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)		
1	2	3	6	9	11	12	13	14	15	16	18	29							30	
β-OH	α-OH				β-OH	α-OH	β-O-C-30	β-OH	β-OH	-O			0-C-13	3	Bruceína E ou WST-63	<u>Brucea javanica</u> (FR) <u>B. amarissima</u> (S) <u>B. sumatrana</u> (S)	125,166 52 52		-0,20	0,55
	OH	-O			β-OH	α-OH	β-O-C-30	β-OY ₁	-O	OOMe			0-C-13	1 e 3	Desidrobruceantol	<u>Brucea antidysenterica</u> (CT)	101	+0,20	0,55	
	OH	-O			β-OH	α-OH	β-O-C-30	β-OZ ₉	-O	OOMe			0-C-13	1 e 3	Desidrobruceantina	<u>Brucea guineensis</u> (T, CT) <u>B. antidysenterica</u> (CT)	101 101		+0,20	0,55
	OH	-O			β-OH	α-OH	β-O-C-30	β-OX ₁	-O	OOMe			0-C-13	1 e 3	Desidrobruceantarina	<u>B. antidysenterica</u> (CT)	101	+0,20	0,55	
	-O	OH			β-OH	α-OH	β-O-C-30	β-OZ ₃	-O	OOMe			0-C-13	3	Bruceína A	<u>Brucea javanica</u> (R, FR) <u>B. amarissima</u> (S)	133 52	+0,10	0,55	
	-O	OH			β-OH	α-OH	β-O-C-30	β-OZ ₃	-O	OOMe			0-C-13		Diidrobruceína A	<u>Brucea javanica</u>	168	0,00	0,55	
	OH	-O			β-OH	α-OH	β-O-C-30	β-OZ ₃	-O	OOMe			0-C-13	1 e 4	Desidrobruceína A	<u>Brucea javanica</u> (R, FR)	133 168	+0,20	0,55	
β-OH	-O				β-OH	α-OH	β-O-C-30	β-OZ ₃	-O	OOMe			0-C-13	3	Isobruceína A	<u>Soulamea amara</u> (T) <u>S. tomentosa</u> (CT) <u>S. soulameoides</u> - A= <u>maroria soulameoides</u> (N, CG)	205 104 184		+0,10	0,55

Substituição do esqueleto														Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)
1	2	3	6	9	11	12	13	14	15	16	18	29	30						
β-OH					β-OH	α-OH	β-O-C-30	β-OH	β-OH	-O	OOH _e	O-C-13	2 4(29)	Bruceeno	<u>Brucea javanica</u> (FR)	198	-0,20	0,55	
	-O	OH	α-OH		β-OH	α-OH	β-O-C-30		α-OH	-O	OOH _e	O-C-13	3	Bruceolídeo	<u>Brucea sumatrana</u>	134	+0,20	0,55	
β-OH	α-O-G11				β-OH	α-OH	β-O-C-30	β-OH	β-OH	-O		O-C-13	3	2-β-D-glucosideo-bruceína E ou Iadan zigana	<u>Brucea javanica</u>	148	-0,20	0,55	
β-OH	-O				β-OH	α-OH	β-O-C-30	β-OH	β-OH ₁	-O		O-C-13	3	15-O-benzoil-bruceína D.	<u>Soulamea amara</u> (T)	205	-0,10	0,55	
β-OH	-O				β-OH	α-OH	β-O-C-30	β-OH	β-OH	-O		O-C-13	3	Bruceína D *	<u>Brucea javanica</u> (FR) <u>B. sumatrana</u> <u>B. amarissima</u>	125,166 48 52	-	-	
β-OH	α-OH				-O	β-OH				-O		α		Chaparrolídeo	<u>Ailanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> (CR) - <u>Castela nicholsoni</u> - <u>C. erecta</u> spp. <u>texana</u>	178 76 90	-0,60	0,45	
β-OH	-O				β-OH	α-OH				-O		OH	3	Chinjulactona G	<u>Ailanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> (CR)	192	-0,40	0,45	
β-OH	α-OH				α-OH	α-OH				-O		O-C-11	3 e 13(18)	Chinjulactona A ou 2-diidroailantona	<u>Ailanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> (C)	180 149	-0,30	0,55	
β-OH	α-OH				α-OH	α-OH				-O		O-C-11		Chinjulactona D	<u>Ailanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u>	182	-0,50	0,55	
β-OH	-O				-O-C-1	-O				-O		OH	3 e 9(11)	Chinjulactona F	<u>Ailanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u>	203	-0,10	0,55	
α-O-C-11																			

cont. Tabela 6

Substituição do esqueleto													Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)		
1	2	3	6	9	11	12	13	14	15	16	18	29							30	
β-OH	-O		α-OH		α-OH β-O-C-30	α-OH				-O				0-C-11	3 e 13(18)	Chinulactona E	<u>Allanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u>	182	-0,10	0,55
α-OH	α-OH				-O	OH				-O					12	Castenólídeo	<u>Castela nicholsoni</u> - <u>C. erecta</u> spp. <u>texana</u>	76 90	-0,50	0,45
β-OH	-O				β-OH	α-OH				-O					3	Claineanona	<u>Hannoa klaineana</u> (S)	36	-0,50	0,45
β-OH	-O				-O	α-OH				-O					3	11-desidro-clai- neanona	<u>Hannoa klaineana</u> (S)	90	-0,40	0,45
β-OH	-O				β-OH	α-OH			β-OH	-O					3	15-β-hidroxi-clai- neanona	<u>Perriera orientalis</u> (Cf)	90	-0,40	0,45
β-OH α-O-C-11	-O				β-OH α-O-C-1	α-OH				-O					3 e 5	Carinolídeo	<u>Sinaba multiflora</u> (CG)	154	-0,10	0,55
β-OH	α-OH				α-OH β-O-C-30	α-OH				-O				0-C-11'	3	Chaparrina	<u>Allanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> <u>Alvaradoa smorphoides</u> (RA) <u>Castela texana</u> (G,FO,R) <u>C. nicholsoni</u> - <u>C. erecta</u> spp. <u>texana</u> (T)	90 97 175, 132 90 67	-0,40	0,55
-O	β-OH				α-OH β-O-C-30	α-OH				-O				0-C-11	3	Chaparrinona	<u>Allanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> (M, S) <u>A. integrifolia</u> spp. <u>calycina</u> (CR) <u>Castela texana</u> <u>Hannoa klaineana</u> (FR,S) <u>Sinaba multiflora</u> (R) <u>Soulamea tomentosa</u> (FO)	110 90 121 175 38 ?? 172	-0,30	0,55

cont. Tabela 6

Substituição do esqueleto														Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)	
1	2	3	6	9	11	12	13	14	15	16	18	29	30							
β-OH	-O		α-OZ ₄		α-OH β-O-C-30	α-OH				-O				-O-C-11	3	6α-tigloiloxichaparrinona	<i>Ailanthus grandis</i> (G,CG) <i>A. integrifolia</i> spp. <i>calycina</i> (CR) <i>Simaba cuspidata</i> (CG)	138 121 138	-0,20	0,55
β-OH	-O		α-OY		α-OH β-O-C-30	α-OH				-O				-O-C-11	3	6α-senecioloiloxichaparrinona	<i>Simaba multiflora</i> (G)	122	-0,20	0,55
β-OH	α-OH		α-OZ ₄		α-OH β-O-C-30	α-OH				-O				-O-C-11	3	6α-tigloixichaparrina	<i>Ailanthus grandis</i> (G, CI) <i>Simaba cuspidata</i> (CG)	138 138	-0,30	0,55
β-OH	α-OH		α-OY		α-OH β-O-C-30	α-OH				-O				-O-C-11	3	6α-senecioloiloxichaparrina	<i>Simaba multiflora</i> (CR)	154	-0,30	0,55
β-OH	-O				α-OH β-O-C-30	α-OH			β-OZ ₃	-O				-O-C-11	3	Castelanona	<i>Castela tweedii</i> (CR)	126	-0,20	0,55
β-OH	α-OH				α-OH β-O-C-30	α-OH			β-OZ ₂	-O				-O-C-11	3	Excelsina	<i>Ailanthus excelsa</i> (C) <i>Odyndeya gabonensis</i> (CG)	163 197	-0,30	0,55
β-OH	α-OH				α-OH β-O-C-30	α-OH			β-OZ ₂	-O				-O-C-11	3 e 13,18	13,18-desidroexcelsina	<i>Ailanthus excelsa</i> (C) <i>A. malabarica</i> (C)	163 157	-0,20	0,55
β-OH	-O				α-OH β-O-C-30	β-OH		β-OH	β-OH	-O				-O-C-11	3 e 13(18)	Euricomana	<i>Eurycoma longifolia</i> (R)	150	0,00	0,55
β-OH	α-OH				α-OH β-O-C-30	β-OH		β-OH	β-OH	-O				-O-C-11	3 e 13(18)	Euricomanol	<i>Eurycoma longifolia</i> (R)	150	-0,10	0,55

Substituição do esqueleto													Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)	
1	2	3	6	9	11	12	13	14	15	16	18	29							30
β-OH	α-OH				α-OH β-O-C-30	α-OH			β-OZ	-O			0-C-11	3	Glucarubina	<i>Ailanthus excelsa</i> (C) <i>Perriera madagascariensis</i> (FR) <i>Simarouba glauca</i> (S)	124,163 90 90	-0,30	0,55
β-OH	α-OH				α-OH β-O-C-30	α-OH			β-OH	-O			0-C-11	3	Glucarubol	<i>Ailanthus excelsa</i> (C) <i>Castela nicholsoni</i> - C. <i>erecta</i> spp. <i>texana</i> <i>Holocantha emoryi</i> (S)	163 67 57 90	-0,30	0,55
β-OH	-O				α-OH β-O-C-30	α-OH			β-OZ	-O			0-C-11	3	Glucarbbinona	<i>Ailanthus excelsa</i> (CR) <i>A. altissima</i> - <i>A. glan-</i> <i>dulosa</i> (CR) <i>Odyendyea gabonensis</i> (CG) <i>Perriera madagascariensis</i> <i>Picrasma excelsa</i> (I) <i>Pierrodendron kerstin-</i> <i>gii</i> (CT) <i>Simarouba glauca</i> (S) <i>S. amara</i> (CR) <i>S. versicolor</i> - <i>S. anti-</i> <i>syphillitica</i> (R,FO,CA)	163 171 197 71 102 102 90 120 207 116	-0,25	0,55
β-OH	-O				α-OH β-O-C-30	α-OH			β-OH	-O			0-C-11	3	Glucarubolona	<i>Castela tweedii</i> (CR) <i>C. nicholsoni</i> - <i>C. erecta</i> <i>spp. texana</i> (M) <i>C. texana</i> <i>Hannoa klaineana</i> (FR) <i>Perriera madagascariensis</i> (C,M) <i>Simarouba glauca</i> (S) <i>Soulamea soulameoides</i> - <i>Angruria soulameoides</i> (FO,FR,RA)	126 90 175 36,90 71 90 184	-0,20	0,55

Substituição do esqueleto														Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)	
1	2	3	6	9	11	12	13	14	15	16	18	29	30							
β-OH	α-OH				α-OH β-O-C-10	α-OH				β-OZ ₃	-O		0-C-11	3	Glaucarubol-15- isovalerato	<u>Ailanthus excelsa</u> (CR) <u>Castela nicholsoni</u> - <u>C. erecta</u> spp. <u>texana</u>	163 67 114		-0,30	0,55
β-OH	α-OH				α-OH β-O-C-30	α-OH				β-OZ ₃	-O		0-C-11	3 e 13(1A)	13,18-desidro-15-iso- valerato de glaucaru- bol	<u>Ailanthus excelsa</u> (CR)	163		-0,20	0,55
β-OH	-O				α-OH β-O-C-30	α-OH				β-OZ	-O		0-C-11	3 e 13(18)	13,18-desidroglaucarubolona	<u>Ailanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> (CR) <u>Simarouba amara</u> (CR)	171 120		-0,10	0,55
β-OH	-O				α-OH β-O-C-30	α-OH				β-OH	-O		0-C-11	3 e 13(18)	13,18-desidroglaucarubolona	<u>Ailanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> (CR) <u>Simarouba glauca</u> (S)	171 90		-0,10	0,55
β-OH	α-OH				α-OH β-O-C-30	α-OH				β-OZ ₁	-O		0-C-11'	3	2'-acetoxi-glaucarubina	<u>Odyndyea gabonensis</u> (CG) <u>Simarouba amara</u> (CR)	197 120		-0,30	0,55
β-OH	-O				α-OH β-O-C-30	α-OH				β-OZ ₁	-O		0-C-11	3	2'-acetoxi-glaucarubina	<u>Odyndyea gabonensis</u> (CG) <u>Perriera madagascariensis</u> (C,M) <u>Picrasma excelsa</u> - <u>Aeschriion excelsa</u> (f) <u>Pierrodendron kerstingii</u> (CG) <u>Simarouba amara</u> (CR) <u>S. versicolor</u> = <u>S. antisy-207</u> <u>phililitica</u> (R)	197 90 102 102 120		-0,20	0,55

cont. Tabela 6

Substituição do esqueleto													Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)	
1	2	3	6	9	11	12	13	14	15	16	18	29							30
β -OH	-O				α -OH β -O-C-30	α -OH			β -O-Gli	-O			-O-C-11	3	15-O- β -D-glucopiranosil- -glaucarubolona	<i>Simarouba glauca</i> (S)	190	-0,20	0,55
β -OH	α -OH				α -OH β -O-C-30	α -OH			β -O-Gli	-O			-O-C-11	3	15-O- -D-glucopiranosil- -glaucarubol	<i>Simarouba glauca</i> (S)	190	-0,30	0,55
β -OH	-O				α -OH β -O-C-30	α -OH			β -OAc	-O			-O-C-11	3	15-acetoxi-glaucarubolona ou Holocantona	<i>Holocantha emoryi</i> <i>Soulamea soulameoides</i> - <i>Amaroria soulameoides</i> (FO,FR,RA)	90 184	-0,20	0,55
-O	OMe				α -OH	β -OH				-O			α	2	Nigaquilactona A	<i>Picrasma ailanthoides</i> - - <i>P. quassioides</i> (T)	56	-0,50	0,45
-O	OMe				α -OH	β -OMe				-O			α	2	Nigaquilactona B ou Sima licolactona A	<i>Picrasma ailanthoides</i> - - <i>P. quassioides</i> (T) <i>Quassia africana</i>	56 90	-0,50	0,45
-O	OMe				α -OAc	β -OMe				-O			α	2	Nigaquilactona C	<i>Picrasma ailanthoides</i> - - <i>P. quassioides</i> (T)	56	-0,50	0,45
-O	OMe				α -OAc	β -OMe	β -OH			-O			α	2	Nigaquilactona E	<i>Picrasma ailanthoides</i> - - <i>P. quassioides</i> (T)	63	-0,40	0,45
-O	OMe				α -OH	β -OMe	β -OH			-O			α	2	Nigaquilactona F	<i>Picrasma ailanthoides</i> - - <i>P. quassioides</i> (T)	63	-0,40	0,45

cont. Tabela 6

Substituição do esqueleto														Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)
1	2	3	6	9	11	12	13	14	15	16	18	29	30						
-O	OMe				α-OH	β-OMe	β-OH	β-OH		-O		α		2	Nigaquilactona H	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>P. quassioides</u> (I)	64	-0,30	0,45
-O	α-OH				α-OAc	β-OMe				-O		α			Nigaquilactona J ou Picra sina C	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>P. quassioides</u> (I)	100 89 90	-0,60	0,45
-O	OMe				α-OH	α-OMe	β-OH			-O		α		2 e 14	Nigaquilactona K	<u>Picrasma ailanthoides</u> - - <u>P. quassioides</u> (G)	89	-0,30	0,45
-O	OMe				α-OCH ₂ O-β		β-OH			-O		α		2	Nigaquilactona L	<u>Picrasma ailanthoides</u> - - <u>P. quassioides</u> (G)	89	-0,40	0,45
-O	OMe				α-OH	β-OH		β-OH		-O		α		2	Nigaquilactona M	<u>Picrasma ailanthoides</u> - - <u>P. quassioides</u> (G)	89	-0,40	0,45
-O	OMe				α-OH	β-OH	β-OH			-O		α		2	Nigaquilactona N	<u>Picrasma ailanthoides</u> - - <u>P. quassioides</u> (G)	89	-0,40	0,45
-O	OMe				α-OH	β-OMe	β-OH			ε-OH		α		2	Nigaquihemiacetal A	<u>Picrasma ailanthoides</u> - - <u>P. quassioides</u> (I)	64	-0,50	0,45
-O	OMe				α-OH	β-OH				ε-OH		α		2	Nigaquihemiacetal C	<u>Picrasma ailanthoides</u> - - <u>P. quassioides</u>	65,90	-0,60	0,45
-O	OMe				α-OAc	β-OMe	β-OH			ε-OH		α		2	Nigaquihemiacetal D	<u>Picrasma ailanthoides</u> - - <u>P. quassioides</u> (I)	93	-0,45	0,45

cont. Tabela 6

Substituição do esqueleto														Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)
1	2	3	6	9	11	12	13	14	15	16	18	29	30						
-O	OMe				-O	α -OH	β -OH			ϵ -OH		α		2	Nigaquihemiacetal E	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>P. quassioides</u>	103	-0,40	0,45
-O	OMe				α -OH	β -OH				β -OMe		α		2	Nigaquihemiacetal F	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>P. quassioides</u>	103	-0,60	0,45
-O	α -OH				-O	OMe				-O		α		12	Picrasina B ou Simali- calactona B ou Nigaqui lactona I	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>P. quassioides</u> (I) <u>Quassia africana</u> <u>Soulamea awara</u> (I) <u>S. pancheri</u> (C,I) <u>S. tomentosa</u> (FO) <u>S. muelleri</u> (I) <u>S. soulameoides</u> - <u>Ama-</u> <u>roria soulameoides</u> (N, CG)	100,81 90 205 69 127,172 139 184	-0,40	0,45
-O	OH				-O	OMe				-O		α		2 e 12	Δ^2 -Picrasina B	<u>Soulamea muelleri</u> (FO)	139	-0,30	0,45
-O	α -OH		α -OH		-O	OMe				-O		α		12	6-hidroxi-picrasina B	<u>Soulamea muelleri</u> (FO,G) <u>S. tomentosa</u> (CI) <u>S. pancheri</u> (C,G)	139 104 90	-0,30	0,45
-O	OMe					α -OCH ₂ O- β				-O		α		2	Picrasina D	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>P. quassioides</u> (I)	90,100	-0,50	0,45
-O	OMe					α -OCH ₂ O- β		β -OH		-O		α		2	Picrasina E	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>P. quassioides</u> (I)	90,100	-0,40	0,45

cont. Tabela 6

Substituição do esqueleto													Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)	
1	2	3	6	9	11	12	13	14	15	16	18	29							30
-O	OMe				α -OCH ₂ O-β		β-OH	β-OH		-O		α		2	Picrasina F	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>-P. quassioides (T)</u>	90,100	-0,30	0,45
-O	α-OH				-O	OMe		β-OH		-O		α		12	Picrasina G	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>-P. quassioides(T)</u>	100	-0,30	0,45
-O	α-O-G11				-O	OMe				-O		α		12	Picrasinosídeo A	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>-P. quassioides (C)</u>	181	-0,40	0,45
-O	OMe				-O	OMe				α-O-G11		α		2 e 12	Picrasinosídeo B	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>-P. quassioides (C)</u>	181, 202	-0,40	0,45
-O	OMe				α -OCH ₂ O-β					α-O-β-G11		α		2	Picrasinosídeo C	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>-P. quassioides (C)</u>	202	-0,55	0,45
-O	OMe				α-OAc	β-OMe				α-O-β-G11		α		2	Picrasinosídeo D	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>-P. quassioides (C)</u>	202	-0,55	0,45
-O	OMe				α-OAc	β-OMe	β-OH			α-O-β-G11		α		2	Picrasinosídeo E	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>-P. quassioides (C)</u>	202	-0,45	0,45
-O	OMe				α-OH	β-OAc				α-O-β-G11		α		2	Picrasinosídeo F	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>-P. quassioides(C)</u>	202	-0,55	0,45
-O	OMe				α-OH	β-OMe	β-OH			α-O-β-G11		α		2	Picrasinosídeo G	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>-P. quassioides (C)</u>	202	-0,45	0,45
-O	OMe				α-OAc	β-OMe				α-OH		α		2	Picrasinol A	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>-P. quassioides (C)</u>	202	-0,45	0,45

cont. Tabela 6

Substituição do esqueleto													Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)	
1	2	3	6	9	11	12	13	14	15	16	18	29							30
-O	OMe				α -OCH ₂ O- β					ϵ -OH		α		2	Picrasinol B	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>-P. quassioides</u> (C)	202	-0,55	0,45
-O	OMe				-O	OMe				-O		α		2 e 12	Quassina ou Nigaqui- lactona D	<u>Ailanthus altissima</u> - <u>-A. glandulosa</u> (C) <u>Picrasma excelsa</u> - <u>Aes-</u> <u>chrion excelsa</u> <u>P. crenata</u> = <u>Aeschrion</u> <u>crenata</u> (C) <u>P. ailanthoides</u> = <u>P.</u> <u>quassioides</u> (M,FO) <u>Quassia amara</u> (M,FO) <u>Q. indica</u> (M, FO)	110 195 55,83 199 90,199 199	-0,30	0,45
-O	OMe				-O	OH				-O		α		12	12-nprquassina	<u>Picrasma excelsa</u> - <u>-Aeschrion excelsa</u> (T)	85	-0,25	0,45
-O	OMe				-O	OMe				-O	OH	α		12	18-hidroxiquassina	<u>Picrasma excelsa</u> - <u>Aes-</u> <u>chrion excelsa</u> (T) <u>Quassia amara</u> (T)	195 45,195	-0,20	0,45
-O	OMe				-O	OMe				-O		α		12 e 14	14,15-desidroquas- sina	<u>Quassia amara</u> (T)	195	-0,20	0,45
β -OH	-O				β -OH	α -OH	β -O-C-30	β -OZ ₁		-O		O-C-13		3	Quassimarina	<u>Quassia amara</u> (A)	107,199	-0,20	0,55

cont. Tabela 6

Substituição do esqueleto														Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)
1	2	3	6	9	11	12	13	14	15	16	18	29	30						
-O	OMe				-O	OMe				β-OH		α		2 e 12	Neoquassina ou Simalicalactona A	<u>Ailanthus altissima</u> <u>A. quassinoides</u> <u>Picrasma excelsa</u> - <u>Aeschrion excelsa</u> (T) <u>P. crenata</u> - <u>Aeschrion crenata</u> (C) <u>P. ailanthoides</u> - <u>P. quassioides</u> <u>Quassia africana</u> <u>Q. amara</u> (T)	37 2,195 90 64 81 195	-0,40	0,45
β-OH	-O				β-OH	α-OH	β-OH	β-OH		-O				3	Soulameanona	<u>Soulamea muelleri</u> (FO)	139	-0,30	0,45
-O	OMe				α-OH	-O				-O		α		2	Simalicalactona C ou Paralna	<u>Picrasma ailanthoides</u> <u>-P. quassioides</u> <u>P. crenata</u> - <u>Aeschrion crenata</u> (C) <u>Quassia africana</u>	202 85 81,90	-0,40	0,45
-O	OMe				-O	β-OH				-O		α		2	Isoparsina	<u>Picrasma crenata</u> - <u>Aeschrion crenata</u> (C)	85	-0,35	0,45
β-OAc	-O				β-OH	α-OAc	β-OH			β-OH	-O			3	1,12-di-O-acetilsoulameanona	<u>Soulamea muelleri</u> (G)	139	-0,30	0,45
β-OH	-O				α-OH	α-OH				β-OH	-O		O-C-11	3	Soularubinona	<u>Soulamea tomentosa</u> (FO)	172	-0,20	0,55
					β-O-C-30														

cont. Tabela 6

Substituição do esqueleto														Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)	
1	2	3	6	9	11	12	13	14	15	16	18	29	30							
β-OH	-O				β-OH	α-OH	β-O-C-30	β-OH		-O				-O-C-13	3	Samaderina E	<u>Samadera indica-S. madagascariensis</u> (FO)	115	-0,20	0,55
β-OH	-O		α-OZ ₄		α-OH β-O-C-30	α-OH				β-OH	-O			-O-C-11	3	15-desacetil-undulato- tona	<u>Hannoa undulata</u> (CR)	128	-0,10	0,55
β-OH	-O		α-OZ ₄		α-OH β-O-C-30	α-OH				β-OAc	-O			-O-C-11	3	Undulato- tona	<u>Hannoa undulata</u> (CR)	128	-0,10	0,55

A - alburno; C - casca; CA - caule; CG - casca dos galhos; CR - casca das raízes; CT - casca do tronco; FO - folhas; FR - frutos;
G - galhos; M - madeira; R - raízes; RA - ramos; S - sementes; T - tronco

* Os dados de RMN¹³C apresentados na referência 125 não se coadunam com a estrutura proposta para a Bruceína D (vide Cap. 8), portanto, os índices (O) e (E) desta substância não foram calculados.

