


CONTRIBUIÇÃO AO CONHECIMENTO QUÍMICO DE PLANTAS DO NORDESTE

Vatairea macrocarpa (Benth.) Ducke





MARIA GORETTI DE VASCONCELOS SILVA



DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO CURSO
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA - 1987



O trabalho descrito nesta dissertação foi realizado sob a orientação do Prof. Francisco José de Abreu Matos.

"Em um mundo em que a vida se une tanto a vida, em que as flores amam as flores no leito dos ventos, em que o cisne conhece todos os cisnes, sã os homens constroem solidão".

Antoine de Saint-Exupéry

Ao Erivaldo, e nosso Danilo.

A meus pais, Izauro e Francisca.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Francisco José de Abreu Matos, pela orientação científica, apoio e amizade em todos os momentos.

À Profa. Maria Iracema Lacerda Machado, pelo exemplo de estudo e paciência.

À Profa. Miriam Pinheiro de Souza pelas valiosas sugestões nas ocasiões oportunas.

Ao Prof. Afrânio Aragão Craveiro, pelo estímulo e ajuda técnica.

Ao Prof. José Paz Parente, pela orientação relativa aos glicosídeos.

Ao Prof. Afrânio Gomes Fernandes do Herbário Prisco Bezerra do Departamento de Biologia da UFC, pelas informações botânicas de campo e do herbário.

Ao Prof. Delby Fernandes Medeiros (LTF-UFPb) e José Augusto da Silva Cabral (Univ. Mississippi-USA) pela consecução dos espectros.

Ao Prof. Raimundo Braz Filho, pela contribuição na determinação estrutural das substâncias.

À Profa. Alaíde Braga de Oliveira, pela obtenção de amostras autênticas de antraquinonas.

Aos alunos de pós-graduação e demais professores pela amizade e ajuda no trabalho diário.

Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

A todos os funcionários do Departamento.

LISTA DE FIGURAS

| Figura | Página |
|--|--------|
| 01. <i>Vatairea macrocarpa</i> Ducke..... | 5 |
| 02. Espectro no I.V. do crisofanol..... | 77 |
| 03. Espectro de RMN ¹ H do crisofanol..... | 78 |
| 04. Espectro de RMN ¹ H dos monoéteres do crisofanol .. | 82 |
| 05. Cromatogramas em CLAE do crisofanol e seus éteres em MeOH.... | 83 |
| 06. Cromatogramas em CLAE do crisofanol e seus éteres em MeOH+H ₂ O (9:1)..... | 84 |
| 07. Espectro no I.V. da emodina..... | 87 |
| 08. Espectro de RMN ¹ H da emodina..... | 88 |
| 09. Cromatogramas em CLAE da emodina e emodina metilada..... | 89 |
| 10. Espectro de massa da emodina..... | 90 |
| 11. Espectro no I.V. da fisciona..... | 94 |
| 12. Espectro de RMN ¹ H da fisciona..... | 95 |
| 13. Espectro de massa da fisciona..... | 96 |
| 14. Cromatogramas em MeOH+H ₂ O (9:1) das antra- quinonas isoladas..... | 98 |
| 15. Espectro no I.V. de VM-S8..... | 103 |
| 16. Espectro de RMN ¹ H de VM-S8..... | 104 |
| 17. Espectro de massa de VM-S8..... | 105 |
| 18. Espectro no I.V. de VM-S3..... | 108 |
| 19. Espectro de RMN ¹ H de VM-S3..... | 110 |

| Figura | Página |
|---|--------|
| 20. Espectro de RMN ¹³ C de VM-S3..... | 113 |
| 21. Espectro de RMN ¹³ C (APT) de VM-S3..... | 114 |
| 22. Espectro de massa de VM-S3 hidrogenado..... | 115 |
| 23. Espectro no I.V. do cicloeucalenol..... | 118 |
| 24. Espectro de RMN ¹ H do cicloeucalenol..... | 120 |
| 25. Espectro de RMN ¹ H do cicloeucalenol acetilado..... | 121 |
| 26. Espectro no I.V. de VM-S6..... | 125 |
| 27. Espectro de RMN ¹ H de VM-S6..... | 128 |
| 28. Espectro de massa de VM-S6..... | 129 |
| 29. Espectro de RMN ¹³ C de VM-S6..... | 130 |
| 30. Espectro no I.V. de VM-S7 e VM-S11..... | 135 |
| 31. Espectro de RMN ¹ H de VM-S7 e VM-S11..... | 136 |
| 32. Cromatogramas em CLAE de VM-S7 hidrolisado e crisofanol..... | 139 |
| 33. Espectro de RMN ¹ H da aglicona de VM-S11..... | 140 |
| 34. Espectro no I.V. de VM-S9..... | 143 |
| 35. Espectro de RMN ¹ H de VM-S9..... | 144 |
| 36. Espectro de RMN ¹ H de VM-S9 acetilado..... | 145 |
| 37. Espectro de RMN ¹³ C de VM-S9..... | 147 |
| 38. Espectro de RMN ¹³ C (APT) de VM-S9..... | 149 |
| 39. Espectros de massa dos ácidos graxos metilados.... | 151 |

LISTA DE TABELAS

| Tabela | Página |
|---|--------|
| 01. Relação das antraquinonas e seus tipos de biosíntese, classificadas por famílias..... | 44 |
| 02. Absorções no UV das antraquinonas isoladas..... | 74 |
| 03. Algumas características físicas de 1,8 e 1,5-dihidroxi-3-metilantraquinona..... | 79 |
| 04. Valores de tempo de retenção e de razão frontal do crisofanol e derivados metilados, emodina e fisciona..... | 85 |
| 05. Dados físicos do pigmento D, VM-S8 e derivados... | 100 |
| 06. Dados do espectro de RMN ¹ H de VM-S8 e pigmento D..... | 101 |
| 07. Comparação dos valores de δ (ppm) de VM-S3 de RMN ¹³ C..... | 112 |
| 08. Deslocamentos químicos dos protons de cicloartenol, cicloswietenol, ciclosadol, cicloeu calenol acetilado, VM-S4 e VM-S4 acetilado..... | 122 |
| 09. Valores de deslocamento químico de RMN ¹³ C da α -L-arabinose..... | 127 |
| 10. Valores de deslocamento químico de RMN ¹³ C da aglicona de VM-S6..... | 131 |
| 11. Comparação dos valores de RMN ¹ H da aglicona de VM-S11 e VM-S8..... | 138 |
| 12. Valores de deslocamento químico dos carbonos de VM-S9..... | 148 |

| Tabela | Página |
|--|--------|
| 13. Concentração dos extratos para teste de antibiose..... | 177 |
| 14. Resultados dos testes de atividade antimicrobiana..... | 178 |

LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma

| | |
|---------------------------------------|-----|
| 01. Isolamento das antraquinonas..... | 172 |
| 02. Isolamento dos glicosídeos..... | 173 |
| 03. Isolamento dos triterpenos..... | 174 |
| 04. Isolamento dos ácidos graxos..... | 175 |

LISTA DE ABREVIATURAS

01. APT = Attached Proton Test.
02. CCD = Cromatografia em Camada Delgada.
03. CLAE = Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.
04. EM = Espectrometria de Massa.
05. ETOH = Etanol.
05. MeOH = Metanol.
06. R_f = Razão frontal.
07. P_f = Ponto de fusão.
08. VM-S = Sigla referente às substâncias isoladas de *Vatairea macrocarpa*.

LISTA DE QUADROS

| Quadro | Página |
|--|--------|
| I. Fragmentação sugerida de VM-S5 no espectrômetro de massa..... | 91 |
| II. Fragmentação de VM-S5 ⁽¹¹⁾ no espectrômetro de massa..... | 92 |
| III. Fragmentação de VM-S10 no espectrômetro de massa..... | 97 |
| IV. Tipos de quebras incomuns em esqueletos triterpênicos..... | 111 |

LISTA DE ESQUEMAS

| Esquema | Página |
|---|--------|
| I. Biossíntese via acetato-malonato de antraquinonas..... | 13 |
| II. Biossíntese via chiquimato-mevalonato de antraquinonas..... | 14 |
| III. Biossíntese via benzofenonas de fungos e líquens..... | 15 |
| IV. Caminho biossintético proposto para VM-S6..... | 133 |

RESUMO

Vatairea macrocarpa Ducke é uma árvore de médio porte, de madeira durável e muito amarga, usada em trabalhos de carpintaria e marcenaria.

Extratos de suas folhas, sementes e principalmente do cerne, foram trabalhados quimicamente com vista ao isolamento e caracterização de seus constituintes.

Foram isoladas especialmente duas classes de substâncias: triterpenos e antraquinonas. Dos dois triterpenos isolados, ambos de esqueleto lanostano, um foi identificado como cicloeucalenol e o outro teve sua proposta estrutural sujeita à confirmação. Três antraquinonas livres foram identificadas como crisofanol, fisciona e emodina. Desta classe foram isolados também a 1,1',8,8',10-pentahidroxí-3,3'-dimetil-10,7'-biantraceno (10'-H,10'-H)-9,9'-diona e quatro glicosídeos, um antraquinônico e três antrônicos, cujos açúcares foram identificados como arabinose e ramnose. O crisofanol e a biantracenodiona acima referidos foram identificados como agliconas de dois dos glicosídeos. Propõe-se para os dois outros, quase a mesma estrutura antrônica ligada a um núcleo cromênico ao qual se prende a arabinose, em um caso, e a arabinose e ramnose no outro.

As identificações e determinações estruturais foram efetuadas utilizando-se os meios cromatográficos e espectrométricos usuais.

Um levantamento bibliográfico sobre antraquinonas naturais, sua ocorrência em animais, plantas superiores, fungos e líquens formam um capítulo suplementar desta dissertação.

ABSTRACT

Vatairea macrocarpa Ducke is a medium size tree with a very bitter wood which is largely used in woodworks.

Hardwood, leaves and seeds extracts were submitted to fractionation for isolation and identification for the major constituents.

Two kind of substances were isolated: triterpenes and anthraquinones. Two triterpenes were isolated belonging to the lanostane skeleton, one was identified as cycloeucalenol for the second one was proposed a structure to be confirmed.

Three free anthraquinones were identified: chrysophanol, physcion and emodin. From this class were also isolated 1,1',8,8',10-pentahydroxy-3,3'-dimethyl-10,7'-bianthracene (10'H,10'H)-9,9' dione and four glycosides, one anthraquinonic and three anthronic which sugars were identified as arabinose and rhamnose. The chrysophanol and the bianthracenedione above mentioned were identified as the aglycones of the two glycosides. For the aglycones of the two others glycosides are proposed a structure almost identical to a chromene fused to an anthrone holding an arabinose unit in the first case, and arabinose and rhamnose in the other.

The identifications and structural determinations were done by the usual chromatographic and spectroscopic methods.

A revision about the natural anthraquinone literature its occurrence in animal, plants, fungi and lichens is included as an additional chapter in this thesis.

INDICE

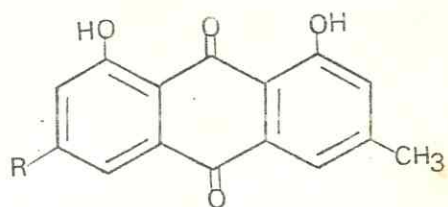
| | Página |
|---|--------|
| Agradecimentos..... | vi |
| Lista de Figuras..... | vii |
| Lista de Tabelas..... | ix |
| Lista de Abreviaturas..... | x |
| Lista de Fluxogramas..... | x |
| Lista de Quadros..... | xi |
| Lista de Esquemas..... | xi |
| Resumo..... | xii |
| Abstract..... | xiii |
| Introdução..... | 1 |
| A Planta..... | 4 |
| Antraquinonas Naturais - Ocorrência, Tipos Estruturais e Biossíntese..... | 7 |
| Determinação Estrutural das Antraquinonas..... | 72 |
| Determinação Estrutural dos Triterpenos..... | 106 |
| Determinação Estrutural dos Glicosídeos..... | 123 |
| Parte Experimental..... | 159 |
| Determinação da Atividade Antimicrobiana de <i>Vatairea macrocarpa</i> | 177 |
| Conclusões..... | 179 |
| Constantes Físicas dos Constituintes e Derivados..... | 180 |

1. INTRODUÇÃO

O estudo dos constituintes químicos de plantas da flora nordestina tem sido o objetivo dos trabalhos de química de produtos naturais realizados no Curso de Pós-Graduação em Química Orgânica da Universidade Federal do Ceará.