Tabela 7. Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.2.1.1.

Substituição do esqueleto								Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)
1	2	5	7	11	13	29	30						
β -OH	-O		-O	β -OH					Diidroeuriconalactona	<u>Eurycoma longifolia</u> (C)	59,90, 159,189	-0,26	0,47
β -OH	-O		-O	β -OH				3	Euriconalactona	<u>Eurycoma longifolia</u> (C, FO)	68,90 156	-0,11	0,47
β -OH	-O		-O	β -OH				3 e 5	5,6-deidroeuricomala- lactona	<u>Eurycoma longifolia</u>	189	+0,11	0,47
β -OH	-O	OH	-O	β -OH				3 e 5	6-hidroxi-5,6-deidro- euriconalactona	<u>Eurycoma longifolia</u>	189	+0,11	0,47
β -OH	-O		-O	β -OH	β -O-C-30		O-C-13	3	Samaderina B	<u>Samadera indica - S.</u> <u>madagascariensis</u> (FO, G, C)	28,90,115	+0,05	0,58
β -OH	-OH		-O	β -OH	β -O-C-30		O-C-13	3	Samaderina C	<u>Samadera indica - S.</u> <u>madagascariensis</u> (FO,G,C)	28,90	-0,05	0,58
β -OH	-O		-O	β -OH	β -O-C-30	β	O-C-13		3,4-diidrosamaderina D	<u>Samadera indica - S.</u> <u>madagascariensis</u>	90	-0,05	0,58
β -OH	α -OH		-O	β -OH	β -O-C-30		O-C-13	3 e 5	Samaderina D	<u>Samadera indica - S.</u> <u>madagascariensis</u>	90	+0,05	0,58
β -OH	α -OH		α -OH	β -OH	β -O-C-30		O-C-13	3	Cedronolina	<u>Sinaba cedron</u> (FR, S)	28,90	-0,16	0,58
β -OH	-O		α -OH	β -OH	β -O-C-30		O-C-13	3	Cedronina	<u>Sinaba cedron</u> (FR, S)	28,90	-0,05	0,58

C - casca;

FO - folhas;

G - galhos;

FR - frutos;

S - sementes

Tabela 8. Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.2.1.1.1

Substituição do esqueleto				Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)
11	13	30	Δ					
β -OH				Lauricolactona A	<u>Eurycoma longifolia</u>	156	0,00	0,72
β -OH			5	Lauricolactona B	<u>Eurycoma longifolia</u>	156	+0,11	0,72
β -OH	-O-C-30	-O-C-13	5	Sawaderina A	<u>Sawadera indica</u> - <u>S. madagascariensis</u> (F0,C)	115	+0,33	0,83

Tabela 9. Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.2.1.2

Substituição do esqueleto				Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)
11	12	15	18					
β -OH	ω -OH	β -OAc	OOMe	Sergeolideo	<u>Picrolemma pseudocoffea</u> (R,G)	153	0,00	0,65
β -OH	ω -OH	β -OH	OOMe	15-desacetil-sergeolideo	<u>Picrolemma pseudocoffea</u>	201	0,00	0,65

F0 - folhas

C - casca

R - raízes

G - galhos

Tabela 10. Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.2.1.3

Substituição do esqueleto					Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)
1	2	11	12	30						
p-OH	-O	-O	β-OH	OH	3	Chinjulactona C	<u>Ailanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> (CR)	152	-0,10	0,65

Tabela 11. Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.2.1.4

Substituição do esqueleto				Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)
11	12	15	18					
p-OH	α-OH	β-OZ _g	OOMe	Ceto-ácido	<u>Brucea antidysenterica</u> (CG)	101	+ 0,37	0,68
p-OH	α-OH	β-OAc	OOMe	Ácido bruceacetólico	<u>Brucea javanica</u> (FR)	159	+ 0,37	0,68

CR - casca das raízes

CG - casca dos galhos

FR - frutos

Tabela 12. Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.2.1.5

Substituição do esqueleto			Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)
1	2	11						
β -OH	-O	α -OH	3	Chinjudilactona	<u>Ailanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> (CR)	178	-0,20	0,75

Tabela 13. Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.2.1.5

Substituição do esqueleto			Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)
11	12	30						
OH	-O	OH	9(11)	Chinjulactona B	<u>Ailanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> (CG)	162	+ 0,05	0,89

CR - casca das raízes

CG - casca dos galhos

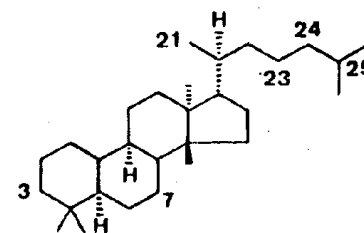
Tabela 14. Estrutura e ocorrência de quassinóides de esqueleto 1.3

Substituição do esqueleto					Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.	(O)	(E)
1	2	4	11	29						
-O			α -OAc			Simarínolídeo	<u>Simaba orinocensis</u> (CR)	164	-0,68	0,48
-O		α -OH	α -OAc	β	2 e 14	Guanepolídeo	<u>Simaba orinocensis</u> (CR)	164	-0,52	0,48
β -OH	-O		α -OH		3 e 14	Soulameolídeo	<u>Soulanea tomentosa</u> (FO)	127	-0,52	0,48

CR - casca das raízes

FO - folhas

Tabela 15. Estrutura e ocorrência de triterpenos da série tirucalol



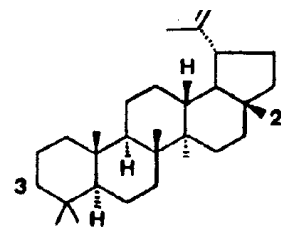
Substituição do esqueleto					Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.
3	21	23	24	25				
β -OH			α -OH	OH	7	3S, 24S, 25-triidroxi-7-tirucaleno	<u>Ailanthus excelsa</u> (CT)	143
-O	α -OH O-C-23	O-C-21	OH	OH	7	Melianodiol	<u>Samadera indica</u> = <u>S. madagascariensis</u> (B,FO) <u>Simarouba versicolor</u> = <u>S. antisiphylitica</u> (R)	75, 117, 207
-O	α -OAc O-C-23	O-C-21	OAc	OH	7	Diacetato de melianodiol	<u>Samadera indica</u> = <u>S. madagascariensis</u> (B,FO)	75, 117
-O	-O -H				7,24	3,21-dioxo-7,24-tirucaladieno	<u>Simarouba amara</u> (CT)	109, 117 120
-O					7,24	3-oxo-7,24-tirucaladieno	<u>Simarouba amara</u> (CT), <u>S. versicolor</u> = <u>S. antisiphylitica</u> (R)	109, 117 120, 207
β OA ₁	β 1 21	β 1 21	OA ₁	OA ₁	7,20	20,21-andronellanona	<u>Simarouba amara</u> (CR)	120, 117
-O	α -OH O-C-23	O-C-21	O-C-25	O-C-24	7	Melianona	<u>Simarouba amara</u> (CR)	120, 117

cont. Tabela 15

Substituição do esqueleto					Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.
3	21	23	24	25				
-O	O-C-24	α-OH	O-C-21	OH	7		<u>Simarouba versicolor</u> = <u>S. antispyhillitica</u> (R)	207
β-OH	O-C-24	α-OH	O-C-21	OH	7		<u>Simarouba versicolor</u> = <u>S. antispyhillitica</u> (R)	207
-O		OH	O-C-25	O-C-24	7		<u>Simarouba versicolor</u> = <u>S. antispyhillitica</u> (R)	207

CT - casca do tronco; B - brotos; FO - folhas; R - raízes; CR - casca das raízes

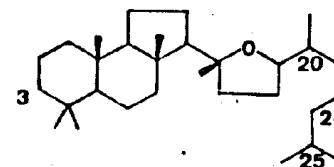
Tabela 16. Estrutura e ocorrência de triterpenos da série lupeol.



Substituição do esqueleto		Nome trivial	Ocorrência	Ref.
3	21			
β -OH	-O -OH	Ácido betulínico	<i>Picroannia sellowii</i> (CT)	106, 133, 146
β -OH	-O -OMe		<i>Picroannia sellowii</i> (CT)	92
α -OH	-O -OH	Ácido 3-epi-betulínico	<i>Picroannia sellowii</i> (CT) <i>P. pentandra</i>	92, 106, 146 86, 146
α -OH	-O -OMe		<i>Picroannia sellowii</i> (CT)	92
-O		Lupenona	<i>Samadera indica</i> - <i>S. madagascariensis</i> (C)	38
α -OH		3-epi-lupeol	<i>Simarouba versicolor</i> - <i>S. antisiphilitica</i> (FO, G)	116
OH	OH	Betulina	<i>Holacantha emoryi</i> (S)	57

CT - casca do tronco; C - casca; FO - folhas; G - galhos; S - sementes.

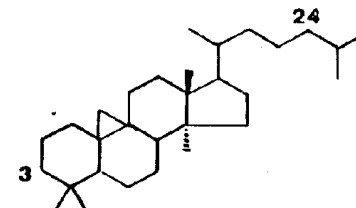
Tabela 17. Estrutura e ocorrência de triterpenos da série malabaricol.



Substituição do esqueleto				Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.
3	20	24	25				
ε-OH	OH			24	Malabaricanediol	<u>Ailanthus malabarica</u> (T)	47
=O	O-C-24	O-C-20	OH		Epoximalabaricol	<u>Ailanthus malabarica</u> (T)	47
=O	OH			24	Malabaricol	<u>Ailanthus malabarica</u> (T)	47

T - tronco

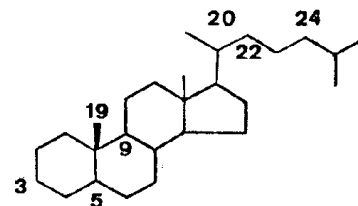
Tabela 18. Estrutura e ocorrência de triterpenos da série do cicloartenol.



Substituição do esqueleto		Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.
3	24				
-0		24	Cicloartenona	<u>Soulamea soulameoides</u> - - <u>Amaroria soulameoides</u> (C)	94
-0	-CH ₂		24-metileno-cicloartenona	<u>Soulamea soulameoides</u> - - <u>Amaroria soulameoides</u> (C)	94

C - casca

Tabela 19. Estrutura e ocorrência de esteroides



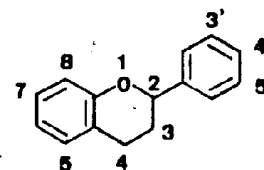
Substituição do esqueleto				Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.
3	5	20	24				
OH			β-Et	5	β-sitosterol	<i>Ailanthus excelsa</i> (FO,C) <i>Castela texana</i> (R) <i>Eurycoma apiculatta</i> <i>E. longifolia</i> (C) <i>Quassia amara</i> (M) <i>Simarouba amara</i> (CT) <i>S. versicolor</i> - <i>S. antisyphilitica</i> (FO, G, R) <i>Soulanea soulameoides</i> - <i>Awaroria soulameoides</i> (C) <i>Suriana maritima</i> (P)	84, 30, 124, 163 132 158 19 18 109 116 207 94 82
OH	β-H	α-Me β-H		4	Camphorol	<i>Eurycoma longifolia</i> (C) <i>Simarouba versicolor</i> - <i>S. antisyphilitica</i> (R)	19 207
-O	β-H	α-Et β-H		5 e 22	5,22-dien-3-estigmas-tanana	<i>Eurycoma apiculatta</i>	158

cont. Tabela 19

Substituição do esqueleto				Δ	Ocorrência Nome trivial	Ocorrência	Ref.
3	5	20	24				
β-OH		β-H	α-Et β-H	5 e 22	Estigmasterol	<u>Eurycoma longifolia</u> <u>E. apiculata</u> <u>Samadara indica</u> = <u>S.madagascariensis</u> (C) <u>Soulamea soulameoides</u> = <u>Anaroria</u> <u>soulameoides</u> (C)	123 158 13, 55, 38 94
-O			β-Et	5	β-sitostenona	<u>Quassia amara</u> (H)	18
-O	α-H	α-H	α-Et		Estigmastanona	<u>Samadera indica</u> = <u>S.madagascariensis</u> (C)	13, 55, 38
OH			Et	5 e 22	Δ ²² -β-sitosterol	<u>Simarouba versicolor</u> = <u>S. antisiphilli-</u> <u>lica</u> (R)	207

F0 - folhas; C - casca; R-raízes; M - madeira; CT-casca do tronco; G-galhos; P-planta inteira.

Tabela 20. Estrutura e ocorrência de flavonóides



Substituição do esqueleto								Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.
3	3'	4	4'	5	5'	7	8				
OH		-O	OH	OH		OH		2	Kaempferol	<u>Picrasma javanica</u>	208
OH		-O	OH	OH	OH	OH		2	Quercetina	<u>Ailanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> (rO) <u>A. triphysa</u> <u>Eurycoma longifolia</u> <u>E. apiculata</u> <u>Harrisonia brownii</u> <u>H. perforata</u> <u>Picrasma javanica</u>	110 208 208 208 208 208 208
OH	OH	-O	OH	OH	OH	OH		2	Miricetina	<u>Harrisonia brownii</u> <u>H. perforata</u> <u>Irvingia malayana</u> <u>Picrasma javanica</u> <u>Quassia indica</u>	208 208 208 208 208
OH			OH	OH	OH	OH		1 e 3	Cianidina	<u>Ailanthus triphysa</u> <u>Eurycoma longifolia</u> <u>E. apiculata</u> <u>Harrisonia brownii</u> <u>H. perforata</u>	208 208 208 208 208

cont. Tabela 20

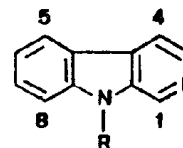
Substituição do esqueleto								Δ	Nome trivial	Ocorrência	Ref.
3	3'	4	4'	5	5'	7	8				
OH	OH		OH	OH	OH	OH		1 e 3	Delfinidina	<u>Eurycoma longifolia</u> <u>E. apiculata</u>	208 208
		-O	OH	OH		OH	O-Gli	2	Vitexina	<u>Ailanthus excelsa</u> (FO)	163, 84, 124
O-Rut		-O	OH		OH			2	3-rutinosídeo da rannetina	<u>Suriana maritima</u> (P)	82
O-Rut	OH	-O	OH	OH		OH		2	Rutina	<u>Suriana maritima</u> (P)	82

FO - folhas;

P - planta inteira

Rut - rutinosídeo

Tabela 21. Estrutura e ocorrência de alcalóides β - carbolínicos



Substituição do esqueleto						Nome trivial	Ocorrência	Ref.
1	2'	4	7	8	R			
COOMe					H	1-carbometoxi- β -carbolina	<i>Ailanthus malabarica</i> (C,R) <i>Picrasma crenata</i> = <i>Aeschrion crenata</i> (C) <i>P. ailanthoides</i> = <i>P. quassioides</i>	118 111, 83 91
COMe		OMe			H	1-acetil-4-metoxi- β -carbolina	<i>Ailanthus altissima</i> = <i>A. glandulosa</i> (CR)	170, 118
CH ₂ CH ₂ OH		OMe			H	1-(2'-hidroxietil)-4-metoxi- β -carbolina	<i>Ailanthus altissima</i> = <i>A. glandulosa</i> (CR)	170
CHCH ₂ OH OH		OMe			H	1-(1',2'-dihidroxietil)-4-metoxi- β -carbolina.	<i>Ailanthus altissima</i> = <i>A. glandulosa</i> (CR)	170
COMe					H	1-acetil- β -carbolina	<i>Ailanthus malabarica</i> (R,C) <i>Picrasma ailanthoides</i> = <i>P. quassioides</i> (R)	118 161
COMe		OMe			H	1-acetil-4-metoxi- β -carbolina	<i>Ailanthus malabarica</i> (C,R)	118

cont. Tabela 21

Substituição do esqueleto								Nome trivial	Ocorrência	Ref.
1	2	4	5	7	8	R				
CH ₂ CH ₃		OMe					H	Crenatina ou 1-etil-4-metoxi- β -carbolina	<u>Ailanthus malabarica</u> (C,R) <u>Picrasma crenata</u> = <u>Aeschron crenata</u> (C) <u>P. ailanthoides</u> = <u>P. quassioides</u>	118 111, 91, 83, 70 91
CH ₂ CH ₃		OMe			OMe		H	Crenatidina ou 1-etil-4,8-dimetoxi- β -carbolina	<u>Ailanthus malabarica</u> (R,C) <u>Picrasma crenata</u> = <u>Aeschron crenata</u> (C) <u>P. ailanthoides</u> = <u>P. quassioides</u> (R)	118 111, 91, 83 91, 161
CH=CH ₂		OMe					H	Desidrocrenatina ou 1-vinil-4-metoxi- β -carbolina	<u>Ailanthus malabarica</u> (C,R) <u>A. altissima</u> = <u>A. glandulosa</u> <u>Picrasma javanica</u> (C) <u>P. ailanthoides</u> = <u>P. quassinoides</u> (M)	118 204 70 187
CH=CH ₂		OMe			OMe		H	Cumujiana G ou 1-vinil-4,8-dimetoxi- β -carbolina	<u>Ailanthus malabarica</u> (C,R) <u>Perriera madagascariensis</u> <u>Picrasma javanica</u> <u>P. ailanthoides</u> = <u>P. quassioides</u> (C)	118 111 70 129
CONH ₂							H	1-carbamoil- β -carbolina	<u>Ailanthus malabarica</u> (C,R) <u>Odyendyea gabonensis</u> (C)	118 160
(H ₃ C) ₃							H	Manina ou 1-til- β -carbolina	<u>Manina blainiana</u> (R)	194

cont. Tabela 21

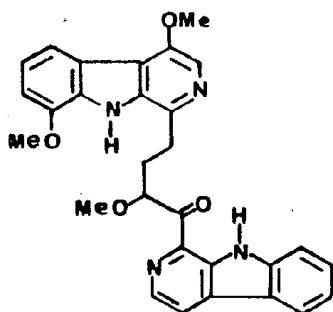
Substituição do esqueleto						Nome trivial	Ocorrência	Ref.
1	2	4	7	8	R			
$(CH_2)_2COOCH_2CH_3$					H	3'-(1- β -carbolinil)-propionato de etila	<u>Hannoa klaineana</u> (R)	194
$(CH_2)COOCH_2CH_3$	$\rightarrow O$				H	3'-[1-(2-N-oxi)- β -carbolinil]-propionato de etila	<u>Hannoa klaineana</u> (R)	194
CH_2CH_3	$\rightarrow O$				H	1-etil-2-N-oxi- β -carbolina	<u>Hannoa klaineana</u> (R)	194
CH_2OH					H	1-hidroximetil- β -carbolina	<u>Odyndyea gabonensis</u> (C) <u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>P. quassioides</u> (T,G)	160 91 111
$CH=CH_2$		OMe	OMe		H	4,7-dimetoxi-1-vinil- β -carbolina	<u>Perriera madagascariensis</u>	71
CHO					H	Cumujiana C	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>P. quassioides</u> (CE)	129
$CH=CH_2$					OMe	N-metoxi-1-vinil- β -carbolina	<u>Picrasma excelsa</u> - <u>Aeschriion excelsa</u> (M)	135
CHO		OH			H	1-formil-4-hidroxi- β -carbolina	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>P. quassioides</u>	141
COOMe		OH			H	1-carbometoxi-4-hidroxi- β -carbolina	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>P. quassioides</u>	91
COOEt					H	Cumujiana A	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>P. quassioides</u> (CE)	129
$(CH_2)_2COOMe$					H	Cumujancina	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>P. quassioides</u> (M)	200

cont. Tabela 21

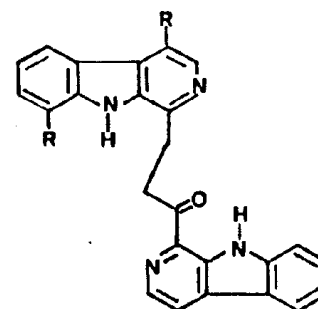
Substituição do esqueleto						Nome trivial	Ocorrência	Ref.
1	2	4	7	8	R			
CHO		OMe			H	Cumujancina	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>P. quassioides(M)</u>	200
CH=CH ₂		OMe			OMe	4,N-dimetoxi-1-vinil-β-carbolina	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>P. quassioides(M)</u>	187
CH ₂ CH ₂ OMe		OMe		OMe	H	4,8-dimetoxi-1-(2'-metoxietil)-β-carbolina	<u>Picrasma ailanthoides</u> - <u>P. quassioides(R)</u>	161

C - casca; R - raízes; CR - casca das raízes; M - madeira; T - tronco; CE - cerne; CT - casca do tronco; G - galhos

Tabela 22: Alcalóides diméricos β -carbolínicos de Picrasma ailanthoides (P. quassioides).

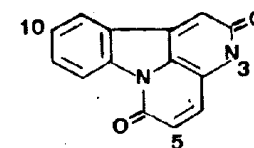


1'-(1- β -carbolinil)-3'-(4,8-dimetoxi-1- β -carbolinil)-
-2'-metoxi-1'-oxo-propano; madeira {187}



R = H: 1',3'-bis(1- β -carbolinil)-1'-oxo-propano
R = OMe: 1'-(1- β -carbolinil)-3'-(4,8-dimetoxi-1- β -carbolinil)-1'-oxo-
-propano; raiz {161}

Tabela 23. Estrutura e ocorrência de 2,6-cantindionas



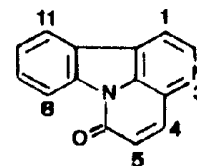
Substituição do esqueleto			Nome trivial	Ocorrência	Ref.
3	5	10			
H	ONe		Indacantinona ou 5-metoxi-2,6- -2,6-cantindiona	<i>Samadera indica</i> - <i>S. madagasca- riensis</i> (C,M)	142 87
ONe		OH	10-hidroxi-3-metoxi-2,6-cantin- diona	<i>Simaba multiflora</i> (M)	174
ONe			3-metoxi-2,6-cantindiona	<i>Simaba multiflora</i> <i>S. cuspidata</i> (M,C)	174 142
H			2,6-cantindiona	<i>Simaba multiflora</i> (M)	174
Me			3-metil-2,6-cantindiona	<i>Picrasma ailanthoides</i> - <i>P. quassioides</i> (R)	161

C - casca;

M - madeira;

R - raízes

Tabela 24. Estrutura e ocorrência de 6 - cantinonas



Substituição do esqueleto								Nome trivial	Ocorrência	Ref.
1	2	3	4	5	8	10	11			
								6-cantinnona	<i>Ailanthus excelsa</i> (CR) 119 <i>A. altissima</i> - <i>A. glandulosa</i> (N, CR) 110 <i>Brucea antidysenterica</i> (CR) 160 <i>Odyndyea gabonensis</i> (CT) 160 <i>Picrasma crenata</i> - <i>Aeschynomene crenata</i> 70 <i>P. excelsa</i> - <i>A. excelsa</i> (N) 111 <i>P. ailanthoides</i> - <i>P. quassioides</i> (CE) 129 <i>Soulamea pancheri</i> 111	
OH								1-metoxi-6-cantinnona	<i>Ailanthus excelsa</i> (CR) 119 <i>A. altissima</i> - <i>A. glandulosa</i> (N, CR) 110 <i>Henna klaniana</i> (H) 194 <i>Soulamea pancheri</i> 111	

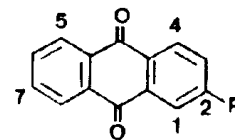
Substituição do esqueleto								Nome trivial	Ocorrência	Ref.	
1	2	3	4	5	8	10	11				
				OMe				5-metoxi-6-cantinona	<u>Ailanthus excelsa</u> (CR) <u>A. altissima</u> = <u>A. glandulosa</u> <u>Odyndeya gabonensis</u> (CT) <u>Picrasma excelsa</u> - <u>Aeschrion excelsa</u> (M) <u>P. ailanthoides</u> = <u>P. quassioides</u> (M) <u>Sisarouba amara</u> (CR) <u>Soulamea soulameoides</u> = <u>Awaroria soulameoides</u> (C)	119 160 160 135 187 111, 120 145	
							OH	8-hidroxi-6-cantinona	<u>Ailanthus excelsa</u> (CR) <u>Odyndeya gabonensis</u> (CG)	119, 160 197	
			+O					3-N-oxi-6-cantinona	<u>Ailanthus altissima</u> = <u>A. glandulosa</u> (M, CR)	110 170	
							OMe	1-metoxi-3-N-oxi-6-cantinona	<u>Ailanthus altissima</u> = <u>A. glandulosa</u> (CR)	170	
							OH	1-hidroxi-6-cantinona	<u>Ailanthus giraldii</u> (CE)	169	
								OMe	<u>Awaroridina</u> ou 11-metoxi-6-cantinona	<u>Ailanthus altissima</u> = <u>A. glandulosa</u> <u>Soulamea soulameoides</u> = <u>Awaroria soulameoides</u> (C)	170 145
				OMe	OMe			4,5-dimetoxi-6-cantinona	<u>Odyndeya gabonensis</u> (CT) <u>Picrasma ailanthoides</u> = <u>P. quassioides</u> (M, CE)	160 10, 91, 100 111, 129	

cont. Tabela 24

Substituição do esqueleto								Nome trivial	Ocorrência	Ref.
1	2	3	4	5	8	10	11			
					OMe			8-metoxi-6-cantinona	<u>Simaba multiflora</u> (N) <u>S. cuspidata</u> (C)	154, 174 142
						OMe		10-metoxi-6-cantinona	<u>Simaba multiflora</u> (N)	174
							OH	10-hidroxi-6-cantinona	<u>Simaba multiflora</u> (N)	174
							OH	1-metoxi-11-hidroxi-6-cantinona	<u>Soulamea pancheri</u>	111
							O-Gli	11-O-glicosil-6-cantinona	<u>Soulamea soulameoides</u> - - <u>Amaroria soulameoides</u>	145
							OH	Amarorina ou 11-hidroxi-6-cantinona	<u>Soulamea soulameoides</u> - <u>A.</u> <u>soulameoides</u> (C, N, CG)	145 184
			OMe	OH				Nigaquinona ou 4-metoxi-5-hidroxi- -6-cantinona	<u>Picrasma excelsa</u> - <u>Aeschrion excelsa</u> (N) <u>P. ailanthoides</u> - <u>P. quassioides</u> (CE)	135 100, 129 91, 111

CR - casca das raízes; CG - casca dos galhos; N - madeira; CE - cerne; C - casca; CT - casca do tronco; R - raízes

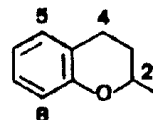
Tabela 25. Estrutura e ocorrência de antraquinonas.



Substituição do esqueleto				Nome trivial	Ocorrência	Ref.
R	7	5	4			
Me		OH	OH	Crisofanol ou Ácido Crisofânico ou Arquinina ou Runicina	<u>Alvaradoa amorphoides</u> (RA) <u>Picramnia sellowii</u> (CT) <u>P. parvifolia</u> (CA, FO, C)	97 92, 106, 146 146
Me		O-Gli	OH	Crisofancina	<u>Alvaradoa amorphoides</u> (RA)	97
COOH		OH	OH	Rheina	<u>Picramnia parvifolia</u> (FO)	146
Me	OH	OH	OH	Emodina	<u>Picramnia sellowii</u> (CT) <u>P. parvifolia</u> (C, FO)	92, 106, 146 146
CH ₂ OH		OH	OH	Alo-emodina	<u>Picramnia parvifolia</u> (CA, C, FO)	146
Me	OMe	OH	OH	Fisciona ou Parietina	<u>Picramnia sellowii</u> (CT) <u>P. parvifolia</u> (C, CA)	92, 106, 146 146

RA - ramos; CT - casca do tronco; CA - caule; FO - folhas; C - casca

Tabela 26 - Estrutura e ocorrência de cromonas e derivados



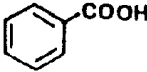
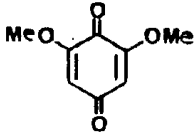
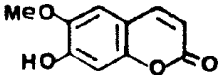
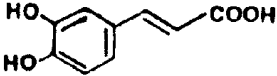
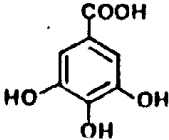
Substituição do esqueleto							4	Nome trivial	Ocorrência	Ref.
2	3	4	5	6	7	8				
		-O	OH	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	OH		2	Peucenina	<u>Harrisonia abyssinica</u> (R)	155
		-O	OMe		OMe	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	2	Heteropeucenina-5,7-dimetil- -éter ou Cneurum cromona D	<u>Harrisonia perforata</u> (R)	186
		-O	OMe		OMe	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	2	Perforatina B	<u>Harrisonia perforata</u> (R)	186
		-O	OH		OMe	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	2	Heteropeucenina-7-metil-éter	<u>Harrisonia perforata</u> (R)	186
		-O	OH			$\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}$	2	Alloptaeroxilina ou Cneurum cromona D	<u>Harrisonia abyssinica</u> (R)	155
		-O	OMe			$\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}$	2	O-metil-alloptaeroxilina ou Perforatina A	<u>Harrisonia abyssinica</u> (R) <u>H. perforata</u> (R)	155 186

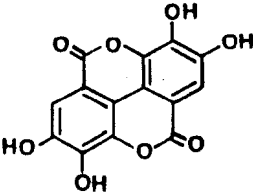
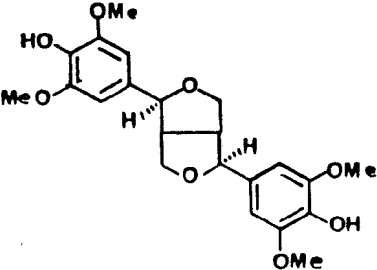
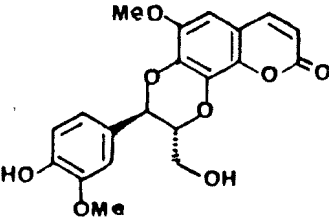
cont. Tabela 26

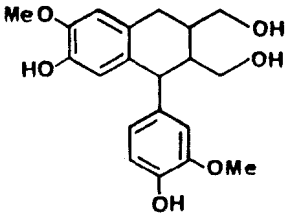
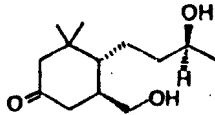
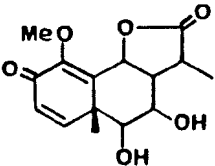
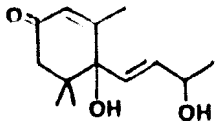
Substituição do esqueleto							Nome trivial	Ocorrência	Ref.	
2	3	4	5	6	7	8				
			-O	OMe	CH=CH-C(CH ₃) ₂ -O		2	Metilspateliacromona	<u>Harrisonia abyssinica</u> (R)	155
Ac-CH ₂ CH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	Ac-OOH		OMe	CH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	OH	Ac		Hidroperoxicromano	<u>Harrisonia abyssinica</u>	167

R - raízes

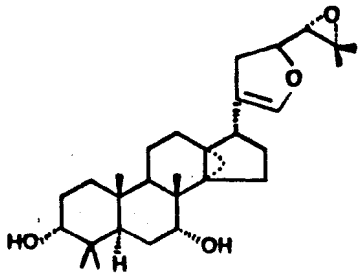
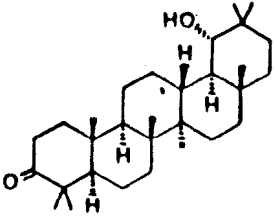
Tabela 27. Estrutura de outros metabólitos secundários.

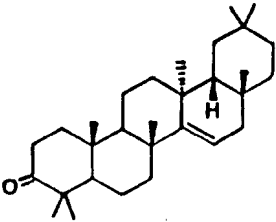
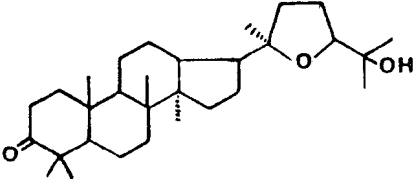
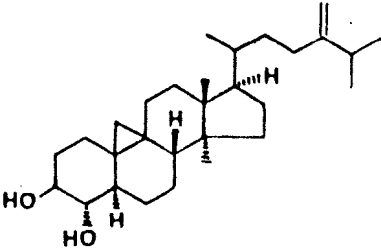
Estrutura	Nome trivial	Ocorrência	Ref.
	Ácido benzóico	<u>Picramnia sellowii</u> (CT)	92
	2,6-dimetoxi-p-benzoquinona	<u>Ailanthus excelsa</u> (C) <u>A. altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> (M) <u>Eurycoma longifolia</u> (C) <u>Picrasma crenata</u> - <u>Aeschron crenata</u> (M) <u>P. ailanthoides</u> - <u>P. quassioide</u> <u>Samadera indica</u> - <u>S. madagascariensis</u> <u>Simarouba amara</u>	30,163 110 19,150 10,83 10,100 13 10
	Escopoletina	<u>Ailanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> <u>Picrasma excelsa</u> - <u>Aeschron excelsa</u> <u>Simaba multiflora</u>	174 135 174
	Ácido cafeico	<u>Ailanthus triphysa</u> <u>A. altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> <u>Irvingia malayana</u>	208 208 208
	Ácido gálico	<u>Ailanthus triphysa</u> <u>A. altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> <u>Harrisonia brownii</u> <u>H. perforate</u> <u>Irvingia malayana</u> <u>Picrasma javanica</u>	208 208 208 208 208 208

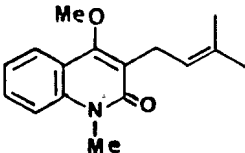
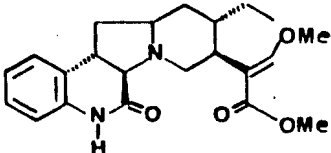
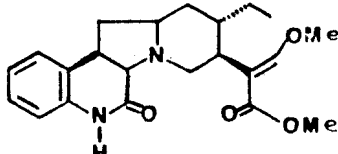
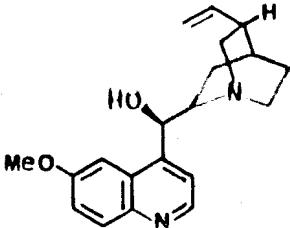
Estrutura	Nome trivial	Ocorrência	Ref.
	Ácido elágico	<u>Allanthus triphysa</u> <u>Harrisonia brownii</u> <u>H. perforata</u> <u>Holacantha emoryi</u> (S) <u>Irvingia malayana</u> <u>Picrasma javanica</u> <u>Quassia indica</u>	208 208 208 57 208 208 208
	(-)-siringaresinol	<u>Holacantha emoryi</u> (S)	57
	Cleomiscosina A.	<u>Brucea javanica</u> (FR) <u>Simaba multiflora</u> (T) <u>Soulanea soulameoides</u> - <u>Amaroria soulameoides</u> (T,C,M)	193 174,188 188 184

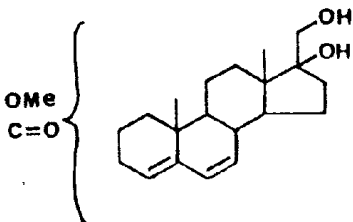
Estrutura	Nome trivial	Ocorrência	Ref.
	Isolariciresinol	<u>Ailanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> (S)	55
	Nigaquialcool	<u>Picrasma allanthoides</u> - <u>P. quassioides</u> (FO)	136
	Cedrol	<u>Sinaba cedron</u> (S)	8
	Vomifoliol ou Blumenol A	<u>Picrasma allanthoides</u> - <u>P. quassioides</u>	136

cont: Tabela 27

Estrutura	Nome trivial	Ocorrência	Ref.
	Allantol	<u>Allanthus malabarica</u> (R)	208
	18 α -oleanan-19 α -ol-3-ona	<u>Samadera indica</u> = <u>S. madagascariensis</u> (C)	55,38

Estrutura	Nome trivial	Ocorrência	Ref.
	Taraxerona	<u>Samadera indica</u> - <u>S. madagascariensis</u> (C)	13,55,38
		<u>Sinarouba versicolor</u> - <u>S. antisyphilitica</u> (R)	207
	Surianol	<u>Suriana maritima</u> (P)	82

Estrutura	Nome trivial	Ocorrência	Ref.
	N-metilatanina	<u>Milanthus giraldii</u> (R)	60
	Rincofilina	<u>Hannoa klaineana</u> (R)	194
	Isorincofilina	<u>Hannoa klaineana</u> (R)	194
	Quinina	<u>Picrolema pseudocoffea</u>	5

Estrutura	Nome trivial	Ocorrência	Ref.
	Isoquercetina**	<u>Ailanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> (FO)	110
	Ceryl alcohol**	<u>Ailanthus altissima</u> - <u>A. glandulosa</u> (C)	110
	Malantina*	<u>Ailanthus excelsa</u> (C)	30, 163
		<u>A. malabarica</u> (C)	6, 157
	Daucosterol**	<u>Brucea javanica</u> (FR)	166
	1:2-desoxi-13-formil-dilantol**	<u>Ailanthus malabarica</u>	189

CT - casca do tronco; C - casca; M - madeira; S - sementes; FR - frutos; T - tronco; FO - folhas; R - raízes; P - planta inteira

* A malantina é um esteróide cuja estrutura ainda não está completamente elucidada.

** Não foi possível encontrar a estrutura dessas substâncias.

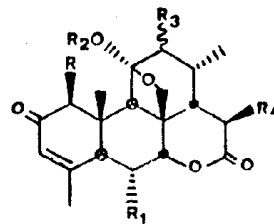


Tabela 29: Dados de RMN¹H de quassinóides de esqueleto-padrão 1

ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	H-1	H-3	H-5	H-6	H-6ax	H-6eq	H-7	H-9	H-12	H-13	H-14	H-15	H-18	H-19	H-29	H-30a	H-30b	SOLVENTE	REF	
I	OH	Z ₄	H	α-OH	OH	4,12	6,14		5,56 (2,11)			4,56 (2)	2,69	3,58			4,71 (10)	1,24	1,30	2,03	3,78 (8)	4,13	CDCl ₃	128	
II	OMe	H	H	=O	H	3,62	6,02					4,62		-				1,07	1,35	1,95	3,99 (9)	4,29	CDCl ₃	45	
IV	OMe	H	H	α-OAc	H	3,62	6,03					4,47	2,67	5,07 (4)				0,90 (7)	1,27	1,95	3,70 (8,5)	4,02	CDCl ₃	36	
V	OMe	H	H	α-OH	H	3,63	6,03					4,45	2,67	3,50 (3,5)				1,03 (7)	1,25	1,95	3,63 (9)	3,97	CDCl ₃	36	
VI	OMe	H	H	α-OH	Z	3,75	6,10					4,72	3,08	3,53				5,72	1,10	1,28	1,98	3,63 (9)	4,00	CDCl ₃	45
VII	OMe	H	H	α-OH	OH	3,85	6,02					4,62	2,72	3,57 (4)				4,70 (10)	1,25 (7)	1,27	1,98	3,60 (9)	3,97	CDCl ₃	36
VIII	OH	H	H	α-OH	Z ₃	4,08	6,15					4,63	2,75	3,57 (3)				5,58 (11)	1,12 (5,8)	1,21	2,02	3,68 (9)	3,95	CDCl ₃	126
IX	OH	H	H	α-OH	Z	4,42	6,10					4,77	3,75	3,42 (3)				5,76 (11,5)	1,10	1,22	2,03	3,88	3,88	CD ₃ COCD ₃	34
						4,24	6,12 (2)	3,11 (10,2)				4,83	3,42	4,06		2,10		6,50 (12)	1,43 (8)	1,58	1,74	3,86 (9)	4,18	C ₅ D ₅ N	197
X	OH	Z ₄	H	α-OH	OAc	4,18	6,10		5,56 (2,10)			4,62 (2)	2,76	3,58				5,56 (10)	1,07 (6)	1,29	2,01	3,74	4,14	CDCl ₃	128
XI	OH	H	H	α-OH	X	4,08	6,05					4,64	2,94	3,65 (6,8)				5,88 (11,3)	1,15 (6,8)	1,31	1,92	3,68 (8,7)	3,98	CDCl ₃ + C ₅ D ₅ N	172
XII	OH	H	H	α-OH	Y	4,07	6,10					4,67	3,77	3,48 (6,8)				5,84 (11,3)	1,12 (6,9)	1,31	2,02	3,60 (8,8)	3,96	CDCl ₃	172

() = Valores de J em Hz

X: OCOCH₂C(CH₃)₂ OH

Y: OCOCH=C(CH₃)₂

Z: OCOCH(CH₃) (OH)CH₂CH₃

Z₃: OCOCH₂CH(CH₃)₂

Z₄: OCOCH(CH₃)=CHCH₃

Z₂: OCOCH(CH₃)CH₂CH₃

Z₁: OCOCH(CH₃) (OAc)CH₂CH₃

Tabela 29. Continuação

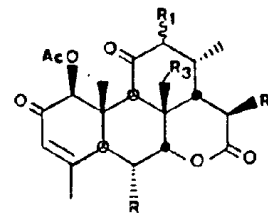
ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	H ₃	R ₄	H-1	H-3	H-5	H-6ax	H-6eq	H-7	H-9	H-12	H-13	H-14	H-15	H-18	H-19	H-29	H-30a	H-30b	SO ₂ - VENTE	REF.
XIII	OH	H	Me	α-OH	H	3,63	6,03				4,45	2,67	3,50 (3,5)				1,03 (7)	1,25	1,95	3,64 (9)	3,96	CCl ₃	27
XIV	OH	H	Me	α-O	H	3,62	6,07				4,62		-				1,07 (7)	1,35	1,95	3,99 (9)	4,29	CCl ₃	27
XV	OH	H	Me	β-OH	H	3,65	6,03				4,48	2,68					1,30 (4,5)	1,28	1,97	3,65 (8,5)	4,00	CCl ₃	27
LXX	OM	H	H	α-OH	Z ₁	4,09	6,15				4,64	2,75	3,55 (3)			5,59 (11)	1,12 (6)	1,20	2,01	3,66 (8)	3,96	CCl ₃	102
CXIII	OH	Z ₄	H	α-OH	H	4,12	6,17	3,38 (11)	5,58 (2,7;11)	-	4,49 (2,7)	2,77	3,56 (4,5)				1,04 (6)	1,28	2,03	3,74 (9)	4,17	CCl ₃	121
						4,15	6,11		5,58 (11,2,7)	-	4,52 (2,7)	2,82	3,60 (4,2)				1,04 (4,2)	1,38	2,02	3,76 (9,1)	4,17	CCl ₃ + 138 C ₅ D ₅ N 5*	
CVIII	OH	H	H	α-OH	O-GH	4,87	6,08	3,20 (12)	1,97 (2,12)	2,15 (2,12)	4,28	3,23	4,03	2,65 (9,3)	2,67 (9)	5,65 (9)	1,67 (7)	1,55	1,72	3,80 (9)	4,10	C ₅ D ₅ N	190
CIX	OH	H	H	α-OH	Z ₁	4,06 (2)	6,14 (12,2)	3,09 (12,2)	2,05	2,14	4,76	2,65	3,59 (4)	2,40 (11,3)	1,90 (11)	5,17 (11)	1,17 (7)	1,21	2,02 (2)	3,70 (9)	3,96	CCl ₃	197
CX	OH	Y	H	α-OH	H	4,16	6,14		5,49 (2,12)	-	4,54 (2)	2,74	3,56 (4)				1,03 (7)	1,29	2,08	3,66 (8)	4,16	CCl ₃	122
CXI	OH	OH	H	α-OH	H	4,09	5,94				4,38 (2)						0,87 (6)	1,14	2,22	3,57 (8)	3,92	UNSO	122
CXII	OAc	Y	H	α-OH	H	5,39	6,05		5,49 (2,12)	5,49	4,50 (2)	2,56	2,56 (4)				1,03 (7)	1,45	2,02	3,74 (8)	4,16	CCl ₃	122

[] = valores de J em Hz

α-GH: α-Glucose H: $\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ Y: $\text{COOCH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ Z₁: $\text{COOCH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ Z₂: $\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ Z₃: $\text{COOCH}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$

Z₄: $\text{COOC}(\text{CH}_3)(\text{OAc})\text{CH}_2\text{CH}_3$ Z: $\text{COOC}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$

Tabela 29a: Dados de RMN¹H dos derivados acetilados dos quassinóides de esqueleto-padrão I



ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	R ₃	H-1	H-3	H-7	H-9	H-12	H-15	H-18	H-19	H-29	H-30a	H-30b	SOLVENTE	REF.
XLV	H	α-OAc	X	OAc	5,13	6,05	4,75		5,00 (6,8)	6,15 (10)	1,11 (7)	1,42	1,96	3,85 (11,8)	4,64	CDCl ₃	172
XLVI	H	α-OAc	OAc	OAc	5,18	6,06	4,78 (2,5)	3,47	5,02 (2)	6,15 (10)	1,09 (6)	1,43	1,98	3,88 (12)	4,68	CDCl ₃	36 44
XLVII	H	α-OAc	Y	OAc	5,16	6,03	4,86		4,88 (7,5)	6,03 (11)	1,09 (7,8)	1,42	1,97	3,87 (12,9)	4,65	CDCl ₃	172
XLVIII	H	α-OAc	Z	OAc	5,18	6,07	4,93 (3)	3,44	5,00 (2)	6,00 (10)	1,12	1,43	1,93	3,87 (13)	4,72	CDCl ₃	44
XLIX	H	α-OAc	Z ₁	OAc	5,17	6,06	5,01 (2,5)	3,35	5,02	5,47 (8,5)	1,22	1,43	1,93	3,92 (13)	4,67	CDCl ₃	44
L	H	α-OAc	H	OAc	5,19	6,07	4,62 (2,5)	3,44	5,00 (3)		1,02 (7)	1,45	1,97	3,91 (12)	4,63	CDCl ₃	44
LI	H	α-OAc	H	H	5,20	6,02	4,43	3,25	4,92 (2,5)		1,03 (6)	1,42	1,97	1,18	-	CDCl ₃	36
LII	H	β-OAc	H	OAc	5,23	6,05	4,60	3,43	4,62		1,03 (5)	1,32	1,98	3,95 (8)	4,23	CDCl ₃	27
CVII	Z ₄	α-OAc	H	OAc	5,20	6,03	4,80 (2,7)	3,41	4,97 (2)		1,03 (6)	1,25	2,00	4,03 (15)	4,72	CDCl ₃	121

() = valores de J em Hz

X: $\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{OH})_2\text{CH}_3$

Y: $\text{OOCCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

Z: $\text{OOC}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$

Z₁: $\text{OOC}(\text{CH}_3)(\text{OAc})\text{CH}_2\text{CH}_3$

Z₄: $\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$

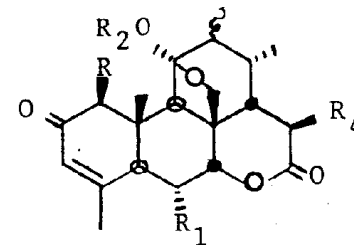


Tabela 30. Dados de espectrometria de massa de quassinóides de esqueleto-padrão 1