Nesta dissertação é estudada mais uma planta do Nordeste, *Vatairea macrocarpa* Ducke, conhecida vulgarmente como amargoso, nome que lhe é dado pelo intenso sabor amargo de sua madeira. A literatura consultada registra poucas informações sobre duas outras plantas deste gênero *V. heteroptera* e *V. guianensis*^(1,2). Nas três, se registra a ocorrência de crisofanol(1), um composto de natureza antraquinônica. Outra antraquinona; a emodina(2), ao lado de ácidos graxos em C₂₆ e C₂₄, 7-hidroxi-flavona(3), sitosterol(4) e formononetina(5) foram encontrados em *V. heteroptera* enquanto outra antraquinona, a fisciona(6) e uma antrona, a crisofanol-antrona(7) apareceram em *V. guianensis*. Há informações⁽³⁾ de que sua madeira é usada na fabricação de dormentes para estrada de ferro e que a absorção do pó de sua madeira formado no trabalho de serraria, provoca um efeito purgativo. Estas observações permitiram selecionar esta planta para estudo químico, com o objetivo de encontrar explicações para seu sabor amargo, sua propriedade purgativa e sua resistência à degradação biológica, vez que o único registro bibliográfico sobre constituintes químicos de *V. macrocarpa* se refere à simples determinação por cromatografia em camada delgada da presença de crisofanol⁽¹⁾. Fez-se também um le

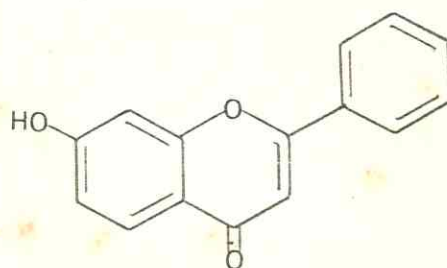
vantamento bibliográfico sobre compostos antraquinônicos naturais e suas respectivas fontes vegetais com vista à descoberta de possíveis correlações de natureza químico-taxonômica.



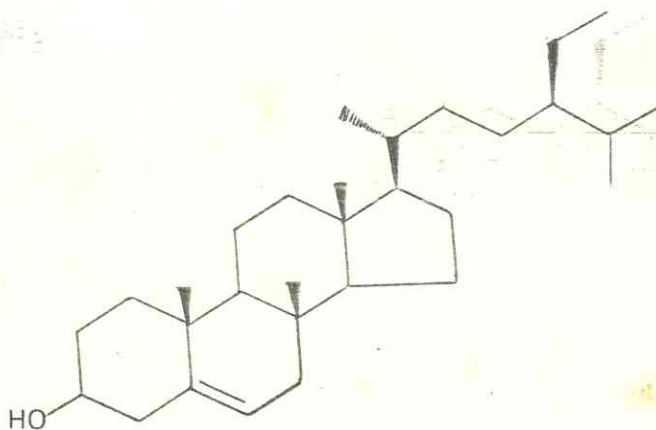
1 - R-H

2 - R=OH

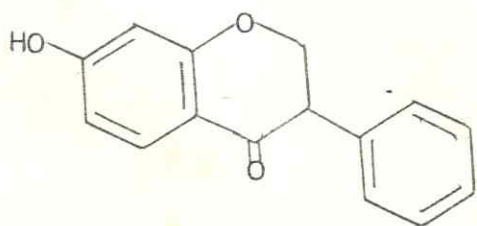
6 - R=OCH₃



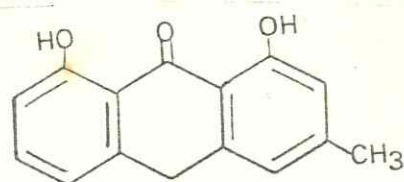
3



4



5



7

Esta dissertação compreende, assim, uma breve descrição da planta, uma monografia sobre os compostos antraquinônicos naturais, a descrição dos processos de isolamento, determinação estrutural e identificação dos principais constituintes químicos moleculares da planta e sùmulas individualizadas contendo as propriedades físicas de cada substância identificada nos diversos extrativos.

1.2. Referências Bibliográficas

1. FORMIGA, D., GOTTLIEB, C.R. MENDES, P.H., KOKETSU, M. *Phytochemistry*, 14, 828, 1975.
2. SIMATUPANG, M.H., DIETRICH, H.H. e GOTTWALD, H. *Holzforschung* Bd. 21, 89, 1967.
3. BRAGA, R. *Plantas do Nordeste, Especialmente do Ceará*, Mossoró, Escola Superior de Agricultura de Mossoró. V. XLII, 3a. Edição, 247, 1976.

2. A PLANTA

A espécie foi anteriormente descrita por DUCKE como *Tipuana amazônica* e por BENTHAM como *Tipuana macrocarpa*. Posteriormente, DUCKE verificou que as duas descrições correspondiam a uma única espécie cujo binome válido passou a ser *Vatairea macrocarpa* (BENTH) DUCKE⁽¹⁾.

V. macrocarpa, leguminosa papilionóideas, vulgarmente conhecida por Amargoso e Faveiro⁽²⁾ ocorre em diversas partes das regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste do Brasil. Por ser muito resistente, sua madeira é utilizada em obras de marcenaria e construção. Informações populares relatam sua atividade purgativa consequente ao trabalho de serraria desta madeira.

A descrição botânica transcrita a seguir foi cedida pelo Herbário Prisco Bezerra da UFC.

"Árvore frondosa, cerca de 8-9m de altura. Folhas com 5-7 pares de folíolos coriáceos, ovais de ápice retuso e de base subcordata, penínervios e reticulado-venoso, com as margens nerviformes. Estípulas nulas.

Flores violáceas dispostas em panículas amplas, terminais. Cálice glabro ou pubérulo. Corola com a peça vexilar oval-emarginata. Estames monodelfos, com o vexilar quase livre. Ovário uniovulado, estipitado, com o estilete incurvo.

Fruto sâmara, com asa terminal provida de venação pouco pronunciada".