Estrutura	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Fórmula bruta	M ⁺	%	x		x'		y		y'		x-H ⁺		x'-H ⁺	
									m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%
II	OMe	H	H	-O	H	C ₂₁ H ₂₆ O ₇	390	22	-	-	-	-	165	20	135	35				
V	OMe	H	H	-OH	H	C ₂₁ H ₂₈ O ₇	392	100			278	45	165	25	135	6	263	14		
VI	OMe	H	H	-OH	Z	C ₂₆ H ₃₆ O ₁₀	508	96	262	76	278	8	165	60	135	40				
VIII	OH	H	H	-OH	Z ₃	C ₂₅ H ₃₄ O ₉	478						151							
IX	OH	H	H	-OH	Z	C ₂₅ H ₃₄ O ₁₀	494	49					151	66	135	25	247	51	263	
X	OH	Z ₄	H	-OH	OAc	C ₂₇ H ₃₄ O ₁₁	534						151	31	135	24	345	37		
XI	OH	H	H	-OH	X	C ₂₅ H ₃₄ O ₁₀	494						151				247	30		
XII	OH	H	H	-OH	Y	C ₂₅ H ₃₂ O ₉	476										247			
XIII	OH	H	Me	-O	H	C ₂₁ H ₂₈ O ₇	392	44	262	23	278	100	-	-	-	-				
LXX	OH	H	H	-OH	Z ₂	C ₂₅ H ₃₄ O ₉	478	51			264	5	151				247	39		
CVIII	OH	H	H	-OH	O-Gli	C ₂₆ H ₃₆ O ₁₃	556						151		135					
CIX	OH	H	H	-OH	Z ₁	C ₂₇ H ₃₆ O ₁₁	536	3					151	31						
CX	OH	Y	H	-OH	H	C ₂₅ H ₃₂ O ₉	476										345			
CXIII	OH	Z ₄	H	-OH	H	C ₂₅ H ₃₂ O ₉	476	40					151	9	135	4	345	22		

cont. Tabela 30

Estrutura	x-R ₁		x-HR ₁ -H ⁺		M ⁺ -C ₂ H ₂ -MeOH		M ⁺ -C ₇ H ₁₀ O ₃		M ⁺ -C ₅ H ₈ O ₂		M ⁺ -C ₅ H ₁₀ O ₃		M ⁺ -C ₅ H ₉ O ₂		M ⁺ -C ₅ H ₇ O ₂		C ₅ H ₉ O ⁺		C ₅ H ₇ O ⁺		C ₄ H ₉ ⁺		C ₄ H ₇ ⁺		Ref.		
	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%			
II																										45	
V																											49
VI																											49
VIII							394		376					85							57						126
IX																											49
X			245		99																83	100			55	83	128
XI							394		376		377										83				55		172
XII																											172
XIII																											49
LXX							394				377		85										57				49, 197
CVIII							394																				190
CIX						478	56	394	8				85	49	83						20						197
CX																					83				55		122
CXIII	247	30	245	22				376	12												83	100		55	90		121

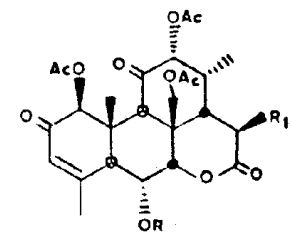
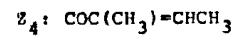
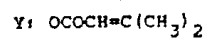
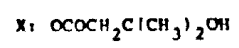


Tabela 30a. Dados de espectrometria de massa dos derivados acetilados dos quassinóides de esqueleto-padrão 1

ESTRUTURA	R	R ₁	FÓRMULA BRUTA	M ⁺ %	M ⁺ -CH ₂ CO m/z %	M ⁺ -2(CH ₂ CO) m/z %	M ⁺ -CH ₂ CO- -AcOH m/z %	M ⁺ -ROH m/z %	M ⁺ -ROH-CH ₂ CO m/z %	M ⁺ -ROH-AcOH m/z %	M ⁺ -ROH-AcOH- -CH ₂ CO m/z %	M ⁺ -ROH- -2(AcOH)-CH ₂ CO m/z %	M ⁺ -ROH-AcOH- -CH ₂ CO-CH ₂ COAc m/z %	M ⁺ -ROH-AcOH- -CH ₂ CO-CH ₂ COAc- -CO-H ₂ O m/z %	R ⁺ m/z %	R ⁺ -CO m/z %	REF.									
XLV	H	X	C ₃₁ H ₄₀ O ₁₃	620	578		518										172									
XLVIT	H	Y	C ₃₁ H ₃₈ O ₁₂	602	560	100	518										172									
CVII	Z ₄	H	C ₃₁ H ₃₈ O ₁₂	602	560	1		502	2	460	5	442	5	400	3	340	2	327	5	281	4	83	100	55	33	121



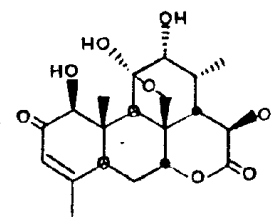


Tabela 31: Dados de RMN ¹³C dos quassinóides de esqueleto-padrão 1

ESTRUTURA	R	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-18	C-19	C-29	C-30	SOLVENTE	REF.
IX	Z	82,6	196,8	124,8	162,5	43,9	24,7	77,4*	46,8	41,1	44,5	108,9	78,4	31,4	44,5	69,8	166,8	14,8	9,9	22,1	70,0	DMSO	105
CVII	GI1	84,6	194,7	126,1	162,6	45,8	26,5	75,7	47,7	42,3	45,5	110,7	78,5	32,8	49,5	80,3	170,8	15,6	10,7	22,4	71,4	C ₅ D ₅ N	130
CIX	Z ₁	83,0	196,0	124,1	167,0	44,3*	25,3	77,2	47,5	41,7	45,4	108,6	79,5	31,3	44,3*	70,9	165,1	14,1	10,1	23,0	71,9	CCl ₃	197

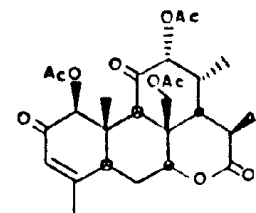
* = valores que podem estar trocados

Z: COC(CH₃)(OH)CH₂CH₃

GI1: Glicose

Z₁: COC(CH₃)(OAc)CH₂CH₃

Tabela 31a: Dados de RMN¹³C dos derivados acetilados dos quassinóides de esqueleto-padrão 1



ESTRUTURA	R	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-18	C-19	C-29	C-30	SOLVENTE	REF.
MLIX	Z ₁	83,2	191,2	124,7	162,3	39,2	24,1	76,5	46,7	46,4	43,7	204,6	81,8	30,4	34,1	70,1	170,5	14,6	11,5	21,8	60,5	DMSO	105
L	H	83,2	191,0	124,7	162,3	40,8	24,5	76,9	43,4	46,4	43,4	204,8	81,3	33,6	34,8	27,8	170,0	12,8	11,0	21,9	60,9	DMSO	105
														(27,8)	(34,8)								

() = Entre parênteses estão descritos os deslocamentos químicos (correções) atribuídos com base na análise de dados disponíveis na literatura

Z₁: COOC(OAc)(CH₃)CH₂CH₃

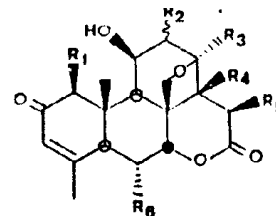


Tabela 32. Dados de RMN¹H de quassinóides de esqueleto-padrão 2^a

ESTRUTURA	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	H-1	H-3	H-5	H-6ax	H-6eq	H-7	H-9	H-11	H-12	H-14	H-15	H-18	H-19	H-29	H-30a	H-30b	SOL- VENTE	REF.	
XVI	OAc	α-OAc	COOMe	H	OAc	H		5,95									5,15 (15)	-	1,14	1,88				CDCl ₃	101
XVII	OH	β-OH	Me	H	Z ₂	H	4,18	6,10				4,80	3,80 (2,61)	2,61 (3,80)	3,74		6,20 (13,5)	1,43	1,18	1,95	3,59	4,05		CDCl ₃	81
XVIII	OH	α-OH	COOMe	H	OAc	H	4,07	5,92									6,48 (13)	-	1,26	1,70				C ₅ D ₅ N	101
							4,26	6,11	2,91 (13)	1,86 (15; 13;3)	2,41	4,75	2,38 (5)	4,75	4,12	3,03 (13)	6,30 (13)	-	1,20	1,95	3,75 (8;1)	4,81 (8)		CDCl ₃	153
XIX	OH	α-OH	Me	OH OH	H	H	5,26 (4,20)	6,09	2,90 (13)	1,78 (13; 14)	2,40 (2; 14)	5,18 (2)	2,33 (5;2)	4,58 (1,5)	3,81 (1)	-	4,20 (5,26)	1,19 (1,44)	1,44 (1,19)	1,95	3,87 (8;2)	4,55 (8)		CDCl ₃	125
XX	OAc	α-OAc	Me	OH	OAc	H	5,41	6,08				5,21 (2)			4,87 (1)	-	6,13	1,31 (1,40)	1,40 (1,31)	1,95	3,96 (8;2)	4,64 (8)		CDCl ₃	125
							5,40	6,05				5,16				-	6,12	1,30 (1,40)	1,40 (1,30)	1,95	3,93 (8)	4,62 (8)		CDCl ₃	52
CXVI	OAc	α-OAc	COOMe	H	Z ₃	H	5,45	6,10				4,76		4,86	5,28		6,12 (14)	-	1,41	1,97	3,76 (7)	4,13 (7)		CDCl ₃	104
CXVII	OH	α-OH	Me	OH H	H	H						4,95						1,15	1,04	1,90				CDCl ₃	115
CXVIII	OH	α-OH	Me	H	Z ₁	H	4,17	6,11				4,65 (3)		4,70	3,82	2,34 (14;2)	6,48 (14)	1,55	1,20	1,95	3,57 (8)	4,69 (8)		CDCl ₃	107
CXXII	OH	α-OH	COOMe	H	Z ₃	H	4,75	6,10				4,76		4,81	4,30		6,31	-	1,20	1,97	3,75	4,26		CDCl ₃	104
XXXII	H	β-OAc	Me	H	OAc	OAc	2,53	6,30	2,35	-	5,60	4,70	2,78	5,30	5,60	4,95	5,60	1,53	1,43	1,78	4,08	4,08		CDCl ₃	46
LI	OH	β-OH	Me	OH OH	H	H	4,18	6,09	2,91 (12)	1,76 (2;3;12)	2,44 (2;12)	5,31	2,60 (5)	4,80 (5)	4,09		6,79	1,34	1,63	1,84	4,06	4,67		CDCl ₃ ¹⁰⁰ C ₅ D ₅ N	180

() = valores de J em Hz

^a Entre chaves () estão descritos os deslocamentos químicos (correções) atribuídos com base na análise de dados disponíveis na literatura

Z₁: OCOC(CH₃)(OAc)CH₂CH₃

Z₂: OCOC(CH₃)CH₂CH₃

Z₃: OCOCCH₂CH(CH₃)₂

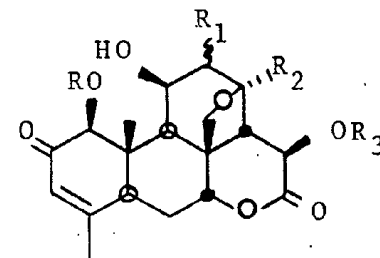


Tabela 33. Dados de espectrometria de massa de quassinóides de esqueleto-padrão 2

Estrutura	R	R ₁	R ₂	R ₃	Fórmula bruta	M ⁺	M ⁺ -H ₂ O	M ⁺ -R ₂	M ⁺ -R ₃	M ⁺ -R ₃ OH	M ⁺ -H ₂ O- -R ₃ OH	M ⁺ -2(H ₂ O)- -R ₃ OH	M ⁺ -H ₂ O- -H ₃ OH-CO
XVI	Ac	-OAc	COOMe	Ac	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₃	564			522	504			
XVII	H	-OH	Me	Z ₂	C ₂₅ H ₃₄ O ₉	478			394	376			
XVIII	H	-OH	COOMe	Ac	C ₂₃ H ₂₈ O ₁₁	480	462		438	420	402		
CXVIII	H	-OH	Me	Z ₁	C ₂₇ H ₃₆ O ₁₁	536	518				358	340	330
CXXII	H	-OH	COOMe	Z ₃	C ₂₆ H ₃₄ O ₁₁	522	504	463	438	420			

Z₁: COC(CH₃)(OAc)CH₂CH₃

Z₂: COCH(CH₃)CH₂CH₃

Z₃: COCH₂CH(CH₃)₂

cont. Tabela 33

Estrutura	M ⁺ -H ₂ O-R ₃ OH- -2(CO)	M ⁺ -H ₂ O-R ₃ OH- -2(CO)-MeOH	M ⁺ -H ₂ O-R ₃ OH-2 (CO)-MeOH-δH	M ⁺ -H ₂ O-R ₃ OH- -CO-CHO	M ⁺ -H ₂ O-R ₃ OH- -CO-CHO-136	M ⁺ -372	y	y'	C ₅ H ₃ O ₂ ⁺	R ₃ ⁺	Ref.
XVI								135	95	43	101
XVII										85	81
XVIII	348	314	297				151	135	95		101
CXVIII				301	165		151				107
CXXII						150				85	104

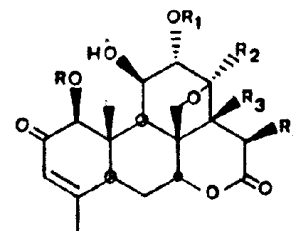


Tabela 34: Dados de RMN¹³C dos quassinóides de esqueleto-padrão 2

ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-18	C-19	C-29	C-30	SOL - VENIE	REF
XVIII	H	H	COOMe	H	OAc	81,3	197,6	124,5	162,6	43,4	28,2	81,7	45,8	42,4	47,7	74,3	75,1	81,7	52,3	67,8	167,6	169,5	11,3	22,4	73,0	CDCl ₃	153
XIX	H	H	Me	OH	OH	73,0	166,5	107,1	138,6	41,8	29,6	63,1	46,9	42,9	46,1	70,8	71,7	72,6	74,4	66,9	146,9	22,6	16,7	25,6	62,7	DMSO	125
CXVI	Ac	Ac	COOMe	H	Z ₃	83,1	190,5	126,1	160,0	42,1	27,8	82,7	45,8	42,8	45,3	70,9	74,6	80,1	51,3	66,0	166,4	170,2	11,9	22,4	73,7	CDCl ₃	104
COXII	H	H	COOMe	H	Z ₃	81,3	197,2	124,3	163,1	42,6	28,5	82,7	45,7	42,6	47,6	72,7	75,7	80,7	51,3	66,5	167,0	171,2	11,5	22,4	73,3	CDCl ₃	104

Z₃: OCOCH₂CH(CH₃)₂

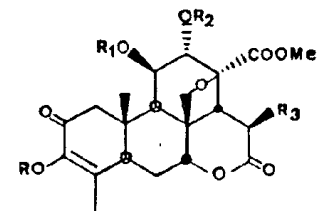


Tabela 35: Dados de RMN¹H de quassinóides de esqueleto-padrão 3

ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	R ₃	H-1a	H-1b	H-7	H-11	H-12	H-14	H-15	H-19	H-29	H-30a	H-30b	SOLVENTE	REF.
XXI	Ac	Ac	Ac	Y			4,85 (2,5)	5,21 (2)	5,35 (2)		6,08 (13)	1,31	1,80 (1,5)	3,83 (2;8)	4,77 (8)	CCl ₃	125
XXII	Ac	Ac	Ac	Z ₅			4,82	5,23	5,28		6,10 (11)	1,28	1,82	3,83 (8,5)	4,73 (8,5)	CCl ₃	140
XXIII	Ac	Ac	Ac	Z ₆			4,86 (4,5)	5,22 (4,5)	5,23		6,22 (11)	1,31	1,81	3,85 (7,5)	4,75 (7,5)	CCl ₃	130
XXIV	Gl1	H	H	Y							6,09 (13)	1,42	2,01			CD ₃ OD	125
XXV	Ac	H	Ac	Z ₆			4,84	4,12	5,30		6,06 (10)	1,50	1,80	3,81 (8)	4,76 (8)	CCl ₃	140
XXVI	H	H	H	Y	2,40 (16)	2,90 (16)	4,80	4,25 (5)	4,22 (1)	3,12 (1;13)	6,26 (13)	1,39	1,84 (2)	3,80 (8)	4,76 (8)	CCl ₃	125
XXVII	H	H	H	OAc							6,74 (13)	1,56	1,90			C ₅ D ₅ N	101
XXVIII	H	H	H	Z ₆			4,83	4,28	4,24 (5)		6,20 (13)	1,40	1,85	3,82 (8)	4,75 (8)	CCl ₃	140
XXIX	H	H	H	Z ₇							6,86 (13)	1,58	1,90			C ₅ D ₅ N	101
XXX	H	H	H	Z ₅			4,78	4,24 (4)	4,21		6,22 (10)	1,38	1,85	3,78 (8)	4,72 (8)	CCl ₃	140
XXXI	H	H	H	OAc							6,42 (13)	1,37	1,80			CCl ₃	101

() = valores de J em Hz

Z₅: OOCCH=C(CH₃)C(CH₃)₂OH

Z₆: OOCCH=C(CH₃)C(CH₃)₂OAc

Z₇: OOCCH₂CH(CH₃)CH(CH₃)₂

Y: OOCCH=C(CH₃)₂

Gl1: Glicose

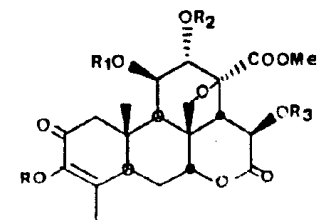


Tabela 36: Dados de espectrometria de massa de quassinóides de esqueleto-padrão 3

ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	R ₃	FÓRMULA BRUTA	M ⁺	M ⁺ -H ₂ O	M ⁺ -R ₃	M ⁺ -R ₃ -H ₂ O M ⁺ -R ₃ OH	M ⁺ -R ₃ OH-1/2H ₂ O	M ⁺ -R ₃ -H ₂ O-CO M ⁺ -R ₃ OH-CO	M ⁺ -H ₂ O-R ₃ OH- -2(CO)-MeOH-OH	y	R ₃ ⁺	R ₃ ⁺ -CO	REF.
XXVI	H	H	H	Y	C ₂₆ H ₃₂ O ₁₁	520	502	438	420	402	392	297		83	55	53
XXVII	H	H	H	Ac	C ₂₃ H ₂₈ O ₁₁	480	462	438	420	402		297	151	43		105
XXIX	H	H	H	Z ₇	C ₂₈ H ₃₈ O ₁₁	550	534	438	420	402	392	297	151			101
XXXI	H	H	H	CO-φ	C ₂₈ H ₃₀ O ₁₁	542			420	402		297	151	105	77	68 101

Y: COCH = C(CH₃)₂

Z₇: COCH₂CH(CH₃)CH(CH₃)₂

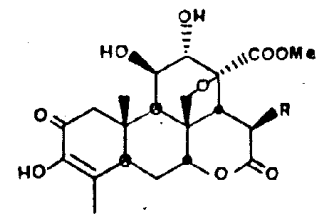


Tabela 37: Dados de RMN¹³C de quassinóide de esqueleto-padrão 3

ESTRUTURA	R	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-18	C-19	C-29	C-30	SOLVENTE	REF.
XXVI	Y	42,4	192,9	145,9	128,3	42,0	29,5	83,5	46,0	42,0	41,3	73,0	75,8	82,7	52,3	68,2	168,2	171,2	15,7	13,4	73,6	C ₅ D ₅ N	165
XXVII	OAc	48,7	192,9	144,1	128,3	39,9	28,7	82,8	44,7	40,4	40,9	71,4	74,7	81,4	48,7	67,3	167,0	169,9	15,0	13,3	72,3	DMSO	105
XXX	Z ₅	47,8	193,0	144,3	129,4	42,1	29,1	83,2	45,5	41,6	41,1	71,2	75,4	81,6	49,7	66,7	168,0	168,0	15,2	13,1	73,6	CDCl ₃	105
LXV	OH	42,4	193,0	145,7	128,5	42,4	29,6	83,1	45,7	42,2	41,3	72,8	76,8	82,6	52,3	66,1	172,7	173,5	15,6	13,4	74,1	C ₅ D ₅ N	165

Y: OCOCH = C(CH₃)₂

Z₅: OCOCH = C(CH₃)C(CH₃)₂OH

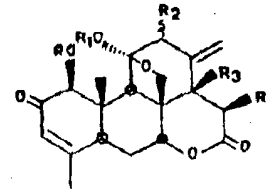


Tabela 39. Dados de RMN¹H de quassinóides de esqueleto-padrão 4

ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	H-1, H-3	H-5	H-6a	H-6b	H-7	H-9	H-12	H-14	H-15a	H-15b	H-18a	H-18b	H-19	H-29	H-30a	H-30b	SOL- VENTE	REF.	
XXXIII	Me	H	α-OH	H	Z ₂	3,73	6,06			4,60	2,94	4,06		5,72 (12)	-	5,20	5,38	1,27	1,98	3,55 (8)	3,93	CDCl ₃	101	
XXXIV	Me	H	α-OH	H	H	3,72	6,05			4,52	2,75	4,02						1,27	1,97	3,52 (8)	3,92	CDCl ₃	45	
XXXV	Me	H	β-OAc	H	H	3,67	6,00			4,50	2,58	5,24						1,25	1,96	3,52 (8,5)	3,92	CDCl ₃	45	
XXXVI	H	H	α-OH	H	Z	4,30	6,15			4,62	3,13	4,07		5,87 (12)	-	5,21	5,21	1,20	2,04	3,73 (9)	3,73	CDCl ₃	120	
XXXVII	H	H	α-OH	H	H	4,55	6,10	3,07	2,36	1,80	4,66	3,54	4,47	3,61	3,07	2,80	5,19	5,27	1,53	1,77	3,39	3,39	C ₅ D ₅ N	22
						4,54	6,13	3,07 (13)	2,22 (14)	2,05 (14;13)	4,64	3,53	4,46	2,83 (5;13)	3,69 (18;13)	2,90 (18;5)	5,19	5,28	1,52	1,78	3,66 (8)	4,11	C ₅ D ₅ N+ 2% CDCl ₃	180
XXXVIII	H	Me	β-OH	H	H	4,33	5,93			4,60	2,75	4,13						1,05	1,92	3,43 (8,5)	3,97	CD ₃ SOCD ₃	45	
						3,72	6,05			4,52	2,75	4,02				5,27	5,35	1,27	1,97	3,52 (8)	3,92	CDCl ₃	27	
XXXIX	H	Me	β-OAc	H	H	4,02	6,03			4,53	2,81	5,37						2,37	1,94	3,61 (8,5)	4,03	CDCl ₃	45	
XL	H	Et	β-OH	H	H	3,80	6,03			4,50	2,73	4,03				5,25	5,33	1,27	1,97	3,52 (8)	3,90	CDCl ₃	27	
LXXI	H	H	α-OH	H	Z ₂	4,24	6,05			4,75	3,57	4,52		6,33 (12)	-	5,16 (2)	5,30 (2)	1,50	1,74	3,68 (8)	4,08	C ₅ D ₅ N	101	
LXXII	H	H	α-OH	OH	OH	4,49	6,16			5,23	3,16			3,60	-	3,83	8,07	1,62	1,81	4,02 (8)	4,50	C ₅ D ₅ N	180	

() = valores de J em Hz

Z₁: OCOC(CH₃)(OH)CH₂CH₃

Z₂: OCOCH(CH₃)CH₂CH₃

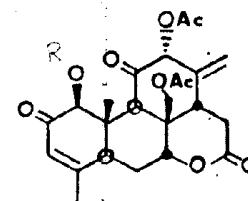


Tabela 39a. Dados de RMN¹H de derivados acetilados de quassinóides de esqueleto-padrão 4

ESTRUTURA	R	H-1	H-3	H-7	H-9	H-12	H-18	H-19	H-29	H-30a	H-30b	SOL- VENTE	REF.
LVII	Ac	5,23	6,07	4,65	3,45	5,45	5,37	1,42	1,98	3,80 (12)	4,48	CDCl ₃	27
LVIII	Me	3,42	5,92	4,62	3,37	5,35		1,32	1,92	3,71 (12,5)	4,48	CDCl ₃	45

() = valores de J em Hz

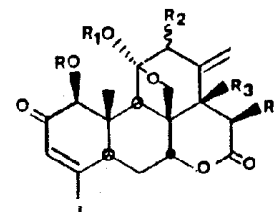


Tabela 40. Dados de espectrometria de massa de quassinóides de esqueleto-padrão 4

ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	FÓRMULA BRUTA	M ⁺ ·	x	y	x-1	x'	y'	M ⁺ -H ₂ O	M ⁺ -HCO	M ⁺ -CO ₂	M ⁺ -C ₅ H ₈ O	M ⁺ -CO ₂ -C ₄ H ₈	M ⁺ -CO ₂ -C ₅ H ₁₀ O ₂	[C ₅ H ₉ O ₂] ⁺	[C ₅ H ₉ O] ⁺	[C ₅ H ₇ O] ⁺	[C ₄ H ₉ O] ⁺	[C ₄ H ₉] ⁺	REF.			
XCCIII	Me	H	α-OH	H	Z ₂	C ₂₆ H ₃₄ O ₉	490			261		165							390		85				101		
XCCIV	Me	H	β-OH	H	H	C ₂₁ H ₂₆ O ₇	390	100	262	82		278	22	165	95											49	
XCCV	Me	H	β-OAc	H	H	C ₂₃ H ₂₈ O ₈	432	95	262	43		278	20	165	100											49	
XCCVI	H	H	α-OH	H	Z	C ₂₅ H ₃₂ O ₁₀	492			247											101		83	73		120	
XCCVII	H	H	β-OH	H	H	C ₂₀ H ₂₄ O ₇	376	100	248	58		264	14	151	92											49	
XCCVIII	H	Me	β-OH	H	H	C ₂₁ H ₂₆ O ₇	390	23	262	100		278	30	151	8											49	
LCCI	H	H	α-OH	H	Z ₂	C ₂₅ H ₃₂ O ₉	476			247		151			458	447	432	392				330		85		57	101
LCCII	H	H	β-OH	OH	OH	C ₂₀ H ₂₆ O ₁₀	408		248			151		135	390											150	

1: OCOO(CH₃)(OH)CH₂CH₃

2: OCOOCH(CH₃)CH₂CH₃

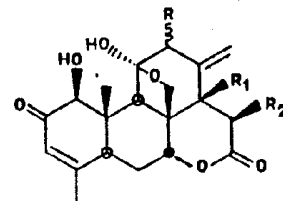


Tabela 41. Dados de RMN¹³C de quassinóides de esqueleto-padrão 4

ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-18	C-19	C-29	C-30	SOL- VENTE	REF.
XXXVI	α-OH	H	Z	83,18	196,8	125,4	162,3	45,0	25,3	78,4	47,1	41,8	45,1	109,1	79,4	141,1	51,4	69,3	166,6	121,7	9,8	26,7	71,6	COCl ₂ + C ₆ H ₅ N	120
XXXVII	β-OH	H	H	82,5	197,2	125,0	162,5	43,3	25,1	77,7	44,5	46,1	44,5	108,9	79,1	146,6	41,1	34,3	169,1	119,7	9,5	22,2	71,2	DMSO	105
LXXXI	β-OH	OH	OH	82,5	197,1	124,9	162,7	40,7	24,7	70,6	51,3	46,2	44,8	107,8	79,2	146,0	78,0	74,8	172,4	118,9	9,7	22,4	66,2	DMSO	150

Z: OCOC(CH₃)(OH)CH₂CH₃

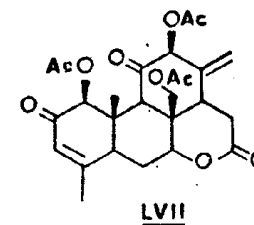


Tabela 41a, Dados de RMN¹³C do derivado acetilado do quassinólido XXXVII de esqueleto-padrão 4

ESTRUTURA	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-18	C-19	C-29	C-30	SOL- VENIE	REF.
LVII	83,3	191,3	125,1	162,6	40,8	24,0	78,4	41,3	49,7	43,6	201,8	75,0	140,7	39,5	30,5	170,1	115,5	10,4	21,7	63,9	DMSO	105

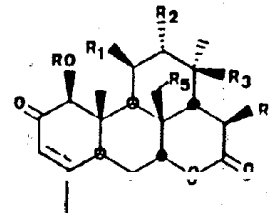


Tabela 42. Dados de RMN¹H de quassinóides de esqueleto-padrão 5

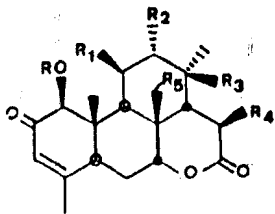
ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	H-1	H-3	H-5	H-6a	H-6b	H-7	H-9	H-11	H-12	H-13	H-14	H-15a	H-15b	H-18	H-19	H-29	H-30a	H-30b	SOL-VENTE	REF.
XLI	H	OH	OH	OH	OH	H	4,07	6,04	3,05 (13)			5,28	2,28 (5,7)	4,61	4,13 (6,8)			4,96		1,61	1,26	1,86	1,40		CDCl ₃ + 20% C ₅ D ₅ N	139
XLII	Ac	OH	OAc	OAc	OH	H	5,32	6,02	3,25 (13)			4,87		4,38	4,96 (5)			4,56 (2)		1,73	1,41	1,94	1,33		CDCl ₃ + 20% C ₅ D ₅ N	139
XLIII	Ac	OH	OAc	H	H	H	5,25	6,02				4,15		4,33	4,80					0,95 (7)	1,53	1,95	1,32		CDCl ₃	36
XLIV	Ac	OAc	OAc	OH	OAc	H	5,33	6,04	3,22 (12,5)			4,69		5,31	5,01 (4)			5,37 (6,4)		1,72	1,25	1,97	1,21		CDCl ₃	139
CXIX	H	OH	OH	H	H	OH	4,18	6,15	3,16	2,22 (15,3,5; 3,5)	2,27 (15,2,5; 12,5)	5,34 (3,5,2,5)	2,85 (2,5)	5,87	4,14	2,93	3,16	4,33 (19)	2,97 (19,7)	1,23	1,53	1,76	4,36 (12)	5,55 (12)	C ₅ D ₅ N	192

() = valores de J em Hz

Tabela 4). Dados de espectrometria de massa dos quassinóides de esqueleto-padrão 5

ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	FÓRMULA BRUTA	M ⁺	M ⁺ -H ₂ O		M ⁺ -H ₂ O- -CH ₃		M ⁺ -2(H ₂ O)		M ⁺ -H ₂ O- 2(CH ₂ CO)		M ⁺ -H ₂ O- 3(CH ₂ CO)		M ⁺ - -CH ₃	
								m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z		
XL I	H	OH	OH	OH	OH	H	C ₂₀ H ₂₈ O ₈	396	378	51	363	31	360	3,4						
XL II	Ac	OH	OAc	OAc	OH	H	C ₂₄ H ₃₂ O ₁₀	480	462	1,1	447			378		318			405	
XL III	Ac	OH	OAc	H	H	H	C ₂₄ H ₃₂ O ₈	448												
XL IV	Ac	OAc	OAc	OH	OAc	H	C ₂₈ H ₃₆ O ₁₂	564												
CL IX	H	OH	OH	H	H	OH	C ₂₀ H ₂₈ O ₇	380	360	100	347	27								

...Continuação



$\frac{H_2O-CH_3}{CH_2CO}$	$M^+ - H_2O - CH_3$	$-2(CH_2CO)$	$M^+ - AcOH$	$M^+ - 2(AcOH)$	$M^+ - CH_2CO$	$M^+ - AcOH - CH_2CO$	$M^+ - AcOH - 2(CH_2CO)$	$M^+ - AcOH - 2(CH_2CO) - CH_3$	m/z	y	m/z	y'	REF.
									151				139
7,2	363	61,5							151	6,9	135	16,1	139
			388	328									36
			504		522	462	420	405					139
									151	50			192

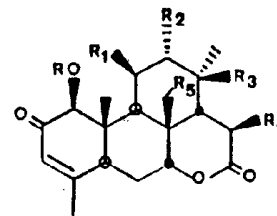


Tabela 44. Dados de RMN¹³C dos quassinóides de esqueleto-padrão 5^a

ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-18	C-19	C-29	C-30	SOL- VENTE	REF.
XLII	Ac	OH	OAc	OAc	OH	H	85,1	191,5	125,9	162,3	42,9	24,6	71,2 (79,8)	38,1	42,9	46,2	78,5 (71,2)	79,8 (78,5)	72,3	61,3	67,1	172,4	22,2	13,0	22,2	27,2	CDCl ₃ ^a 20% C ₅ D ₅ N	159
LXI	H	OH	OH	H	OH	H	82,0	199,0	124,0	165,0	42,5	25,1	75,3 (83,9)	37,3	40,3	47,9	83,9 (75,3)	72,3	26,3	54,9	65,4	172,7	16,3	11,6	22,1	24,5	DMSO	105
LXII	H	OH	OH	H	H	H	83,5	198,5	123,9	164,9	42,8	25,5	76,0 (83,7)	35,0	39,7	47,9	83,7 (76,0)	72,7	26,9	45,1	28,6	171,6	15,0	11,3	22,3	24,2	DMSO	105
CXIX	H	OH	OH	H	H	OH	85,0	199,6	124,8	165,1	41,7	26,4	79,7	42,4	36,2	48,8	77,7	74,2	27,9	43,3	29,4	172,2	15,0	12,4	22,4	61,8	C ₅ D ₅ N	192

^a - Entre parênteses () estão descritos os deslocamentos químicos (correções) atribuídos com base na análise de dados disponíveis na literatura.

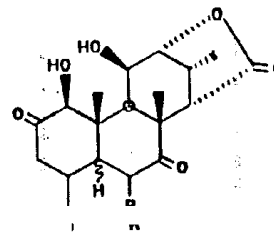


Tabela 45. Dados de RMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 6

ESTRUTURA	H	H-5	Δ	H-1	H-3	H-3α	H-3β	H-4	H-5	H-6	H-6α	H-6β	H-9	H-11	H-12	H-13	H-14	H-16	H-19	H-29	H-30	SOL-VENTE	REF.	
LIII ^{a1}	H	α	3	4,04 (3,5)	6,11 (1,3)	-	-	-	2,87 (13;3,3)	-	2,81 (3,3;14)	2,83 (13;14)	1,86 (3,6)	4,77 (3,6; 4,7)	4,37 (4,7; 1)	2,89 (7)	2,96 (1)	1,16 (7)	1,25	1,94 (1,3)	1,55	CDCl ₃	189	
LIV ^{a1}	H	β	3			-	-	-										1,03 (6)	1,36	1,48	1,20	DMSO	68 189	
LV ^{a, a1}	H	α	-	4,07 (1)		2,77 (1;13,7; 7,6)	2,51 (13,7; 7,6)	2,26 (4;7,6)	2,37 (4;3,7; 13,3)	-	2,31 (3,7;14,5)	2,98 (13,3; 14,5)	1,73 (3,6)	4,61 (3,6; 4,7)	4,34 (4,7; 1,2)	2,86 (7)	2,93 (1,2)		1,15	1,21	0,97	1,51	CDCl ₃	189
CXX	H	-	3 e 5	4,20 (1,5)	6,29 (1,2; 0,5)	-	-	-		6,24 (0,5)	-	-	2,33 (3,9)	4,89 (3,9; 4,8)	4,39 (4,8; 1,3)	2,94 (7)	3,01 (1,3)	1,19 (7)	1,45	2,16	1,53	CDCl ₃	189	
CXXI	OH	-	3 e 5	4,15 (1,2)	6,09	-	-	-					2,27 (3,8)	5,00 (3,8; 4,8)	4,39 (4,8; 1,2)	2,96 (7)	2,97 (1,2)	1,19 (7)	1,46	2,40	1,59	CDCl ₃	189	

^a p. 20

() valores de J em Hz

^{a1} = substituição realizada pela literatura

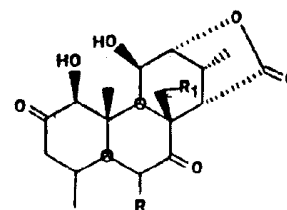


Tabela 46. Dados de RMN¹³C de quassinóides de esqueleto-padrão 6

ESTRUTURA	R	R ₁	CH ₃ -4	Δ	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-18	C-19	C-29	C-30	SOL-VENTE	REF.
LIII	H	H		3	83,1	196,7	124,1	161,6	53,1	*	204,4	*	49,5	51,3	69,9	81,3	36,4	32,6	175,4	17,1	22,2	24,0	12,5	CDCl ₃	189
					81,3	197,4	124,5	162,2	49,5	36,3	205,5	47,0	53,0	51,2	69,9	83,2	32,4	49,2	176,2	23,7	12,2	22,0	23,7	CDCl ₃	156
LV	H	H	β	-	83,0	206,8	38,8	47,4	52,7	45,5	209,3	47,8	50,2	50,9	69,9	81,5	36,0	32,3	176,3	16,6	23,1	15,1	15,5	CDCl ₃	189
LXIII	H	O-C-13		3	83,2	196,9	123,8	160,5	46,6	38,6	204,9	60,2	48,5	46,6	69,4	80,6	86,5	55,3	171,2	20,4	9,9	21,3	74,3	DMSO	105
CXXI	OH	H		3 e 5	84,0	*	126,4	*	*	*	*	45,7	52,9	48,1	68,8	81,3	45,4	31,7	16,4	22,6	24,5	16,6	CDCl ₃	189	

(?) = valores que não se coadunam com a estrutura proposta pelos autores

* Sinais pouco intensos

Tabela 47. Dados de RMN¹H de quassinóides de anel A tipo I e de esqueleto anômalo:

ESTRUTURA	H-1	H-3	H-5	H-6	H-6 α	H-6 β	H-7	H-9	H-11	H-12	H-13	H-14	H-15	H-15 α	H-15 β	H-17	H-18	H-19	H-20	H-21	H-29	H-30	H-30 α	H-30 β	SOL- VENIE	REF.
LVI	4,09	6,05		-			4,18		4,44 (5;7)		-	-	6,13	-	-	4,57 (2,2)	0,92	1,43	2,62	3,70 (6; 11,4)	1,91	1,25	-	-	CDCl ₃ ⁺ C ₅ D ₅ N 10 β	127
CXXIII	-	5,61 (1,5)	-	6,27 (1,5)				3,98	-	3,65			-			-	1,15 (7)	1,38	-	-	1,96	-	3,62 (9)	3,75 (9)	CDCl ₃ ⁺ C ₅ D ₅ N 5 β	154
CXXIV	4,23	6,09	3,22 (13)	-	2,31 (15;3; 2,5)	2,08 (15;13; 2,5)	4,81 (2,5)	2,72	-	-	2,18 (7)	2,28 (10,5;7; <1)	-	3,12 (16; 10,5)	2,70 (16; <1)	-	1,24 (7)	1,23	-	-	1,80	-	4,31 (12)	4,79 (12)	C ₅ D ₅ N	178
CXXV	-	6,50	-	-	2,40 (15,5; 10)	2,70 (15,5; 5)	5,23 (10,5; 2,5)	2,90	-	-	-	2,17 (11,3; 2,5)	-	2,97 (19,5; 11)	3,25 (19,5; 3)	-	1,31	1,09	-	-	2,02	-	4,05 (12)	4,39 (12)	C ₅ D ₅ N	178
CXXVI	-	6,35	-	-			4,63		-	-	-					-	1,03	0,99	-	-	2,08	4,07	-	-	CDCl ₃	152
	-	6,47	-	-			5,02	2,49	-	-	-					-	1,30	1,11	-	-	2,03	-	4,47 (12)	4,59 (12)	C ₅ D ₅ N	178
CXXVII	-	6,37	-	-			4,63		-	-	-					-	1,00	0,99	-	-	2,10	4,10	-	-	CDCl ₃	152
	-	6,52	-	-			5,02	2,57	-	-	-					-	1,14	1,14	-	-	1,71	-	4,42 (12)	4,51 (12)	C ₅ D ₅ N	178

() - valores de J em Hz

Tabela 48. Dados de RMN¹³C de quassinóides de anel A tipo I e de esqueletos anômalos

ESTRUTURA	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-18	C-19	C-29	C-30	SOL- VENTE	REF.
CXXIV	83,3	196,9	126,3	162,0	42,2	27,0	73,9	48,4	55,0	43,0	78,7	173,5	45,6	53,6	32,9	170,6	13,8	10,6	22,1	13,8	DMSO	178
CXXV	93,6	195,2	127,8	165,9	50,7	30,0*	72,6	45,4	36,2	55,5* ¹	209,8	68,3	55,3* ¹	51,7	30,2*	170,8	14,5	12,7	22,7	60,2	C ₅ D ₅ N	152
CXXVII	97,1	193,2	128,4	165,5	51,0	29,8	72,6	42,4	35,4	56,2	201,0	86,4	55,0	52,7	29,8	170,0	13,3	12,3	22,6	63,5	C ₅ D ₅ N	152 178

*, ¹ = sinais que podem estar trocados

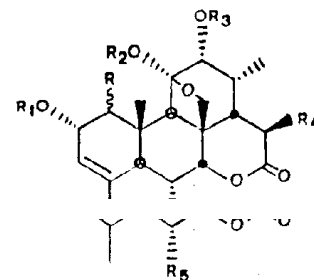


Tabela 49. Dados de RMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 7

ESTRUTURA R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	H-1	H-2	H-3	H-6eq	H-6ax	H-7	H-9	H-12	H-13	H-14	H-15	H-18	H-19	H-29	H-30a	H-30b	SOL-VENTE	REF.	
LXXXVII	β-OMe	H	H	H	OH	H	3,41	4,50	5,63		4,69	2,98	4,00				5,23	1,62	1,43	1,54	3,86	4,17	C ₅ D ₅ N	45
LXXXVIII	β-OH	H	Me	H	OH	H					4,55	3,13					5,25	1,68	1,40	1,55	3,78	4,13	CD ₃ COCD ₃	45
LXXXIX	β-OMe	Me	H	Me	OMe	H	3,15		5,60		4,43	2,32	3,15				4,05	1,14	1,23	1,71	3,93	3,93	CDCl ₃	44
LXXX	β-OH	Me	Me	Me	OAc	H			5,60		4,50	2,65					5,55	1,10	1,18	1,69	4,04	4,04	CDCl ₃	44
LXXXII	β-OH	Me	Me	Me	OMe	H			5,58		4,40	2,45					4,02	1,16	1,17	1,70	4,00	4,00	CDCl ₃	44
LXXXIII	β-OH	Me	Me	Me	OH	H			5,60		4,42	2,59					4,55	1,25	1,18	1,69	4,01	4,01	CDCl ₃	44
LXXXIV	β-OH	Me	H	Me	Z ₈	H			5,58		4,52	2,60					5,53	1,12	1,17	1,68	4,03	4,03	CDCl ₃	44
LXXXV	β-OH	H	H	H	H	H					4,55	3,07	4,00				1,10	1,68	1,62	4,02	4,02	C ₅ D ₅ N	33	
LXXXVI	β-OMe	H	H	H	H	H	3,40	4,50	5,63		4,42	2,85	3,87				1,07	1,50	1,57	3,67	4,08	C ₅ D ₅ N	45	
CIII	β-OH	H	H	H	O-Gli	H	3,93 (6,6)	4,58	5,76	2,01 (13,5)	1,88 (13,5)	4,77	2,98	4,05	2,59 (6,7)	2,65	5,59 (10)	1,65 (7)	1,56	1,66	3,79 (9)	4,20	C ₅ D ₅ N	190
CIV	β-OH	H	H	H	Z ₂	H	3,96 (8)	4,61	5,75		4,71	3,48	4,08				6,47 (12)	1,34 (7)	1,54	1,71	3,88 (9)	4,21	C ₅ D ₅ N	197
CV	β-OH	H	H	H	Z ₁	H	3,96 (8)	4,61	5,75		4,79	3,43	4,08				6,08 (12)	1,61 (7)	1,54	1,71	3,74 (9)	4,18	C ₅ D ₅ N	197
CVI	β-OH	H	H	H	H	Z ₄	4,15 (7,6)	4,61	5,86	-	5,95 (12;2,3)	4,80	3,19	4,00			1,11 (6,8)	1,86	1,89	3,86 (9)	4,47	C ₅ D ₅ N	138	
CXIV	α-OH	H	H	H	H	Y	4,13 (7,5)	4,58 (7,5)	5,85	-	5,90 (12,5;2)	4,83	3,19	3,99			1,11 (6,5)	1,71	1,90	3,88 (8,5)	4,49	C ₅ D ₅ N	173	

() = valores de J em Hz

Z₁: OCOC(CH₃)(OAc)CH₂CH₃

Z₂: OCOCH(CH₃)CH₂CH₃

Z₄: OCOC(CH₃)=CHCH₃

Z₈: OCOC(OCH₃)(CH₃)CH₂CH₃

O-Gli: O-glicose

Y: OCOCH=C(CH₃)₂

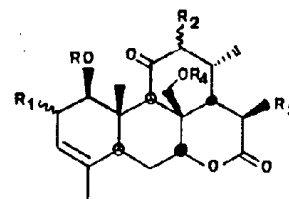


Tabela 49a. Dados de RMN¹H dos derivados de quassinóides de esqueleto-padrão 7

ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	H-1	H-2	H-3	H-7	H-9	H-12	H-15	H-18	H-19	H-29	H-30a	H-30b	SOL- VENTE	REF.
LXXXVII	Ac	β-OAc	β-OH	H	Ac	5,03	5,48	5,48	4,53	3,77	3,82		1,15	1,45	1,72	3,88	4,63	CDCl ₃	44
LXXXVIII	Ac	β-OAc	β-OH	OAc	Ac	5,04	5,48	5,48	4,93	3,83	3,85	6,33	1,22	1,46	1,72	3,83	4,73	CDCl ₃	44
LXXXIX	Ac	α-OAc	α-OAc	Z ₃	Ac	5,04	5,37	5,41	4,72	3,33	5,07	6,08	1,04	1,43	1,69	3,86	4,67	CDCl ₃	66
XC	Me	α-OMe	α-OMe	OMe	Ac	3,17		5,60	4,63	3,23		4,57	1,19	1,32	1,70	3,88	4,62	CDCl ₃	44
XCI	Ac	α-OAc	α-OAc	OAc	Ac	5,05	5,45	3,28	4,70	3,37	5,12	6,32	1,71	1,44	1,05	3,87	4,71	CDCl ₃	44
XCII	Me	α-OMe	α-OMe	OMe	Me	3,07		5,57	4,82	3,13		4,53	1,17	1,27	1,69			CDCl ₃	44
XCIII	Ac	α-OAc	α-OAc	Z	Ac			5,42		3,33		6,12	1,18	1,46	1,70			CDCl ₃	44
XCIV	Ac	α-OAc	α-OAc	Z ₁	Ac			5,40	4,93	3,22		5,48	1,17	1,47	1,71	3,87	4,67	CDCl ₃	44

Z: OCOC(CH₃)(OH)CH₂CH₃

Z₁: OCOC(CH₃)(OAc)CH₂CH₃

Z₃: OCOCH₂CH(CH₃)₂

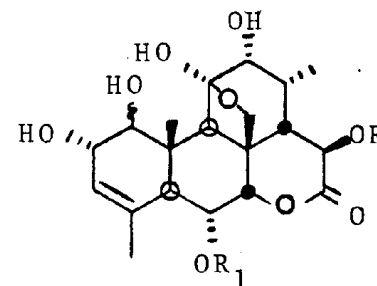


Tabela 50. Dados de espectrometria de massa de quassinóides de esqueleto-padrão 7

Estrutura	R	R ₁	OH-1	Fórmula bruta	M ⁺	%	M H ⁺	M ⁺ -H ₂ O		M ⁺ -H ₂ O-R		MH ⁺ -ROH	M ⁺ -ROH		M ⁺ -R ₁ OH		M ⁺ -ROH-H ₂ O		M ⁺ -R ₁ OH-H ₂ O		
								m/z	%	m/z	%		m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z
CIII	Gli	H	β	C ₂₆ H ₃₈ O ₁₃			559				379										
CIV	Z ₂	H	β	C ₂₅ H ₃₆ O ₉	480	2		462	30	378	27		378	27							
CV	Z ₁	H	β	C ₂₇ H ₃₈ O ₁₁	538	2		520	27			378	12			360					
CVI	H	Z ₄	β	C ₂₅ H ₃₄ O ₉	478									378							
CXIV	H	Y	α	C ₂₅ H ₃₄ O ₉	478	2		460	2						378	4			360	9	

Z₁: COC(CH₃)(OAc)CH₂CH₃

Z₂: COCH(CH₃)CH₂CH₃

Gli: glicose

Z₄: COC(CH₃)-CHCH₃

Y: COCH=C(CH₃)₂

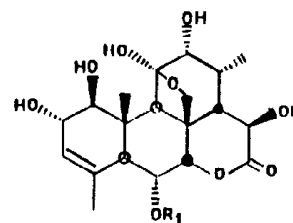
cont. Tabela 50

Estrutura	$M^{+} - R_1OH - H_2O - CH_3$		$M^{+} - R_1OH - H_2O - CH_3 - C_6H_9O_3$		x-1		$x - R_1OH - H_2$		$x - R_1OH - H$		$x' - R_1OH$		y		R^{+}		R_1^{+}		$R^{+} - GO$		$R_1^{+} - CO$	
	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%
CIII																						
CIV					249	12							151	11	85	76			57	91		
CV					249	7									143	74			115	40		
CVI																	83					55
CXIV	345	6	231	48			246	25	247	16	264	10					83	100			55	95

cont. Tabela 50

Estrutura	HR_1		HR_1-H_2		R^+-H_2		R^+-AcOH		$CH_3-C=O^+$		Ref.
	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	
CIII											190
CIV					83	100					197
CV							83	100	43	99	120
CVI											138
CXIV	84	21	82	15							154