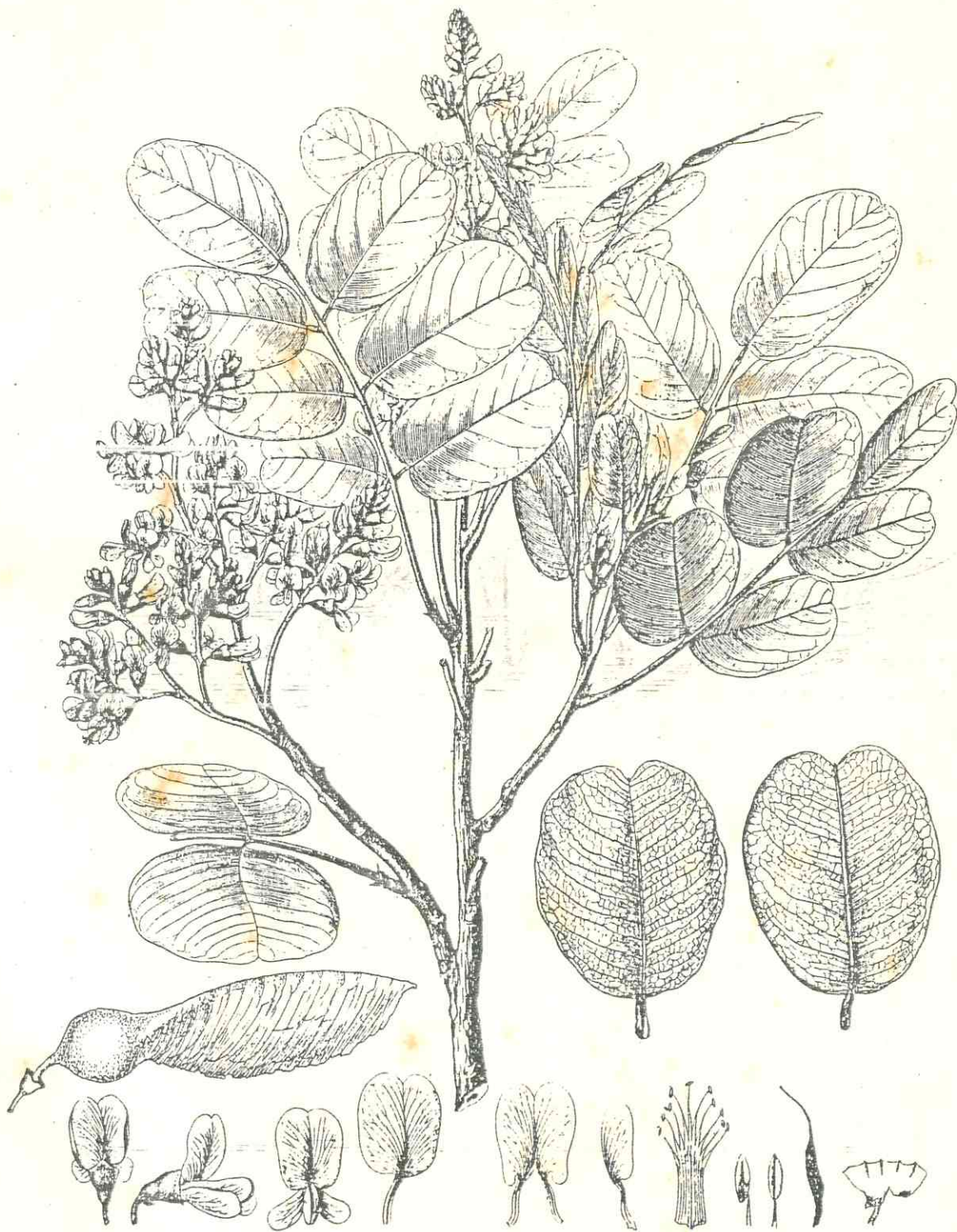


Fig.1. *Vatairea macrocarpa* (Benth) Ducke

* Adaptado da Flora Brasiliensis, Martius

Referências bibliográficas

1. BURKAIT, A. "Las Leguminosas Argentinas Silvestres e Cultivadas", 2a. Ed. Acme Agency, Buenos Aires, 231, 1952.
2. BRAGA, R. "Plantas do Nordeste, Especialmente do Ceará", Mossoro, Escola Superior de Agricultura de Mossoro, Vol. XLII, 3a. Ed. 247, 1976.

3. ANTRAQUINONAS NATURAIS - Ocorrência, tipos estruturais e biossíntese.

3.1. Introdução

As antraquinonas estão presentes na história desde os tempos mais remotos. Consta na Bíblia, Jo (19,39), que antes de ser sepultado o corpo de Jesus Cristo foi preparado com mirra e aloes, sendo o aloes um produto vegetal rico em antraquinonas.

Segundo o uso tradicional, as antraquinonas podem ser agrupadas em dois tipos: as que apresentam atividade purgativa e as usadas como corante. Verifica-se atualmente uma grande diversificação da atividade biológica, registrando-se as seguintes: os haloderivados como herbicidas, os aminoderivados como carcinogênicos e como antitermita, fungicida, helminticida, antipsoriático, moluscicida, bactericida e tuberculostático, outros tipos de derivados.

Modernamente, as antraquinonas se destacam no campo da síntese orgânica em laboratório como sensibilizador de fotopolimerização, inibidor de peroxidase, estabilizador de peróxido e indicador ácido para catálise. Elas apresentam ainda, utilidades diversas na indústria, quer em seu uso tradicional como corante para plásticos, poliésteres, algodão, antidegradante de celulose e lignina, como nos mais arrojados campos da tecnologia, por exemplo na fabricação de telas de cristal líquido, catalisador de fotodegradação de plásticos, agentes anticorrosivos e em eletrofotografia.

A aplicação de sua propriedade purgativa no entanto, con

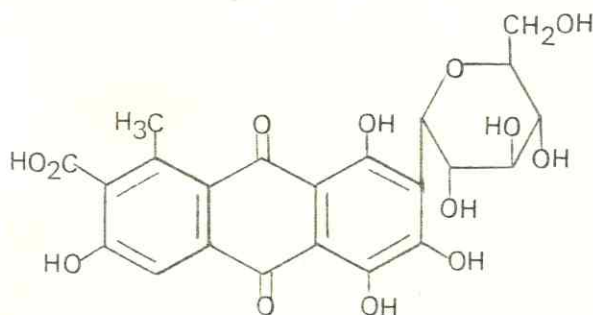
tinua contribuindo para a enorme demanda que existe no mundo deste tipo de substância, haja vista que o Japão importa cerca de 400T ao ano de compostos antraquinônicos para fins medicinais, e os Estados Unidos cerca de 140 toneladas anuais⁽²⁾.

3.2. Ocorrência em animais e plantas

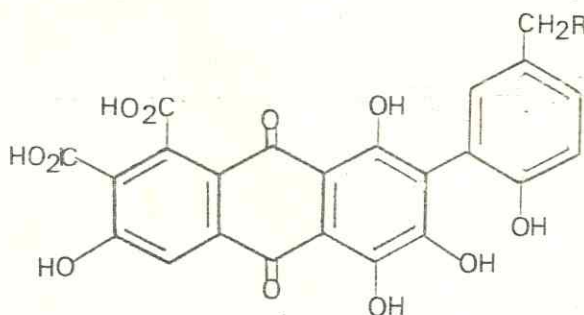
As antraquinonas estão distribuídas largamente no reino vegetal, desde as plantas superiores até aos fungos e líquens. Não há registro, no entanto de sua ocorrência em algas, musgos, fetos e gimnospermas⁽³⁾.