Tabela 51. Dados de RMN¹³C dos quassinóides de esqueleto-padrão 7



ESTRUTURA	R	R ₁	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-18	C-19	C-29	C-30	SOL-VENTE	REF.
LXXXI	Z	H	82,6	71,3	125,7	133,8	40,1	24,9	77,9	46,7	40,9	44,1	109,1	78,5	31,4	44,6	69,5	167,1	14,8	10,1	20,9	70,1	DMSO	105
CV	Z ₁	H	82,6	71,8	125,7	133,9	40,3	24,7	77,7	47,1	41,0	44,0	109,6	79,1	30,3	44,7	70,4	166,7	14,4	9,9	19,9	71,8	C ₅ D ₅ N	197
CVI	H	Z ₄	82,7	71,9	127,8	133,5		67,8					109,8	78,7				166,0				69,9	C ₅ D ₅ N	136

Z: COC(CH₃)(OH)CH₂CH₃

Z₁: COC(CH₃)(OAc)CH₂CH₃

Z₄: COC(CH₃)=CHCH₃

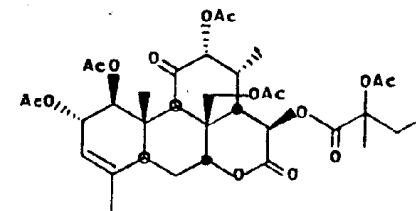


Tabela 51a. Dados de RMN¹³C de derivado acetilado de quassinóide de esqueleto-padrão 7

ESTRUTURA	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-18	C-19	C-29	C-30	SOL- VENTE	REF.
XCIV	79,1	72,9	119,3	138,2	38,6	23,5	76,7	46,6	47,7	41,9	204,5	80,7	30,0	34,1	69,8	170,4	14,5	11,2	20,4	60,9	DMSO	105

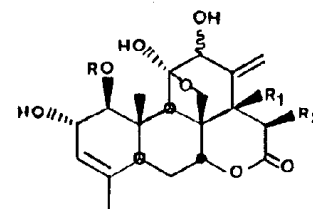


Tabela 52. Dados de EMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 8

ESTRUTURA	R	OH-12	R ₁	R ₂	H-1	H-2	H-3	H-5	H-6α	H-6β	H-7	H-9	H-12	H-14	H-15α	H-15β	H-18a	H-18b	H-19	H-29	H-30a	H-30b	SOL- VENTE	REF.
XCV	Me	α	H	Z ₂							4,55				6,20	-			1,55	1,35	3,50	4,10	C ₅ D ₅ N	163
XCVI	H	α	H	Z ₂	3,90	4,50	5,71				4,69	3,34	4,56	3,08	6,20	-	5,20	5,32	1,62	1,56	3,85	4,10	C ₅ D ₅ N	163
XCVII	H	β	OH	OH	4,05 (7)	4,60	5,80				5,17	3,53	4,78		5,48	-	5,62 (2)	6,10	1,63	1,73	4,05 (8)	4,55	C ₅ D ₅ N	163
CXV	H	α	H	H	4,02 (8)	4,62	5,79	2,67 (13)	2,07 (15; 2,5; 2,5)	1,92 (15; 13; 2,5)	4,57 (2,5)	3,30	4,59	2,80 (5,5; 13,5)	3,57 (18; 13,5)	2,90 (18; 5,5)	5,20 (2)	5,28	1,68	1,60	3,67 (8)	4,17	C ₅ D ₅ N	180

() = valores de J em Hz

Z₂: OCOCH(CH₃)CH₂CH₃

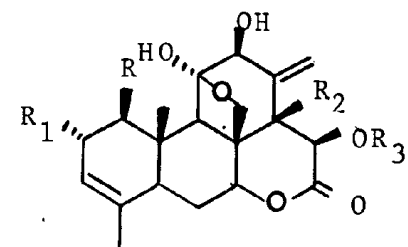


Tabela 53. Dados de espectrometria de massa dos quassinóides de esqueleto-padrão 8

Estrutura	R	R ₁	R ₂	R ₃	Fórmula bruta	M ⁺ .	%	M ⁺ -CH ₃		M ⁺ -H ₂ O		M ⁺ -H ₂ O-CH ₃		M ⁺ -H ₂ O-CO		M ⁺ -H ₂ O-CO ₂		M ⁺ -2(H ₂ O)		
								m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	
XCV	OMe	OH	H	Z ₂	C ₂₆ H ₃₅ O ₉	492														
XCVI	OH	OH	H	Z ₂	C ₂₅ H ₃₃ O ₉	478	7,7			460	22,5									
XCVII	OH	OH	OH	H	C ₂₀ H ₂₆ O ₉	410				392		377		364		348				
CXV	OH	OH	H	-	C ₂₀ H ₂₆ O ₇	378	52	363	64	360	100	245	66					342	13	

Z₂: COCH(CH₃)CH₂CH₃

cont. Tabela 53

Estrutura.	$M^{+}-(OR_3-H)-H_2O-$ $-CO-H_2O$		$M^{+}-R$		$M^{+}-OR_3$		$x + 1$	$(x + 1)-H_2O$	$(x + 1)-CH_3OH$	$(x + 1)-CH_3OH-$ $-H_2$	$x - H_2$		$x - H_2-OH$		$x-H_2-Me$		$x-H_2-Me-H_2$		
	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	m/z	m/z	m/z	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	
XCV			461		391		265	247	233	231									
XCVI	314	20			377	22						248	5,9	231	100	233	63	231	100
XCVII																			
CXV																			

cont. Tabela 53

Estrutura	$M^{+} - 2(H_2O) - CO$		$M^{+} - CH_2O$		$M^{+} - CH_2O - R_3OH$		$M^{+} - CH_2O - H_2O$		$M^{+} - R_3OH$		$M^{+} - (OR_3 - H)$		$M^{+} - (OR_3 - H) - H$		$M^{+} - (OR_3 - H) - OH$		$M^{+} - (OR_3 - H) - H_2O$		$M^{+} - (OR_3 - H) - H_2O - CO$		
	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	
XCV			462		360		444														
XCVI									376	91,4	378	20,8	377	22	361	80,4	360	73,3	332	27,2	
XCVII																					
CXV	316	100																			

cont. Tabela 53

Estrutura	x-H ₂ O		x-H ₂ O-Me		x-H ₂ O-H		y		y'		+OR ₃		R ₃ ⁺		R ₃ ⁺ - CO		Ref.
	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	
XCV							165		135				85		57		163
XCVI	232	36	217	14	231	100			135	80	101		85		57		163
XCVII																	150
CXV																	180

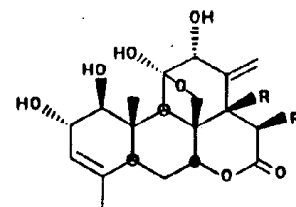


Tabela 54. Dados de RMN¹³C dos quassinóides de esqueleto-padrão ^a

ESTRUTURA	R	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-18	C-19	C-29	C-30	SOL- VENTE	REF.
XCVII	OH	82,2	71,2	125,6	133,9	39,9	24,6	70,3	51,2	46,4	41,2	107,8	79,3	146,0	77,7	75,1	172,4	119,0	9,8	21,0	66,3	DMSO	150
CXV	H	83,6	72,7	127,1	134,8	49,6 (41,9)	26,2	79,2	45,8	48,0	44,9	110,5	80,7	148,0	41,9 (49,6)	35,4	169,6	118,0	10,6	21,2	72,7	C ₅ D ₅ N	180

^aEntre parenteses () estão descritos os deslocamentos químicos (correções) atribuídos com base na análise de dados disponíveis na literatura

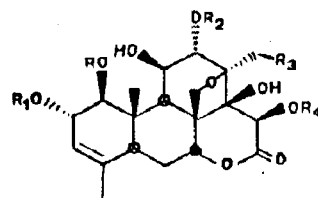
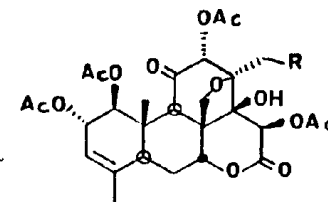


Tabela 55. Dados de RMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 9

STRUTURA	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Δ	H-1	H-2	H-3	H-7	H-11	H-12	H-15	H-18a	H-18b	H-19	H-29	H-30a	H-30b	SOL- VENTE	REF
LXXIII	Ac	Ac	Ac	H	Ac	-	5,24 (8)	5,40	5,39	5,12	3,85 (7)	4,77 (2)	6,12	1,32	-	1,46	1,71	3,95 (8)	4,68	CDCl ₃	54
LXXIV	Ac	Ac	Ac	H	Ac	-	5,22 (8)	5,39	5,39	5,12	3,83	4,76 (2)	6,13	1,29	-	1,42	1,67	3,95 (8)	4,67	CDCl ₃	125
LXXV	H	H	H	H	H	-								1,58	-	1,58	2,08			C ₅ D ₅ N	52
LXXVI	Ac	Ac	Ac	OAc	Ac	-	5,21 (8)	5,39	5,39	5,11	3,86 (6)	4,95 (2)	6,11	4,28	4,45	1,42	1,69	4,05 (8)	4,75	CDCl ₃	59
C	Ac	Ac	Ac	H	Ac	14	5,14 (8)	5,36	5,34	4,71	3,89	4,75	-	1,40	-	1,46	1,69	3,70 (8)	4,78	CDCl ₃	54

() = valores de J em Hz

Tabela 56. Dados de RMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 10



ESTRUTURA	R	H-1	H-2	H-3	H-7	H-9	H-12	H-15	H-18	H-19	H-29	H-30	SOL- VENTE	REF.
XCVIII	OAc	4,98	5,50	5,40	5,12	3,42	5,05	6,68	4,33	1,40	1,68	4,05	CDCl ₃	59
XCIX	H	4,95	5,42	5,42	5,12	3,38	4,83	6,65	1,28	1,40	1,69	3,97	CDCl ₃	52 59

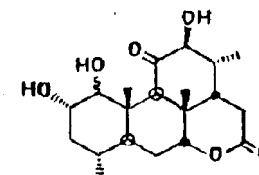


Tabela 57. Dados de RMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 11

ESTRUTURA	OH-1	Δ	H-7	H-9	H-14	H-18	H-19	H-29	H-30	SOL- VENTE	REF.
CI	α	12	4,39	2,82	4,56	1,88	1,26*	1,10	1,13*	CD ₃ COCD ₃	76
CII	β	-		3,01		1,19	1,51	0,72	1,10	C ₅ D ₅ N	76

* = estes sinais podem estar trocados

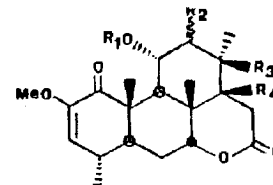


Tabela 58. Dados de RMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 12

ESTRUTURA	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Δ	H-3	H-7	H-9	H-11	H-12	H-15α	H-15β	H-18	H-19	H-29	H-30	SOL-VENTE	REF.
CXXVIII	H	-O	H	H	-	5,38 (2,5)							1,13* (7)	1,52* ¹ (7)	1,05* (7)	1,52* ¹	CDCl ₃	81
CXXIX	H	β-OH	H	H	-	5,35 (2,5)	4,10						1,10* (6,5)	1,42* ¹ (6)	1,01* (6)	1,24* ¹	CDCl ₃	79
CXXX	H	β-OAc	H	H	-	5,31 (2)	4,10			4,80 (9;11)			1,11* (6,5)	1,42* ¹ (6)	0,89* (6)	1,25* ¹	CDCl ₃	79
CXXXI	H	β-OMe	H	H	-	5,45 (2,5)	4,15	2,15 (11)	3,72 (9;11)	2,85 (9;11)			1,13 (6,5)	1,45	1,00 (6,5)	1,21	CDCl ₃	100
CXXXII	Ac	β-OMe	H	H	-	5,15 (2,5)	4,18	2,57	5,25 (9;11)	3,19			1,04 (6)	1,28	1,10 (7)	1,28	CDCl ₃	80
CXXXIII	Ac	β-OMe	OH	H	-	5,14 (2,5)	4,17	2,56 (11,3)	5,52 (9,3;11,3)	3,36 (9,3)	2,45 (11,5;18,6)	2,70 (8,3;18,6)	1,24 (1,52)	1,26	1,08	1,52 (1,24)	CDCl ₃	80
						5,17 (2,5)	4,21		5,54 (9;11)				1,53* (7)	1,27* (7)	1,08 (7)	1,25*	CDCl ₃	79
CXXXIV	H	β-OMe	OH	H	-	5,43 (2)	4,13						1,46* (7)	1,46* (7)	1,11 (7)	1,22*	CDCl ₃	79
						5,30 (2,5)	4,11	2,48 (11)	4,29 (9;11)	3,25 (9)			1,54	1,45	0,88 (7)	1,28	C ₅ D ₅ N	100
CXXXV	H	β-OMe	OH	OH	-	5,35 (2,5)	4,75	2,58 (11)	4,40 (9,5;11)	3,43 (9,5)	3,02 (19)	3,40 (19)	1,56	1,53	0,88 (7)	1,46	C ₅ D ₅ N	100
						5,51 (2,5)	4,56		3,96 (9;11)	3,02 (9)			1,50	1,35	1,15 (7,5)	1,27	CDCl ₃	64
CXXXVI	H	β-OMe	OH	-	14	5,43 (2,5)	4,25						1,45* (7)	1,48* (7)	1,18 (7)	1,50*	CDCl ₃	89
CXXXVII	Ac	β-OMe	OH	-	14	5,14 (2,5)	4,24		5,67 (9;12)	3,13 (9)	6,02		1,51* (6)	1,25* (6)	1,10 (7)	1,51*	CDCl ₃	89
CXXXVIII	H	β-OH	H	OH	-	5,56 (2,5)	4,67						1,17* (6)	1,50* ¹ (6)	1,10* (6)	1,20* ¹	CDCl ₃	89
CXXXIX	H	β-OH	OH	H	-	5,55 (2,5)	4,20						1,53* (7)	1,50* (7)	1,16 (7)	1,28*	CDCl ₃	89

() = valores de J em Hz

{ } = valores que foram trocados após análise

*,*¹ = sinais que os autores não identificaram a que metila eles pertenciam

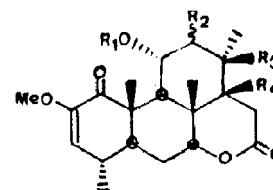


Tabela 59. Dados de espectrometria de massa dos quassinóides de esqueleto-padrão 12

ESTRUTURA	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Δ	FÓRMULA BRUTA	M ⁺		M ⁺ -H ₂ O		M ⁺ -MeOH-Me		M ⁺ -AcOH		M ⁺ -AcOH-Me		M ⁺ -AcOH- -Me-MeOH		[C ₁₀ H ₁₃ O ₂] ⁺		[C ₉ H ₁₄ O ₂] ⁺		[C ₉ H ₁₃ O ₂] ⁺		[C ₉ H ₁₂ O ₂] ⁺		[C ₉ H ₁₁ O ₂] ⁺		[C ₈ H ₉ O] ⁺		REF.
							m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	
COOKX	H	β-OH	H	H	-	C ₂₁ H ₃₀ O ₆	378	24											165	38	154	26	153	45	152	83	151	42	121	100	96
COOK	H	β-OAc	H	H	-	C ₂₃ H ₃₂ O ₇	420	1				360	100						165	20	154	6	153	14	152	18	151	17	121	24	96
COOKI	H	β-OMe	H	H	-	C ₂₂ H ₃₂ O ₆	392	2											165	29	154	14	153	60	152	37	151	27	121	100	96
COOKII	Ac	β-OMe	H	H	-	C ₂₄ H ₃₄ O ₇	434	2				359	100						165	27	154	10	153	24	152	22	151	22	121	48	96
COOKIII	Ac	β-OMe	OH	H	-	C ₂₄ H ₃₄ O ₈	450	16						343	100				165	50	154	15	153	36	152	34	151	29	121	45	96
COOKIV	H	β-OMe	OH	H	-	C ₂₂ H ₃₂ O ₇	408	24	390	100									165	58	154	24	153	37	152	49	151	29	121	60	96
COOKV	H	β-OMe	OH	OH	-	C ₂₂ H ₃₂ O ₈	424	2											165	100	154	26	153	73	152	67	151	30	121	75	96
COOKVI	H	β-OMe	OH	-	14	C ₂₂ H ₃₀ O ₇	406	4			359	100							165	70	154	22	153	59	152	73	151	48	121	84	96

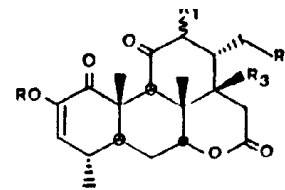


Tabela 60: Dados de RMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 13

ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	R ₃	Δ	H-3	H-4	H-5	H-6ax	H-6eq	H-7	H-9	H-14	H-15	H-15a	H-15b	H-18	H-18a	H-18b	H-19	H-29	H-30	SOLVENTE	REF.
CXL	Me	β-OH	H	H	-	5,37 (2,5)					4,30						^{*1} 1,10 (6)	-	-	1,64 [*]	^{*1} 1,17 (6,5)	1,05 [*]	CDCl ₃	79
CXLI	Me	β-OMe	H	H	-	5,36 (2,5)					4,29						^{*1} 1,05 (6)	-	-	1,64 [*]	^{*1} 1,13 (6,5)	1,10 [*]	CDCl ₃	79
CXLII	H	OMe	H	H	12	5,72 (2)					4,37	3,03					1,86	-	-	1,63	1,04 (7)	1,20	CDCl ₃ + C ₅ D ₅ N	139
CXLIII	H	OMe	H	OH	12	5,72 (2,5)					4,71	2,88		3,01			1,91	-	-	1,60	1,12 (6,5)	1,17	CDCl ₃	100
CXLIV	Me	OMe	H	OH	12	5,36 (2)					4,70	2,93		3,03			1,92	-	-	1,60	1,14 (7)	1,15	CDCl ₃	100
CXLV	Me	OMe	H	H	12	5,29 (2)					4,36						1,85	-	-	1,54	1,11 (7)	1,18	CDCl ₃	79
						5,32	2,50	1,80	2,10	1,90	4,29	3,00	2,40		3,00	2,62	1,89	-	-	1,58	1,13	1,21	?	195
CXLVI	Me	OMe	OH	H	12	5,33	2,50	1,80	2,11	1,90	4,33	3,03	2,79		3,09	2,63	-	4,27	4,56	1,58	1,14	1,21	?	195
CXLVII	Me	OMe	H	-	12 e 14	5,35	2,47	1,87	2,22	1,96	4,31	3,12	-	6,01	-	-	2,03	-	-	1,54	1,18	1,28	?	195
CCXXI	Me	OH	H	H	12	5,32 (2,5)					4,26						1,88			1,50	1,12 (6,5)	1,21	?	85
CCXXII	Me	β-OH	H	H	-	5,41 (2,5)					4,34						1,18 (6,5)			1,66	1,14 (6,5)	1,12	?	85

^{*}, ^{*1} = sinais que os autores não identificaram a que metila eles pertenciam

() = valores de J em Hz

? = os autores não mencionaram o solvente utilizado na obtenção do espectro

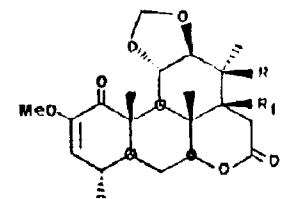


Tabela 61. Dados de RMN¹H de quassinóides de esqueleto-padrão 14

ESTRUTURA	R	R ₁	Δ	H-3	H-4	H-5	H-7	H-9	H-11	H-12	H-13	H-15	H-15α	H-15β	H-18	H-19	H-29	H-30	O-CH ₂ -O		SOL-VENTE	REF.		
																			A	B				
CXLVIII	OH	H	-	5,25 (2,5)			4,20								1,53*	1,47*	1,12 (7)	1,36*	5,00 (1)	5,22 (1)	CDCl ₃	89		
CXLIX	H	H	-	5,25 (2,5)			4,23								1,10 (7)	1,43*	1,10 (7)	1,28*	4,99 (1)	5,15 (1)	CDCl ₃	89		
				5,23 (2,5)			4,18 (2,5)	2,42 (11)	3,56 (8,5; 11)	3,40 (8,5; 11)							1,10 (6,5)	1,42	1,08 (6,5)	1,27	4,98 (1)	5,15 (1)	CDCl ₃	100
				5,20 (2,5)	2,31	1,85	4,23 (2,5)	2,73 (11)	3,69 (8,5; 11)	3,64 (8,5; 11)	2,31						1,02 (6,5)	1,40	0,87 (6,5)	1,17	5,12 (1)	5,27 (1)	C ₅ D ₅ N	100
CL	R	OH	-	5,24 (2,5)			4,55								1,10 (7)	1,45*	1,10 (7)	1,22*	5,00 (1)	5,16 (1)	CDCl ₃	89		
				5,23 (2,5)			4,88										1,33* ¹ (7)	1,50*	0,91* ¹ (7)	1,37*	5,20 (1)	5,36 (1)	C ₅ D ₅ N	72
				5,21 (2,5)	2,33		4,75 (2,3)	2,75 (11)	3,80 (9; 11)	3,54 (9; 11)							3,27 (19)	2,95 (19)	1,28 (6,5)	1,47	0,90 (6,5)	1,33	5,15 (1)	5,31 (1)
CLI	H	-	14	5,25 (2,5)			4,24							5,85	1,29 (6,5)	1,39	1,13 (6,5)	1,32	5,05	5,21	CDCl ₃	100		
CLII	OH	OH	-	5,21 (2,5)	2,30	1,85	4,67 (2,2)	2,80 (11)	4,29 (9,5; 11)	3,44 (9,5)					3,44 (18,5)	3,39 (18,5)	1,54	1,50	0,87 (7)	1,62	5,18 (1)	5,37 (1)	C ₅ D ₅ N	100

*,*¹ = sinais que os autores não identificaram a que metila eles pertenciam

() = valores de J em Hz

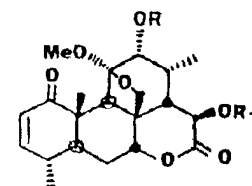


Tabela 62. Dados de RMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 15

ESTRUTURA	R	R ₁	H-2	H-3	H-7	H-9	H-12	H-15	H-18	H-19	H-29	H-30a	H-30b	SOL-VENTE	REF.
CLIII	Me	Z ₈	5,83 (10)	6,46 (10)	4,55 (2)	3,12		5,53 (10,5)	1,12	1,55	1,12	3,88	4,02 (8)	CDCl ₃	44
CLIV	Me	Me	5,82 (10,5)	6,45 (10,5)	4,38 (2)	2,98	3,53	4,15 (10,5)	1,17	1,52	1,12	3,88	3,94 (9)	CDCl ₃	44
CLV	H	H	5,83	6,25	4,53	3,60	4,32	5,37	1,75	1,70	0,83	3,77 (8,5)	4,07 (8,5)	C ₅ D ₅ N	45

() = valores de J em Hz

Z₈: COC(OCH₃).(CH₃)₂CH₂CH₃

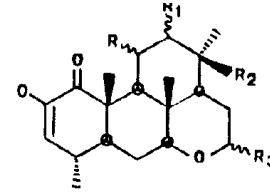


Tabela 63. Dados de RMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 16

ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	R ₃	Δ	H-3	H-4	H-7	H-9	H-11	H-12	H-15	H-16	H-18	H-19	H-29	H-30	SOL-VENTE	REF.
CLVI	α-OH	β-Ome	OH	OH	-	5,40 (2,5)		3,88		3,52 (9,11)	2,98 (9)			1,44	1,34	1,11 (7)	1,20	CDCl ₃	64
CLVII	α-OH	α-OH	H	OH	-	5,48 (2)								1,05	1,45	1,13 (6)	1,16	CDCl ₃	65
CLVIII	=O	α-OH	OH	OH	-	5,51 (2,5)								1,33	1,61	1,10 (6,5)	1,22	CDCl ₃	103
CLIX	α-OH	β-OH	H	β-Ome	-	5,33 (2,5)							4,76	0,98 (7)	1,38 (7)	1,10 (7)	1,12	CDCl ₃	103
CLX	=O	OMe	-	β-OH	12	5,25		3,85*					4,74*	1,85	1,54*	1,11 (5,6)	1,06*	CDCl ₃	11
						5,27	2,40	3,95	3,19				4,79	1,86	1,54	1,08	1,09	?	195
CLXI	=O	OMe	-	OH 12 e 14		5,57		3,95*				5,28	5,78* (4,5)	1,95	1,52* (5,6)	1,16 (5,6)	1,11*	CDCl ₃	11

() = valores de J em Hz

*: sinais que os autores não correlacionam com os prótons correspondentes

?: os autores não mencionam o solvente utilizado

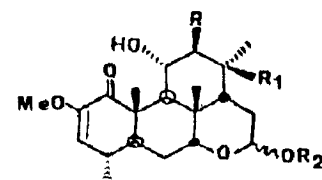


Tabela 64. Dados de espectrometria de massa dos quassinóides de esqueleto-padrão 16

ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	FÓRMULA BRUTA	M ⁺	%	m/z 165 %	m/z 154 %	m/z 153 %	m/z 152 %	m/z 151 %	m/z 121 %	PICO BASE m/z	REF.
CLVI	OMe	OH	H	C ₂₂ H ₃₄ O ₇	410	4	50	27	46	57	35	76	108	96
CLVII	OH	H	H	C ₂₁ H ₃₂ O ₆	380	24	63	59	80	100	46	97	152	96
CLXII	OAc	H	Ac	C ₂₅ H ₃₆ O ₈	464	1	64	26	50	46	40	68	344	96

Tabela 65: Dados de RMN¹H dos quassinóides de anel A do tipo IV e de esqueletos anômalos

ESTRUTURA	H-2	H-3	H-7	H-9	H-11	H-15	H-17	H-18	H-19	H-21a	H-21b	H-29	H-30	SOLVENTE	REF
CLXIII	5,70 (10,2)	6,71 (10,2)	4,30	2,18 (5)	5,68	6,00	4,68 (2,6)	1,34*	1,28*	3,70 (10;4)	3,58	1,44	1,23*	CDCl ₃	164
CLXIV	5,73 (10,1)	6,67 (10,1)	4,30 (2,5)	2,22 (5)	5,70	6,10	4,41 (2,7)	1,34*	1,30*	4,17 (13;6)	4,05	1,41	1,24*	CDCl ₃	164
CLXV	5,34 (2,5)			2,45 (11)				0,97	1,39			0,89	0,94	C ₅ D ₅ N	100

() = Valores de J em Hz

* = Sinais que os autores não identificaram a que próton eles pertenciam

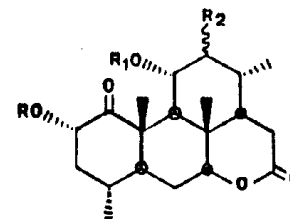


Tabela 66. Dados de RMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 17

ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	H-2	H-7	H-9	H-11	H-12	H-18	H-19	H-29	H-30	SOL-VENTE	REF.
CLXVI	H	H	-O	4,76 (8,12)	4,29 (3)	2,62 (12,5)	4,40	-	1,08* (7)	1,50* (6)	0,93* (6)	1,47*	CDCl ₃	67
CLXVII	Ac	Ac	-O	5,55 (7,12)	4,30 (3)	2,98 (13)	5,30 (13)	-	1,04* (6,5)	1,54* (5,5)	0,98* (5,5)	1,39*	CDCl ₃	67
CLXVIII	H	Ac	-O	4,70 (7,5; 11,5)	4,32 (3)	3,01 (13)	5,29 (13)	-	1,07* (6,5)	1,57* (6)	0,93* (6)	1,34*	CDCl ₃	67
CLXIX	Ac	H	-O	5,75 (7,11)	4,29		4,35	-	1,06* (6)	1,55* (5)	0,96* (5)	1,50*	CDCl ₃	67
CLXX	H	Ac	β-OMe	4,74	4,22		5,28 (9,12)	3,18 (9,11)	1,04* (7)	1,28* (6)	0,90* (6)	1,26*	CDCl ₃	89
CLXXI	Ac	Ac	β-OMe	5,58 (7,13)	4,16		5,28 (9,12)	3,11 (9,11)	1,03* (7)	1,32* (6)	0,96* (6)	1,27*	CDCl ₃	89
CLXXII	H	Ac	β-OMe	4,68	4,15 (2,5; 3)	2,79 (11,5)	5,22 (9; 11,5)	3,13 (9,11)	1,03 (6,5)	1,27	0,88 (6,5)	1,24	CDCl ₃	100
CLXXIII	Ac	Ac	β-OMe	5,57 (7,12)	4,17	2,74 (11,5)	5,28 (9; 11,5)	3,10 (9,11)	1,02 (6,5)	1,32	0,95 (6,5)	1,29	CDCl ₃	100
CLXXIV	H	H	β-OMe	4,72	4,11				1,04* (6)	1,40* (6)	0,92* (6)	1,22*	CDCl ₃	89

() = valores de J em Hz

* = sinais que os autores não estabeleceram a correlação com os prótons correspondentes

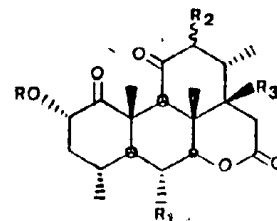


Tabela 67. Dados de RMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 18

ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	R ₃	Δ	H-2	H-3 ^α	H-3 ^β	H-4	H-5	H-6	H-6 ^α	H-6 ^β	H-7	H-9	H-12	H-13	H-14	H-15	H-15 ^α	H-15 ^β	H-18	H-19	H-29	H-30	SOL-VENTE	REF.
CLXXV	H	H	β-OH	H	-	4,77 (12; 7,5; 4,5)	1,92-2,05	2,45 (13; 7,5; 3,5)	1,92-2,05	1,39 (12,5; 12,5; 3)		2,04 (15; 3;3)	1,87 (15; 2,5; 12,5)	4,31 (3; 2,5)	2,94 (3;11)	4,01	2,16	1,92-2,05		2,70 (19; 13)	2,84 (19; 7)	1,20 (7)	1,58	0,95 (6,5)	1,13	CDCl ₃	192
CLXXVI	H	H	OMe	H	12	4,80 (7; 11)	1,11 (11;12;13)	2,45 (4;7; 13)	2,00	1,36		2,01 (3; 4,5; 14,5)	1,78 (3; 14,5)	4,22 (3;3)	3,27			2,35		2,55 (5,5; 16,5)	2,97	1,89 (6)	1,42	0,90 (6)	1,16	CDCl ₃	100
						4,85 (7; 11,5)								4,30 (3)	3,25							1,90	1,20 (1,45)	0,91 (6)	1,45 (1,20)	CDCl ₃	69
CLXXVIII	Ac	OMe	OMe	H	12	5,90 (7; 11,5)						5,43 (2,5; 11,5)		4,32 (2,5)	3,35							1,90	1,35 (1,65)	1,10 (6)	1,65 (1,35)	CDCl ₃	69
CLXXIX	H	H	OMe	OH	12	4,84 (7,5; 11)	1,05	2,44	2,00	1,35		2,04	1,78	4,62	3,15				3,00			1,90	1,45	0,92 (6)	1,12	CDCl ₃	100
CLXXX	H	H	OMe	-	12e14	4,81 (7,5; 11,5)								4,32	3,33				6,04			2,07	1,47	1,00 (6)	1,28	CDCl ₃	100
CLXXXI	Ac	H	OMe	OH	12	5,87 (8; 12)								4,64	3,12				3,01			1,90	1,54	0,98 (6)	1,13	CDCl ₃	100

() = valores de J em Hz

() = valores modificados em função da análise dos dados da literatura

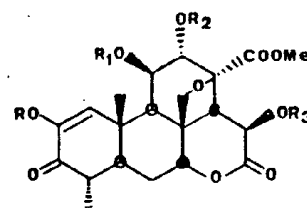


Tabela 68. Dados de RMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 19

ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	H-1	H-7	H-11	H-12	H-14	H-15	H-19	H-29	H-30a	H-30b	COOMe	SOL-VENTE	REF.
CLXXXIV	W	Ac	Ac	6,21				3,31 (14)	6,02 (14)	1,32	1,11 (7)			3,76	CDCl ₃	125
				6,17		5,61 (1,5,5)		3,18 (14)	6,05 (14)	1,02	1,00 (6)	3,49 (8)	4,47 (8)	3,60	CDCl ₃ + C ₆ H ₆ (50%)	125
CLXXXVI	Ac	Ac	Ac	6,62	4,78	5,52 (2,5)	5,32	3,31 (13)	6,00 (13)	1,39	1,18 (6)	3,87	4,73 (8)	3,74 (2,8)	CDCl ₃	125
CLXXXVII	W ₁	Me	Me	6,37					5,79 (14)	1,50	1,14 (6)			3,77	CDCl ₃	125
CLXXXVIII	W ₂	H	H	6,87					6,02 (13)	1,60	1,15 (6)			3,76	CD ₃ OD	125
				7,30					6,99 (14)	1,59	1,11 (6)			3,77	C ₅ D ₅ N	125

W: Tetra-O-acetilglicose

W₁: glicose

W₂: Tetra-O-metilglicose

Y: COCH=C(CH₃)₂

() = valores de J em Hz

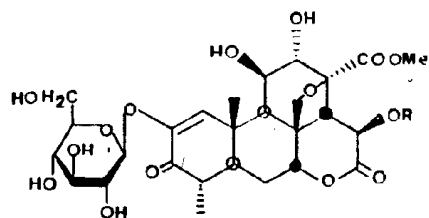


Tabela 69. Dados de RMN¹³C dos quassinóides de esqueleto-padrão 19

STRUTURA	R	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-18	C-19	C-29	C-30	COOMe	SOL- VENTE	REF.
LXXXIII	H	130,1	150,2	195,1	43,8	40,9	29,9	82,9	46,3	42,1	39,6	71,1	77,0	82,6	52,3	66,2	172,7	173,6	17,6	12,4	74,1	55,2	C ₅ D ₅ N	165
LXXXV	Z ₉	129,6	148,8	194,8	43,8	40,4	29,9	83,4	46,6	41,3	39,6	71,3	76,0	82,5	52,3	68,3	168,2	171,1	17,8	12,5	73,3	50,2	C ₅ D ₅ N	165
LXXXVIII	Y	129,2	148,8	194,6	43,7	40,3	29,8	84,3	46,5	41,3	39,5	71,1	75,9	82,5	52,3	68,0	168,2	171,1	17,8	12,5	73,4	50,2	C ₅ D ₅ N	165

Z₉: COCH=C(CH₃)CH(CH₃)₂

Y: COCH=C(CH₃)₂

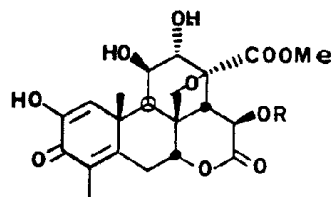


Tabela 70. Dados de RMN¹H dos quassinóides do esqueleto-padrão 20

ESTRUTURA	R	H-1	H-15	H-19	H-29	SOL- VENTE	REF.
CLXXXIX	Y ₁	6,51	5,86	1,50	1,99	CDCl ₃	101
CXC	Ac	6,48	5,98	1,61	2,00	CDCl ₃	101
CXCI	Z ₉	6,49	5,87	1,62	1,99	CDCl ₃	101
CXCII	X ₁	6,52	6,15	1,63	2,01	CDCl ₃	101

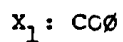
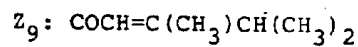
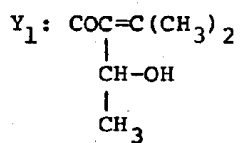
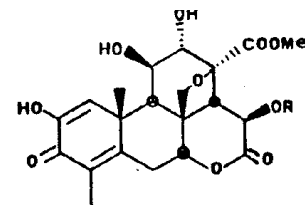
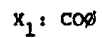
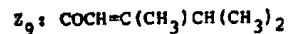
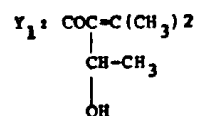


Tabela 71. Dados de espectrometria de massa dos quassinóides de esqueleto-padrão 20



ESTRUTURA	R	FÓRMULA BRUTA	M ⁺	M ⁺ -H ₂ O	M ⁺ -2(H ₂ O)	M ⁺ -(R-H)	M ⁺ -(R-H)-H ₂ O	M ⁺ -ROH-2(H ₂ O)	M ⁺ -ROH	M ⁺ -ROH-H ₂ O	M ⁺ -C ₁₃ H ₁₃ O ₅	[C ₈ H ₉ O ₆] ⁺	y	y-H ₂	⁺ OR	R ⁺	R ⁺ -H ₂	REF.
CLXXXIX	Y ₁	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₂	562	544	526	436	418	400					151		127	111	109	101
CXC	Ac	C ₂₃ H ₂₆ O ₁₁	478	460		436	418					201	151			43		101
CXCI	Z ₉	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₁	546	528		436	418	400			297		151	149		111		101
CXCII	X ₁	C ₂₈ H ₂₈ O ₁₁	540	522					418	400			151			105		101



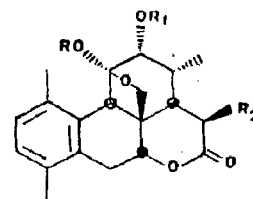


Tabela 72. Dados de RMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 21

ESTRUTURA	R	R ₁	R ₂	H-2	H-3	H-6	H-7	H-9	H-12	H-14	H-15	H-18	H-19	H-29	H-30a	H-30b	SOL- VENTE	REF.
CXCIV	Me	Me	Z ₈	6,99	6,99	3,00 (3)	4,93 (3)				5,37 (8,5)	1,17	2,39	2,20			CDCl ₃	162
CXCV	Me	H	OH	6,96	6,96		4,64	3,88	3,92		4,76	1,32	2,37	2,20	3,78 (8,5)	4,14 (8,5)	CDCl ₃	45
CXCVI	Me	Me	OMe	6,98	6,98	2,99 (3)	4,72 (3)	3,79	3,43 (4)	2,03 (6,5;8,5)	4,18	1,17	2,39	2,18	3,72 (8,5)	4,10 (8,5)	CDCl ₃	162
CXCVII	H	H	H	6,98	6,98		4,53* 4,47*	2,96	3,91* ¹ 3,71* ²			1,05 (7,6)	2,21	2,26	3,75 (8,4)	3,75 (8,4)	CDCl ₃	33

() = valores de J em Hz

Z₈ = OCOC(OCH₃)(CH₃)CH₂CH₃

*,*¹ = mudanças conformacionais

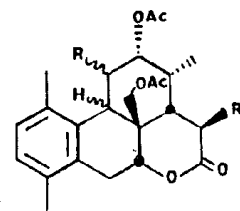


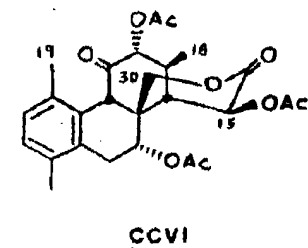
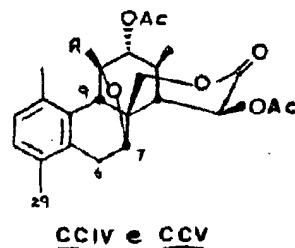
Tabela 73. Dados de RMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 22

ESTRUTURA	R	R ₁	H-9	Δ	H-2	H-3	H-6a	H-6b	H-7	H-9	H-12	H-14	H-15	H-18	H-19	H-29	H-30a	H-30b	SOL-VENTE	REF.
CXCIX	=O	OAc	β	-	6,98	6,98	2,87 (5,5)	2,87 (5,5)	4,85 (5,5)	3,83	5,50 (5)	2,47 (3;5)	5,50 (5)	1,30	2,00	2,23	4,10 (12)	4,10 (12)	CDCl ₃	162 25
CC	=O	OAc	α	-	7,00	7,00	3,02 (3,5)	3,02 (3,5)	5,03 (3,5)	4,58	5,12 (3,5)	2,33 (5;8,5)	5,88 (8,5)	1,15	1,83	2,17	3,69 (13)	4,23 (13)	CDCl ₃	162 25
CCI	OAc	OAc	-	9(11)	7,07	7,07	3,18	2,75	4,43		5,72 (4)		6,08 (13)	1,29	2,28	2,17	3,65 (12)	4,33 (12)	CDCl ₃	162 25
CCII	OAc	H	-	9(11)	7,00	7,00					5,65* 5,52*			1,07 (9)	2,14	2,24	3,91 (12)	3,91 (12)	CDCl ₃	33

() = valores de J em Hz

* = mudanças conformacionais

Tabela 74: Dados de RMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 23



ESTRUTURA	R	H-2	H-3	H-6	H-7	H-9	H-12	H-15	H-18	H-19	H-29	H-30a	H-30b	SOLVENTE	REF.
CCIV	OH	7,02	7,02	2,97 (2)	4,48 (2)	2,97	4,89 (9)	4,87 (9)	1,13	2,23	2,20	4,00 (12)	4,43 (12)	CDCl ₃	44
CCV	OAc			3,03 (2)	4,53 (2)	3,56	4,83 (9)	5,53 (9)		2,15	2,18			CDCl ₃	25
							{5,53}	{4,83}							
		6,93	6,93	3,03 (2)	4,53 (2)	3,56	5,53 (9)	4,87 (9)	1,13	2,17	2,17	3,92 (12)	4,42 (12)	CDCl ₃	44
CCVI		7,04	7,04	2,93 (3)	5,47 (3)	3,52	5,07 (9)	4,92 (9)	1,19	2,06	2,17	4,06 (12)	4,37 (12)	CDCl ₃	44

() = valores de J em Hz

{ } = valores modificados em função da análise dos dados da literatura

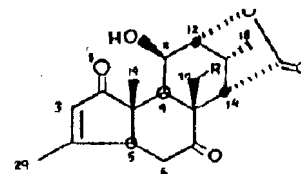
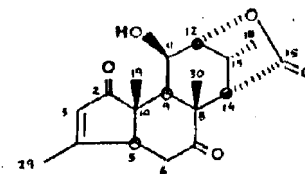


Tabela 75: Dados de RMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 24

ESTRUTURA	R	A	H-3	H-5	H-6	H-6ax	H-6eq	H-9	H-11	H-12	H-13	H-14	H-18	H-19	H-29	H-30	H-30a	H-30b	SOLVENTE	REF.
CCVII	O-C-13	5	6,14	-	6,02	-	-	-	4,85 (8)	4,31 (3)	-	3,46	1,58	1,72	2,22	-	3,60 (10)	4,16 (10)	CCl ₃	115
CCVIII	H	-	5,90 (1,2)	2,82 (5,1;7)	-	2,70 (5,1;12,5)	2,78 (7;12,5)	1,99 (3,34)	5,15 (3,4;5)	4,32 (5;1,2)	3,02 (7)	2,80 (1,2)	1,14 (7)	1,47	2,10	1,50	-	-	CCl ₃	189
			5,85 (0,5)	2,70 (5;13)	-	2,10 (5;16)	2,80 (13;16)	1,95 (3,5)	5,00 (3,5;5)	4,30 (1;5)	3,06 (1;7)	2,77 (1)	1,14 (7)	1,52	2,10	1,46	-	-	CCl ₃ + 10% CD ₃ OD	156
CCIX	H	5	6,13 (1,2)	-	5,91	-	-	2,13 (3,5)	5,03 (3,5;5)	4,30 (1;5)	3,03 (7)	2,90 (1)	1,16 (7)	1,70	2,21 (1,2)	1,60	-	-	CCl ₃	156

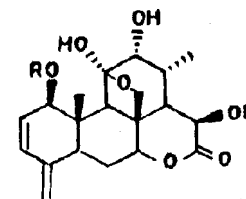
() = valores de J em Hz

Tabela 76: Dados de RMN¹³C dos quassinóides de esqueleto-padrão 24



ESTRUTURA	Δ	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-18	C-19	C-29	C-30	SOLVENTE	REF.
CCVIII	-	212,0	127,0	177,6	53,9	41,8	209,8	47,7	51,9	48,8	67,6	83,7	37,0	31,4	176,5	16,4	21,4	24,2	17,5	CDCl ₃	189
		214,4	127,2	178,5	53,7	41,8	210,4	49,0	51,7	47,7	66,7	84,3	31,3	36,6	178,0	16,3	17,4	20,9	24,4	CDCl ₃ + 10% CD ₃ OD	156
CCIX	5	205,4	133,0	166,4	165,0	116,3	198,2	45,5	53,2	52,2	67,8	83,6	32,2	40,7	176,5	16,9	13,9	21,5	21,5	CDCl ₃	156

Tabela 77: Dados de RMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 25



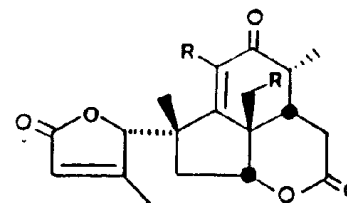
ESTRUTURA	R	H-1	H-2	H-3	H-7	H-9	H-12	H-15	H-18	H-19	H-30a	H-30b	SOLVENTE	REF.
CCX	H	4,46	5,72*	6,22*	4,66	3,02	4,07	5,46	1,68	1,56	3,82 (8,5)	4,19 (8,5)	C ₅ D ₅ N	45
CCXI	Me	3,72	5,58*	6,23*	4,68	2,78	3,96	5,31	1,58	1,34	3,80 (8,5)	4,11 (8,5)	C ₅ D ₅ N	45

* = valores que os autores não identificaram a que próton eles pertenciam

() = valores de J em Hz

OBS: os autores não revelaram a estereoquímica dos prótons H-5, H-7, H-9 e H-14.