3.2.1. Antraquinonas de origem animal

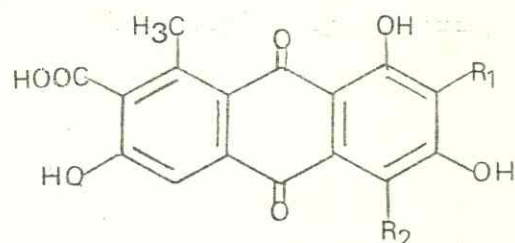
Várias antraquinonas de procedência animal são citadas na literatura⁽⁴⁾. O primeiro registro se refere a um corante posteriormente identificado como ácido carmínico⁽³⁾ que era utilizado pelos incas no Peru e está presente em um pequeno inseto, a colchinilha (*Dactylopius coccus* Costa).



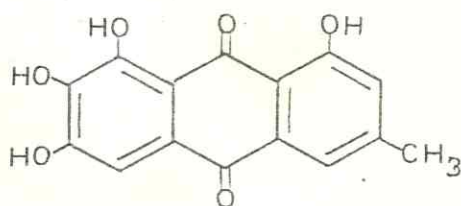
Depois de 1830, foi desenvolvido o cultivo da colchinilha na Espanha, Algéria, Ilhas Canárias e Java. O pigmento é obtido do inseto fêmea do qual se extrai cerca de 10% de ácido carmínico. Outras antraquinonas isoladas de insetos coccideos são relatadas. As antraquinonas chamadas ácidos laccaicos A, B, C, D e E (respectivamente 9, 10, 11, 12 e 13) e eritrolacina (14), isoeritrolacina (15) deoxieritrolacina (16) são obtidos de *Laccifer lacca* Kerr. Extrai-se também a 7-hidroxiemodina (17) de *Eriococcus confusus* Maskell, o ácido quermésico (18) de *Kermococcus ilicis* L. e o ácido ceroalbolínico (19) de *Ceroplastes albolineatus*, todas elas apresentando um padrão de substituição que se afasta bastante daquele que se observa em antraquinonas de plantas, exceto a 7-hidroxiemodina que é comum nestas.



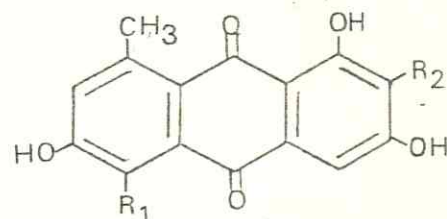
- 9: $R = \text{CH}_2\text{NHAc}$
 10: $R = \text{CH}_2\text{OH}$
 11: $R = \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
 13: $R = \text{CH}_2\text{NH}_2$



- 12: $R_1 = R_2 = \text{H}$
 18: $R_1 = \text{H}; R_2 = \text{OH}$
 19: $R_1 = \text{OH}; R_2 = \text{H}$

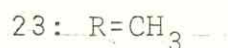
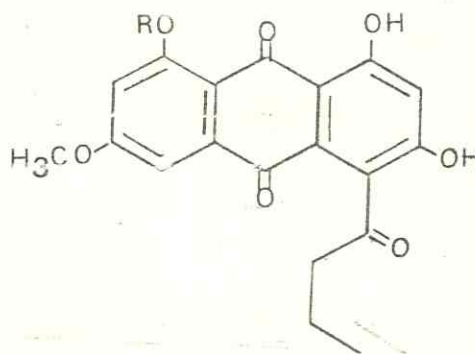
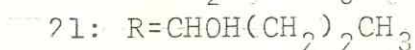
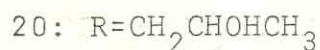
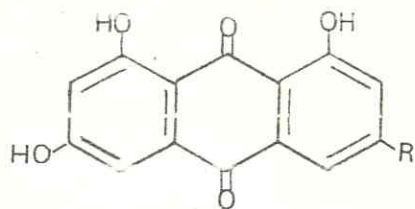


17



- 14: $R_1 = \text{OH}; R_2 = \text{H}$
 15: $R_1 = \text{H}; R_2 = \text{OH}$
 16: $R_1 = R_2 = \text{H}$

Outros insetos, não coccídeos, dos quais se obtêm antraquinonas, são: *Ptilometra australis* Wilton (Ptilometrídæ) fornecendo isorhodoptilometrína (20) e S-rhodoptilometrína (21), *Comatula pectinata* L. e *C. cratera* A.H. Clark (Comasterídæ) produzindo rhodocomatulína-6-metileter (22) e rhodocomatulína-6,8-dimetil éter (23).



3.2.2. Antraquinonas de plantas superiores

As antraquinonas de plantas superiores ocorrem principalmente em quatro famílias fornecedoras das conhecidas drogas purgativas. Estas famílias são: Polygonaceae (Ruibarbo), Liliaceae (Aloes) Leguminosas (Sene) e Rhamnaceae (Cáscara Sagrada). Pesquisa bibliográfica abrangendo o período de 78 anos (1907-85) indica porém a existência de 210 espécies, nas quais ocorrem 130 compostos antraquinônicos. Quatro famílias detêm o maior número de espécies portadoras de antraquinonas: Rubiaceae com 53 espécies, Polygonaceae com 43 espécies, Caesalpiniaceae com 23 espécies e Liliaceae com

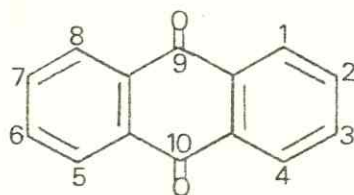
21 espécies. Outras 66 espécies estão distribuídas em 23 outras famílias. Esta distribuição é mostrada na Lista I onde se discrimina as espécies respectivas famílias e as antraquinonas isoladas. Estas são encontradas em todas as partes do vegetal pois nada foi encontrado com relação a que órgãos específicos da planta elas são formadas preferencialmente (Lista I).

3.2.3. Antraquinonas de fungos e líquens

Muitas das antraquinonas produzidas por fungos e líquens são encontradas em plantas superiores, porém, algumas delas têm sua produção ligada exclusivamente aos fungos e líquens (Lista II e III).

3.3. Caminhos de biossíntese

Quanto ao padrão de substituição as antraquinonas naturais isoladas de plantas superiores pertencem principalmente a dois tipos estruturais: a) antraquinonas substituídas em somente um dos anéis que se formam via mista chiquimato-mevalonato; b) antraquinonas substituídas nos dois anéis que em geral se formam via acetato-malonato. O esqueleto carbônico e a numeração estão representados na estrutura desenhada a seguir:



3.3.1. Biossíntese via acetato-malonato (Tipo I)

O caminho biossintético que leva a formação deste tipo estrutural envolve a condensação de uma unidade de acetilcoenzima A como iniciador e sete unidades de malonilcoenzima A como continuador, que conduz a uma cadeia poli-beta-cetometilênica da qual se forma a antrona (26) que posteriormente sofre oxidação em C10 ou C9 a uma antraquinona (Esquema II). Modificações no precursor formal originam enorme diversidade de derivados antraquinônicos desta classe.

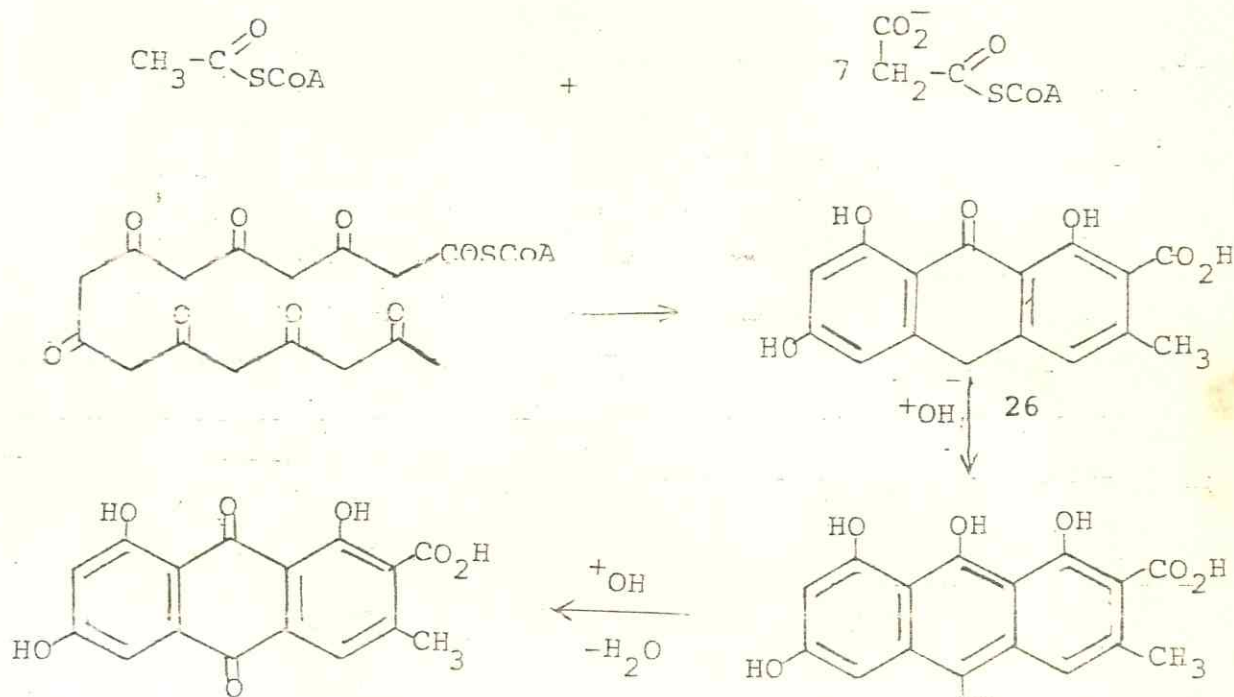
As famílias que contêm mais representantes que se formam via acetato-malonato são: Caesalpiniaceae contendo 18 diferentes derivados, Rubiaceae com 17 derivados, Scrofulariaceae com 14 derivados e Ramnaceae possuindo 12 derivados (Tabela 1, pág. 44).

Constam na literatura seis exemplos de antraquinonas cuja estrutura não se enquadram exatamente em nenhuma das vias comprovadas (Tipo III). Admitiu-se a princípio, tratar-se de um terceiro caminho biossintético para antraquinonas de plantas superiores, porém, após análise de literatura atualizada concluiu-se que o caminho biossintético que forma estas antraquinonas seguia as vias tradicionais já descritas com modificações incomuns⁽⁸¹⁾.

De acordo com a tabela 1, poucas famílias se restringem a produzir antraquinonas de um só tipo biossintético e este fato ocorre preferencialmente com aquelas que produzem antraquinonas do tipo I. Observam-se que Caesalpiniaceae, Clusiaceae e Fabaceae produzem somente antraquinonas via acetato-malonato enquanto as Rubiaceae produzem 15 derivados via chiquimato-mevalonato, 17

derivados via acetato-malonato e 4 derivados modificados (Tipo III).