Tabela 78: Dados de RMN¹H dos quassinóides de esqueleto-padrão 26



ESTRUTURA	R	H-3	H-5	H-6 α	H-6 β	H-7	H-13	H-14	H-15	H-18	H-19	H-29	H-30a	H-30b	SOLVENTE	REF.
CCXIII	OH	6,13	5,95	1,97 (1,5)	2,11 (5,9)	5,25 (1,5;5,9)	*	*	*	1,03 (6,8)	1,61	1,94 (1)	3,89 (11)	4,10 (11)	C ₅ D ₅ N	162
CCXIV	OAc	5,96	5,63	* ¹	* ¹	4,98 (5,4)	3,40	* ¹	* ¹	1,11 (6,8)	1,49	1,93 (0,7)	4,41	4,73	C ₅ D ₅ N	162

() = valores de J em Hz

* = valores contidos em "envelope" entre 2,60 e 3,30 ppm

*¹ = valores contidos em "envelope" entre 2,00 e 3,00 ppm

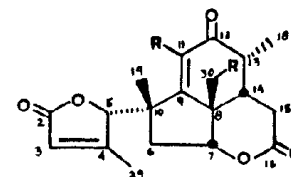


Tabela 79: Dados de RMN¹³C dos quassinóides de esqueleto-padrão 26

ESTRUTURA	R	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-18	C-19	C-29	C-30	SOLVENTE	REF.
CCXIII	CH	168,8	120,4	167,7	85,2 *2	28,3	87,1 *2	51,6	138,6	48,8	145,1	195,9	37,4 *3	39,7 *3	40,4	171,1	12,3	16,3	23,8	64,3	C ₅ D ₅ N	162
CCXIV	OAc	168,5	120,9	167,4	83,7 *4	28,3	87,6 *4	50,9	153,0	49,1	142,6	192,0	38,1 *5	40,5 *5	40,5	170,8	12,2	16,0	24,4	64,8	C ₅ D ₅ N	162

*2, *3, *4 e *5 = valores que podem estar trocados

Tabela 80. Dados de RMN¹H dos quassinóides cujos anéis A são do tipo anômalo

ESTRUTURA	H-1	H-3	H-4	H-4'	H-5	H-6ax	H-6eq	H-7	H-9	H-11	H-12	H-14	H-15	H-17	H-18	H-19	H-21a	H-21b	H-29	H-30	H-30a	H-30b	COUMB	SOL- VENTE	REF.
CCXV	6,23	-	2,40	5,71 (2)	1,85 (13;2; 9)	1,68 (15;3; 2,5)	2,28 (15;2; 2)	4,65	2,38	4,57 (5;2)	4,20	3,12 (13)	6,17 (13)	-	-	1,57	-	-	1,23 (7)	-	3,82 (8;1)	4,78 (8)	3,85	CDCl ₃ ⁺ 5%CD ₃ OD	153
CCXVI	6,12	-	-	5,73	-	-	-	4,74	2,62 (3)	5,58 (5)	5,44	-	6,05 (13)	-	-	1,42	-	-	1,23	-	3,92 (8)	4,81 (8)	3,78	CDCl ₃	153
CCXVII	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,29	-	-	1,49	-	-	-	-	-	-	-	CDCl ₃	161
CCXVIII	-	5,46	-	-	-	-	-	4,21	2,82 (10)	5,00 (10;3,8)	-	-	-	5,25 (2,3)	1,52*	1,24*	3,53 (4;12)	3,87	1,67	0,86*	-	-	-	CDCl ₃	164
CCXIX	-	5,45	-	-	-	-	-	4,20	2,80 (10)	5,32 (10;3,8)	-	-	-	4,83	1,44*	1,24*	4,21	4,21	1,68	0,87*	-	-	-	CDCl ₃	164

() = valores de J em Hz

* = valores que podem estar trocados

Tabela 81. Dados de RMN¹³C dos quassinóides cujos anéis A são do tipo anômalo

ESTRUTURA	C-1	C-2	C-3	C-3'	C-4	C-4'	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20	C-21	C-22	C-23	C-29	C-30	SOL- VENTE	REF.
CCXV	113,2	160,8	148,4	171,4	30,7	161,1	38,8	28,5	82,8	46,4	44,7	41,6	72,9	76,0	81,1	53,1	66,9	167,1	-	170,9	19,4	-	-	-	-	18,0	73,8	CCl ₃ + 5% C ₃ D ₃ N	153
CCXVIII	211,0	40,3	120,8	-	135,1	-	44,1	25,6	81,3	36,7	37,6	48,9	68,8	36,5	43,0	44,1	29,9	171,7	84,9	18,4	12,1	36,9	64,3	32,0	176,3	20,3	25,3	CCl ₃	164

Tabela 82: Codificação empregada para os quassinóides (em ordem alfabética)

NOME	CÓDIGO
2-acetoxi-amarolídeo	CLXIX
11-acetoxi-amarolídeo	CLXVIII
30-acetoxi-chinjulactona C	CXXVI
2'-acetoxi-glaucarubina	CV
2'-acetoxi-glaucarubinona	CIX
21-acetoxi-guanepoliídeo	CLXIV
12-acetoxi-11-metoxi-ailantona	XXXIX
12-acetoxi-nigaquilactona A	CXXX
2-acetoxi-nigaquilactona J	CLXXI
11-acetoxi-nigaquilactona K	CXXXVII
12-acetoxi-1-metoxi-ailantona	XXXV
12-acetoxi-1-metoxi-chaparrinona	IV
2-acetoxi-picrasina C	CLXXXIII
2-acetoxi-picrasina G	CLXXXI
1-acetoxi-6 α -senecioiloxi-chaparrinona	CXII
-21-acetoxi-simarinolídeo	CCXIX
30-acetoxi-1,2,12,15-tetrametoxi-glaucarubol	XC
15-acetoxi-2,11,12-trimetoxi-glaucarubol	LXXX
Ailantinona	LXX
Ailantona	XXXVII
Amarolídeo	CLXVI

Tabela 82: Continuação

N O M E	C Ó D I G O
Anidropicrasina E	CLI
Anidropicrasina G	CLXXX
15-benzoiloxi-bruceína D	CCXX
Bruceantarina	XXXI
Bruceantina	LXIV
Bruceantínol	XXVIII
Bruceantinosídeo A	CLXXXV
Bruceantinosídeo B	LXVIII
Bruceeno	CCXII
Bruceína B	XXVII
Bruceína C	XXX
Bruceína D	XIX
Bruceína E	LXXV
Bruceolídeo	LXV
Bruceosídeo A	CLXXXVIII
Bruceosídeo A metilado	CLXXXVII
Bruceosídeo A hexacetilado	CLXXXIV
Bruceosídeo B	XXIV
Brusatol	XXVI
Carinolídeo	CXXIII
Castelanolídeo	CI
Castelanona	VIII
Ceto-ácido	CCXVII

Tabela 82: Continuação

N O M E	C Ó D I G O
Chaparrina	LXXXV
Chaparrinona	LX
Chaparrol	CXCVII
Chaparrolídeo	CII
Chinjudilactona	CXXIV
Chinjulactona A	CXV
Chinjulactona B	CCXIII
Chinjulactona C	CXXV
Chinjulactona G	CXIX
Chinjulactona H	CLXXV
Claineanona	LXII
Derivado aromático do 11,12,30-triacetoxi-chaparrol	CCII
Derivado aromático do 11,12,15,30-tetraacetoxi-glaucanol	CC
Derivado aromático do 11,12,15-trimetoxi-glaucanol	CXCVI
Derivado aromático da 11,12,2'-trimetoxi-glaucarubinona	CXCIV
Derivado da nornigaquilactona B	CLXXIV
15-desacetoxi-undulatona	I
15-desenecioiloxi-bruceosídeo A	CLXXXIII
Desidroailantinona	LXXI
Desidrobruceantarina	CXCII

Tabela 82: Continuação

NOME	CÓDIGO
Desidrobruceantina	CXCI
Desidrobruceantol	CLXXXIX
Desidrobruceína B	CXC
5,6-desidroeuricomalactona	CXX
13,18-desidroexcelsina	XCVI
13,18-desidroglaucarubinona	XXXVI
Desidroneoquassina	CLXI
14,15-desidroquassina	CXLVII
Desidropicrasina G	CXLIII
Diacetato da 6-hidroxi-picrasina B	CLXXVIII
2,11-diacetoxi-amarolídeo	CLXVII
11,30-diacetoxi-chinjulactona B	CCXIV
12,30-diacetoxi-chinjulactona C	CXXVII
1,12-diacetoxi-claineanona	XLIII
1,12-diacetoxi-11-desidroclaineanona	LI
1,12-diacetoxi-isobruceína A	CXVI
1,12-diacetoxi-isobruceína B	XVI
12,15-diacetoxi-isoglaucanol A	CCIV
12,30-diacetoxi-1-metoxi-ailantona	LVIII
12,30-diacetoxi-1-metoxi-isoailantona	LIX
12,16-diacetoxi-nigaquihemiacetal C	CLXII
11,12-diacetoxi-sergeolídeo	CCXVI
1,12-diacetoxi-soulameanona	XLII

Tabela 82: Continuação

NOME	CÓDIGO
Diidrobruceantina	XXIX
Diidroeuricomalactona	LV
2,12-dimetoxi-glaucarubina	LXXXIV
11-etoxi-ailantona	XL
Euricomalactona	LIII
Euricomanol	XCVII
Euricomazona	LXXII
Excelsina	CIV
Glaucanol	CXCIII
Glaucarubina	LXXXI
Glaucarubinona	IX
15-O- β -D-glucopiranosil-glaucarubol	CIII
15-O- β -D-glucopiranosil-glaucarubolona	CVIII
Guanepolídeo	CLXII
6 α -hidroxi-chaparrinona	CXI
15- β -hidroxi-claineazona	LX
6-hidroxi-5,6-desidroeuricomalactona	CXX
6-hidroxi-picrasina B	CLXXVII
18-hidroxi-quassina	CXLVI
Isobruceína A	CXXII
Isobruceína B	XVIII
Isoeuricomalactona	LIV
Isoglaucanol A	CCIII

Tabela 82: Continuação

NOME	CÓDIGO
Isoglaucanol C	CXCVIII
Isoparaína	CCXXII
15-isovalerioiloxi-1,2,12,30-tetracetoxi-glaucarubol	LXXXIX
Lauricolactona A	CCVIII
Lauricolactona B	CCIX
1-metoxi-ailantona	XXXIV
11-metoxi-ailantona	XXXVIII
1-metoxi-chaparrina	LXXXVI
1-metoxi-chaparrinona	V
11-metoxi-chaparrinona	XIII
1-metoxi-desidroailantona	XXXIII
12-metoxi-desidrochaparrinona	III
1-metoxi-13,18-desidroexcelsina	XCV
12-metoxi-desidropicrasina G	CXLIV
11-metoxi-diidroailantona	XV
11-metoxi-glaucanol	CXCV
1-metoxi-glaucarubinona	VI
1-metoxi-glaucarubol	LXXVII
1-metoxi-glaucarubol	LXXVIII
1-metoxi-glaucarubolona	VII
1-metoxi-isoailantona	II
1-metoxi-monoanidroglaucarubol	CCXI
11-metoxi-12-oxo-chaparriona	XIV

Tabela 82: Continuação

NOME	CÓDIGO
Δ^2 -11-metoxi-1-oxo-glaucarubol	CLV
Monoanidroglaucarubol	CCX
Neoquassina (=Simalicahemiacetal A)	CLX
Nigaquihemiacetal A	CLVI
Nigaquihemiacetal C	CLVII
Nigaquihemiacetal E	CLVIII
Nigaquihemiacetal F	CLIX
Nigaquilactona A	CXXIX
Nigaquilactona B (=Simalicalactona A)	CXXXI
Nigaquilactona C	CXXXII
Nigaquilactona E	CXXXIII
Nigaquilactona F	CXXXIV
Nigaquilactona H	CXXXV
Nigaquilactona J	CLXX
Nigaquilactona K	CXXXVI
Nigaquilactona L	CXLVIII
Nigaquilactona M	CXXXVIII
Nigaquilactona N	CXXXIX
12-norquassina	CCXXI
11-oxo-nigaquilactona A	CXL
11-oxo-nigaquilactona B	CXLI
Paraína	CCXXIII
1,2,12,15,18-pentacetoxi-bruceína F	LXXVI

Tabela 82: Continuação

NOME	CÓDIGO
1,2,12,30,2'-pentacetoxi-glaucarubina	XCIV
1,2,12,15,30-pentacetoxi-glaucarubol	XCI
1,2,12,15,18-pentacetoxi-11-oxo-bruceína F	XCVIII
1,2,11,12,15-pentacetoxi-anidro-WST - 63	C
1,2,12,15,30-pentametoxi-glaucarubol	XCII
Picrasina A (=Nigaquilactona G)	CLXV
Picrasina B (=Simalicalactona B)	CLXXV
Δ^2 -picrasina B	CXLII
Picrasina C	CLXXII
Picrasina D	CXLIX
Picrasina E	CL
Picrasina F	CLII
Picrasina G	CLXXIX
Quassimarina	CXVIII
Quassina (=Nigaquilactona D)	CXLV
Samaderina A	CCVII
Samaderina B	LXIII
Samaderina E	CXVII
6 α -senecioiloxi-chaparrina	CXIV
6 α -senecioiloxi-chaparrinona	CX
15-senecioiloxi-glaucarubolona	XII
15-senecioiloxi-1,12,30-triacetoxi-glaucarubolona	XLVII

Tabela 82: Continuação

NOME	CÓDIGO
Sergeolídeo	CCXV
Simalicalactona C	CXXVIII
Simalicalactona D	XVII
Simarinolídeo	CCXVIII
Simarolídeo	CLXXXIII
Soulameanona	XLI
Soulameolídeo	LVI
Soularubinona	XI
3,11,12,4' -tetracetoxi-bruceína C	XXIII
1,2,12,15-tetracetoxi-bruceína E	LXXIV
1,2,12,30-tetracetoxi-glaucarubina	XCIII
1,2,30,2'-tetracetoxi-glaucarubinona	XLIX
1,2,15,30-tetracetoxi-glaucarubol	LXXXVIII
1,12,15,30-tetracetoxi-glaucarubolona	XLVI
1,2,12,15-tetracetoxi-11-oxo-bruceína E	XCIX
1,11,12,15-tetracetoxi-soulameanona	XLIV
1,2,12,15-tetracetoxi-WST-63	LXXIII
1,2,12,15-tetrametoxi-glaucarubol	LXXIX
2,11,12,15-tetrametoxi-glaucarubol	LXXXII
6 α -tigloiloxi-chaparrina	CVI
6 α -tigloiloxi-chaparrinona	CXIII
Triacetato de 15 β -hidroxi-claineanona	LXIX
1,12,30-triacenoxi-ailantona	LVII

Tabela 82: Continuação

3,11,12-triacetoxi-bruceína	B	LXVI
3,11,12-triacetoxi-bruceína	C	XXII
3,11,12-triacetoxi-bruceína	C	LXVII
3,12,4'-triacetoxi-bruceína	C	XXV
1,12,15-triacetoxi-bruceína	D	XX
6,12,15-triacetoxi-bruceína	G	XXXII
2,11,12-triacetoxi-bruceosina		CLXXXVI
3,11,12-triacetoxi-brusatol		XXI
1,2,30-triacetoxi-chaparrina		LXXXVII
1,12,30-triacetoxi-chaparrinona		L
1,12,30-triacetoxi-diidroailantona		LII
1,12,30-triacetoxi-glaucarubinona		XLVIII
7,12,15-triacetoxi-isoglaucanol	A	CCVI
11,12,15-triacetoxi-isoglaucanol	A	CCV
12,15,30-triacetoxi-isoglaucanol	C	CXCIX
1,12,30-triacetoxi-soularubinona		XLV
1,12,30-triacetoxi-6 α -tigloiloxi-chaparrinona		CVII
2,11,12-trimetoxi-glaucarubol		LXXXIII
11,12,2'-trimetoxi- Δ^2 -1-oxo-glaucarubina		CLIII
11,12,2'-trimetoxi- Δ^2 -1-oxo-glaucarubol		CLIV
Undulatona		X

Tabela 83: Codificação empregada para os quassinóides

CÓDIGO	NOME
I	15-desacetoxi-undulatona
II	1-metoxi-isoailantona
III	12-metoxi-desidrochaparrinona
IV	12-acetoxi-1-metoxi-chaparrinona
V	1-metoxi-chaparrinona
VI	1-metoxi-glaucarubinona
VII	1-metoxi-glaucarubolona
VIII	Castelanona
IX	Glaucarubinona
X	Undulatona
XI	Soularubinona
XII	15-senecioiloxi-glaucarubolona
XIII	11-metoxi-chaparrinona
XIV	11-metoxi-12-oxo-chaparrinona
XV	11-metoxi-diidroailantona
XVI	1,12-diacetoxi-isobruceína B
XVII	Simalicaiactona D
XVIII	Isobruceína B
XIX	Bruceína D
XX	1,12,15-triacetoxi-bruceína D
XXI	3,11,12-triacetoxi-brusatol
XXII	3,11,12-triacetoxi-bruceína C
XXIII	3,11,12,4'-tetracetoxi-bruceína C

Tabela 83: Continuação

CÓDIGO	NOME
XXIV	Bruceosídeo B
XXV	3,12,4'-triacetoxi-bruceína C
XXVI	Brusatol
XXVII	Bruceína B
XXVIII	Bruceantinol
XXIX	Diidrobruceantina
XXX	Bruceína C
XXXI	Bruceantarina
XXXII	6,12,15-triacetoxi-bruceína G
XXXIII	1-metoxi-desidroailantinona
XXXIV	1-metoxi-ailantona
XXXV	12-acetoxi-1-metoxi-ailantona
XXXVI	13,18-desidroglaucarubinona
XXXVII	Ailantona
XXXVIII	11-metoxi-ailantona
XXXIX	12-acetoxi-11-metoxi-ailantona
XL	11-etoxi-ailantona
XLI	Soulameanona
XLII	1,12-diacetoxi-soulameanona
XLIII	1,12-diacetoxi-claineanona
XLIV	11,12,15-tetracetoxi-soulameanona
XLV	1,12,30-triacetoxi-soularubinona
XLVI	1,12,15,30-tetracetoxi-glaucarubolona

Tabela 83: Continuação

CÓDIGO	NOME
XLVII	15-senecioiloxi-1,12,30-triacetoxi-glaucarubolona
XLVIII	1,12,30-triacetoxi-glaucarubinona
XLIX	1,12,30,2'-tetracetoxi-glaucarubinona
L	1,12,30-triacetoxi-chaparrinona
LI	1,12-diacetoxi-11-desidroclaineanonona
LII	1,12,30-triacetoxi-diidroailantona
LIII	Euricomalactona
LIV	Isoeuricomalactona
LV	Diidroeuricomalactona
LVI	Soulameolídeo
LVII	1,12,30-triacetoxi-ailantona
LVIII	12,30-diacetoxi-1-metoxi-ailantona
LIX	12,30-diacetoxi-1-metoxi-isoailantona
LX	Chaparrinona
LXI	15 β -hidroxi-claineanonona
LXII	Claineanonona
LXIII	Samaderina B
LXIV	Bruceantina
LXV	Bruceolídeo

Tabela 83: Continuação

CÓDIGO	NOME
LXVI	3,11,12-triacetoxi-bruceína B
LXVII	3,11,12-triacetoxi-bruceína C
LXVIII	Bruceantinosídeo B
LXIX	Triacetato de 15 β -hidroxi-claineano- na
LXX	Ailantinona
LXXI	Desidroailantinona
LXXII	Euricomano
LXXIII	1,2,12,15-tetracetoxi-WST-63
LXXIV	1,2,12,15-tetracetoxi-bruceína E
LXXV	Bruceína E
LXXVI	1,2,12,15,18-pentacetoxi-bruceína F
LXXVI	1-metoxi-glaucarubol
LXXVIII	11-metoxi-glaucarubol
LXXIX	1,2,12,15-tetrametoxi-glaucarubol
LXXX	15-acetoxi-2,11,12-trimetoxi-glaucarubol
LXXXI	Glaucarubina
LXXXII	2,11,12,15-tetrametoxi-glaucarubol
LXXXIII	2,11,12-trimetoxi-glaucarubol
LXXXIV	2,12-dimetoxi-glaucarubina
LXXXV	Chaparrina
LXXXVI	1-metoxi-chaparrina
LXXXVII	1,2,30-triacetoxi-chaparrina

Tabela 83: Continuação

CÓDIGO	NOME
LXXXVIII	1,2,15,30-tetracetoxi-glaucarubol
LXXXIX	15-isovalerioiloxi-1,2,12,30-tetracetoxi-glaucarubol
XC	30-acetoxi-1,2,12,15-tetrametoxi-iso-glaucarubol
XCI	1,2,12,15,30-pentacetoxi-glaucarubol
XCII	1,2,12,15,30-pentametoxi-glaucarubol
XCIII	1,2,12,30-tetracetoxi-11-oxo-glaucarubina
XCIV	1,2,12,30,2'-pentacetoxi-11-oxo-glaucarubina
XCV	1-metoxi-13,18-desidroexcelsina
XCVI	13,18-desidroexcelsina
XCVII	Euricomanol
XCVIII	1,2,12,15,18-pentacetoxi-11-oxo-bruceína F
XCIX	1,2,12,15-tetracetoxi-11-oxo-bruceína E
C	1,2,11,12,15-pentacetoxi-14,15-desidro-WST-63
CI	Castelanolídeo
CII	Chaparrolídeo
CIII	15-O- β -glucopiranosil-glaucarubol
CIV	Excelsina

Tabela 83: Continuação

CÓDIGO	NOME
CV	2'-acetoxi-glaucarubina
CVI	6 α ,tigloiloxi-chaparrina
CVII	1,12,30-triacetoxi-6 α -tigloiloxi-chaparrinona
CVIII	15-O- β -D-glucopiranosil-glaucarubolona
CIX	2'-acetoxi-glaucarubinona
CX	6 α -senecioiloxi-chaparrinona
CXI	6 α -hidroxi-chaparrinona
CXII	1-acetoxi-6 α -senecioiloxi-chaparrinona
CXIII	6 α -tigloiloxi-chaparrinona
CXIV	6 α -senecioiloxi-chaparrina
CXV	Chinjulactona A
CXVI	1,12-diacetoxi-isobruceína A
CXVII	Samaderina A
CXVII	Quassimarina
CXIX	Chinjulactona G
CXX	5,6-desidroeuricomalactona
CXXI	6-hidroxi-5,6-desidroeuriomalactona
CXXII	Isobruceína A
CXXIII	Carinolídeo
CXXIV	Chinjudilactona

Tabela 83: Continuação

CÓDIGO	NOME
CXXV	Chinjulactona C
CXXVI	30-acetoxi-chinjulactona C
CXXVII	12,30-diacetoxi-chinjulactona C
CXXVIII	Simalicalactona C
CXXIX	Nigaquilactona A
CXXX	12-acetoxi-nigaquilactona A
CXXXI	Nigaquilactona B(= Simalicalactona A)
CXXXII	Nigaquilactona C
CXXXIII	Nigaquilactona E
CXXXIV	Nigaquilactona F
CXXXV	Nigaquilactona H
CXXXVI	Nigaquilactona K
CXXXVII	11-acetoxi-nigaquilactona K
CXXXVIII	Nigaquilactona M
CXXXIX	Nigaquilactona N
CXL	Nigaquilactona A oxidada
CXLI	Nigaquilactona B oxidada
CXLII	Δ^2 -Picrasina B
CXLIII	Desidropicrasina G
CXLIV	12-metoxi-desidropicrasina G
CXLV	Quassina (= Nigaquilactona D)
CXLVI	18-hidroxi-quassina

Tabela 83: Continuação

CÓDIGO	NOME
CXLVII	14,15-desidroquassina
CXLVIII	Nigaquilactona L
CXLIX	Picrasina D
CL	Picrasina E
CLI	Anidropicrasina E
CLII	Picrasina F
CLIII	11,12,2'-trimetoxi- Δ^2 -1-oxo-glaucarubina
CLIV	11,12,2'-trimetoxi- Δ^2 -1-oxo-glaucarubol
CLV	11-metoxi- Δ^2 -1-oxo-glaucarubol
CLVI	Nigaquihemiacetal A
CLVII	Nigaquihemiacetal C
CLVIII	Nigaquihemiacetal E
CLIX	Nigaquihemiacetal F
CLX	Neoquassina (= Simalicahemiacetal A)
CLXI	Desidroneoquassina
CLXII	12,16-diacetoxi-nigaquihemiacetal C
CLXIII	Guanepolídeo
CLXIV	21-acetoxi-guanepolídeo
CLXV	Picrasina A (= Nigaquilactona G)
CLXVI	Amarolídeo
CLXVII	2,11-diacetoxi-amarolídeo
CLXVIII	11-acetoxi-amarolídeo
CLXIX	2-acetoxi-amarolídeo

Tabela 83: Continuação

CÓDIGO	NOME
CLXX	Nigaquilactona J
CLXXI	1-acetoxi-nigaquilactona J
CLXXII	Picrasina C
CLXXIII	1-acetoxi-picrasina C
CLXXIV	Derivado da Nornigaquilactona B
CLXXV	Chinjulactona H
CLXXVI	Picrasina B (= Simalicalactona B)
CLXXVII	6-hidroxi-picrasina B
CLXXVIII	Diacetato da 6-hidroxi-picrasina B
CLXXIX	Picrasina G
CLXXX	Anidropicrasina G
CLXXXI	2-acetoxi-picrasina G
CLXXXII	Simarolídeo
CLXXXIII	15-desenecioiloxi-bruceosídeo A
CLXXXIV	Bruceosídeo A hexacetilado
CLXXXV	Bruceantinosídeo A
CLXXXVI	2,11,12-triacetoxi-bruceosina
CLXXXVII	Bruceosídeo A hexametilado
CLXXXVIII	Bruceosídeo A
CLXXXIX	Desidrobruceantol
CXC	Desidrobruceína B
CXCI	Desidrobruceantina
CXCII	Desidrobruceantarina

Tabela 83: Continuação

CÓDIGO	NOME
CXCIII	Glaucanol
CXCIV	Derivado aromático da 11,12,2'-trime- toxi-glaucarubinona
CXCV	11-metoxi-glaucanol
CXCVI	11,12,15-trimetoxi-glaucanol
CXCVII	Chaparrol
CXCVIII	Isoglaucanol C
CXCIX	12,15,30-triacetoxi-isoglaucanol C
CC	12,15,30-triacetoxi-glaucanol
CCI	11,12,15,30-tetracetoxi-glaucanol
CCII	11,12,30-triacetoxi-chaparrol
CCIII	Isoglaucanol A
CCIV	12,15-diacetoxi-isoglaucanol A
CCV	11,12,15-triacetoxi-isoglaucanol
CCVI	7,12,15-triacetoxi-isoglaucanol A
CCVII	Samaderina A
CCVIII	Lauricolactona A
CCIX	Lauricolactona B
CCX	Monoanidroglaucarubol
CCXI	1-metoxi-monoanidroglaucarubol
CCXII	Bruceeno
CCXIII	Chinjulactona B
CCXIV	11,30-diacetoxi-chinjulactona B

Tabela 83: Continuação

CÓDIGO	NOME
CCXV	Sergeolídeo
CCXVI	11,12-diacetoxi-sergeolídeo
CCXVII	Ceto-ácido
CCXVIII	Simarinolídeo
CCXIX	21-acetoxi-simarinolídeo
CCXX	15-benzoiloxi-bruceína D
CCXXI	12-norquassina
CCXXII	Isoparaína
CCXXIII	Paraína