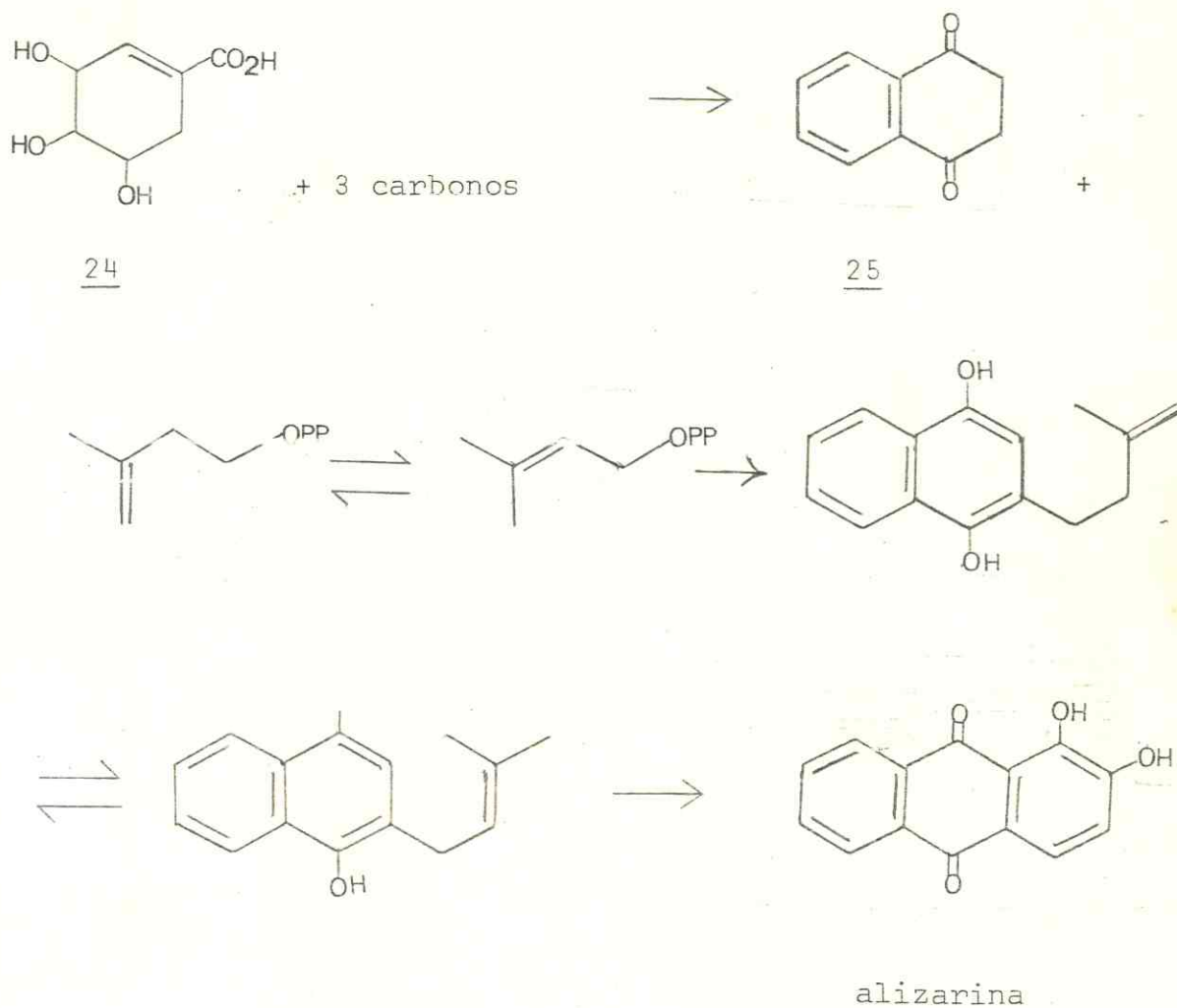
Esquema I . Biossíntese de antraquinonas via acetato-malonato.



3.3.2. Biossíntese via chiquimato-mevalonato (Tipo II)

O caminho desta via biossintética se inicia a partir do ácido do chiquímico (24)⁽⁴⁾, o qual incorpora três átomos de carbono oriundos do glutamato levando a um precursor intermediário em C10 (25) tipo naftoquinônico. Este intermediário sofre prenilação levando a formação de terceiro anel. Ocorrem em seguida, modificações como descarboxilação, hidroxilação, metilação, etc. (Esquema I).

Esquema II. Biossíntese de antraquinona via chiquimato-mevalonato.

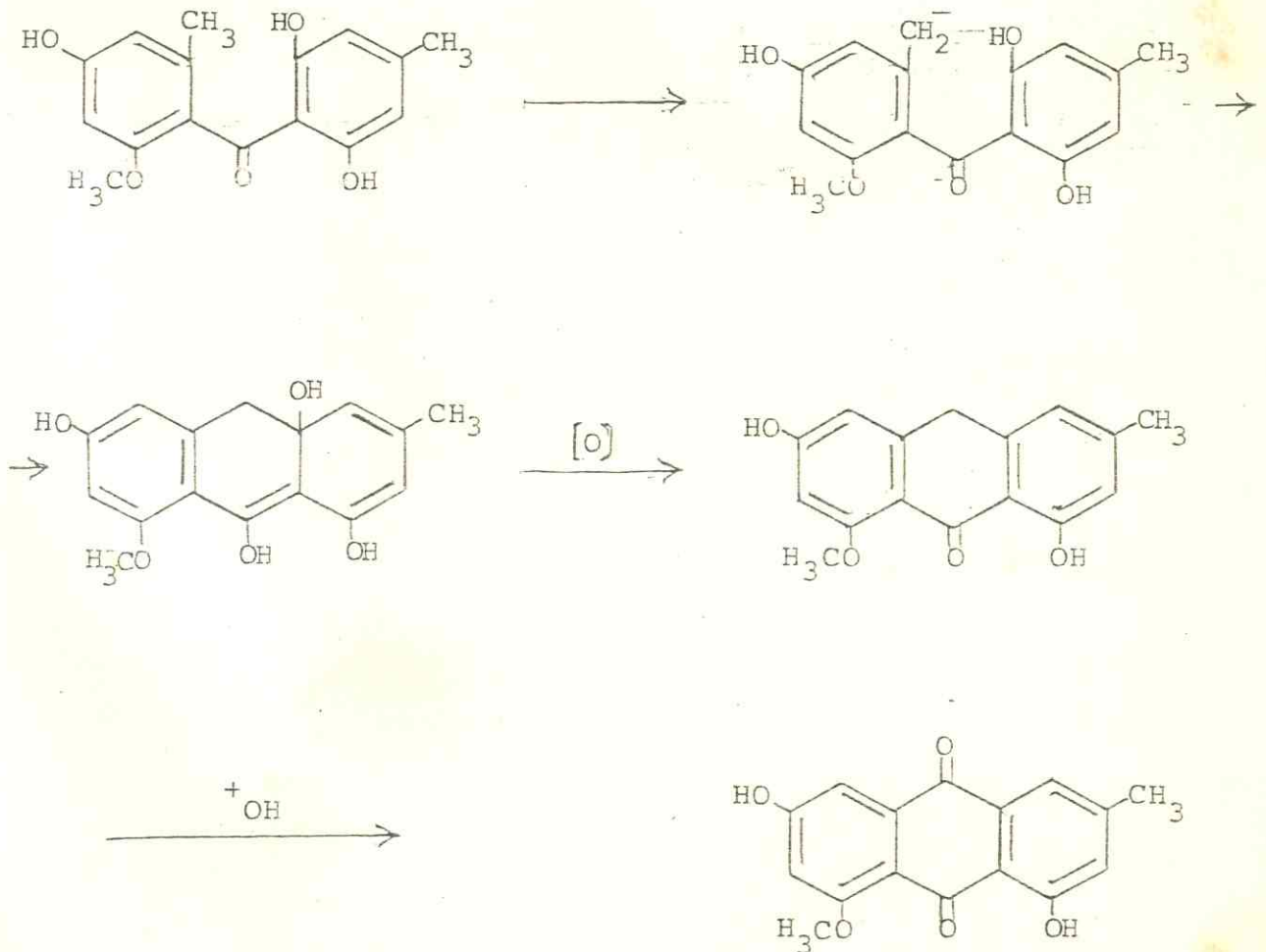


Neste tipo estrutural estão englobadas 57 antraquinonas que ocorrem principalmente em Rubiaceae que apresentam 15 diferentes derivados, Scrofulariaceae com 19 derivados, Bignoniaceae com 9 derivados e Verbenaceae com 10 derivados (Tabela 1 ,pág. 44).

3.3.3. Caminho biossintético de antraquinonas de fungos e líquens

Uma terceira teoria é proposta para explicar o caminho biossintético das antraquinonas isoladas de fungos e líquens (5). Devido a co-ocorrência de benzofenonas e antraquinonas observadas em culturas de *Aspergillus terreus* e *Penicillium frequentans* foi possível sugerir que as antraquinonas de fungos e líquens se formam a partir de benzofenonas (Esquema III).

Esquema III. Biossíntese de antraquinonas de fungos e líquens.



3.3.4. - Distribuição de antraquinonas em plantas superiores, fungos e líquens.

Este item corresponde a uma revisão bibliográfica sobre antraquinonas sua distribuição na natureza e seus tipos estruturais. Inicialmente foram preparadas com auxílio de microcomputador duas listas ordenadas alfabeticamente pelos nomes das espécies produtoras de antraquinonas e compostos correlatos, compreendendo plantas superiores, fungos e líquens, suas respectivas antraquinonas, bem como os números referentes a bibliografia consultada.

Em seguida foi preparada a relação das antraquinonas de plantas superiores e seus respectivos tipos de biossíntese, dispostos por ordem alfabética das famílias botânicas. Nesta tabela foi incluído também uma coluna indicativa e do número de vezes que a antraquinona foi registrada em espécies de cada família, o que permite uma avaliação do tipo de biossíntese preferencial em cada caso.

Para facilitar a interpretação dos nomes vulgares encontrados na literatura pertinente, foi incluída neste item uma lista dos nomes vulgarmente utilizados para denominar as antraquinonas e de seus correspondentes nomes químicos, de acordo com a nomenclatura adotada em Chapman & Hall (Ed.,) Dictionary of Organic Compounds, N.Y., (USA), 5th Ed., 1982.

Complementando este conjunto de informações há uma coleção de 153 fórmulas estruturais, assinaladas com numeração sequencial, que encontra correspondências na lista dos nomes vulgares.

Lista I. DISTRIBUIÇÃO DE ANTRAQUINONAS EM PLANTAS SUPERIORES - Listagem por espécies

| ESPECIES | FAMÍLIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. | |
|--|-----------------|----------------|---------------------------|--------------------|-----|
| ABRUS CANTONIENSIS (*) | FABACEAE | NÃO REFERIDA | CRISOFANOL | 006 | |
| | | | FISCIONA | 006 | |
| ADIPERA JAHNII (=SENNA SANTANDERENSIS (BRIT. & KILL.) I.B.) | CAESALPINIACEAE | FOL/ RAM/ SEM | CRISAZINA | 007 | |
| AFROMOMUM GIGANTEUM K.SCHUM. | ZINGIBERACEAE | CAULE | CRISOFANOL | 008 | |
| | | | FISCIONA | 008 | |
| ALOE AFRICANA MILL. | LILIACEAE | FOLHAS | ALOE-EMODINA | 009 | |
| | | | CRISOFANOL | 009 | |
| ALOE ARBORESCENS v. NATALENSIS BERGER. | | | ALOE-EMODINA | 010 | |
| ALOE BOERHAVIENSIS MILL. (=A. VERA L.) | | | ALOE-EMODINA | 011 | |
| | | | CRISOFANOL | 011 | |
| ALOE MADAGASCARIENSIS BERGER | | | ALOE-EMODINA | 012 | |
| ALOE PRETORIENSIS POLE EVANS | | | ALOE-EMODINA | 012 | |
| ALOE SAPONARIA HAW. | | | ALOE-EMODINA | 009 | |
| | | | CAULE | ALOE-SAPONARINA-I | 013 |
| | | | | ALOE-SAPONARINA-II | 014 |
| | | | FOLHA | CRISOFANOL | 009 |
| ALVARADOA AMORPHOIDES LIEBM. | SIMARUBACEAE | RAMOS | CAULE | DEOXIERITROLACCINA | 015 |
| | | | | CRISOFANOL | 016 |
| | | | | SKIKIZARINA | 016 |
| AMENTOTAXUS ARGOTRAENIA PILGER. | TAXACEAE | CERNE | ANTRAGALOL, 2,3-DIOME | 017 | |
| | | | CRISOFANOL | 017 | |
| ANTENNARIA DIOICA GAERTN. | ASTERACEAE | NÃO REFERIDA | NÃO IDENTIFICADA | 018 | |
| ASPERULA CILIATA ROCHEL. | RUBIACEAE | RAIZ | ALIZARINA | 019 | |
| ASPERULA ODORATA L. | | | ALIZARINA | 019 | |
| | | | ALIZARINA, 1-OME | 020 | |
| | | | ALIZARINA, 2-OME | 020 | |
| | | | ANTRAQUINONA, 1-MEO, 2-ME | 021 | |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-MEO | 021 | |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-OH | 021 | |
| | | | LUCIDINA | 022 | |
| | | | PSEUDOPURPURINA | 023 | |
| PURPURINA | 024 | | | | |
| RUBIADINA | 025 | | | | |
| XANTHOPURPURINA | 025 | | | | |

DISTRIBUIÇÃO DE ANTRAQUINONAS EM PLANTAS SUPERIORES - Listagem por espécies

| ESPÉCIES | FAMÍLIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. |
|---|-----------------|----------------|------------------------|------|
| ASPERULA ODRATA L. | RUBIACEAE | RAIZ | XANTHOPURPURINA, DIOME | 025 |
| ASPHODELINE LUTEA REICHB. | LILIACEAE | RAIZ | ALOE-EMODINA | 026 |
| | | | CRISOFANOL | 027 |
| ASPHODELUS ALBUS WILD. v. DELPHINENSIS | | TUBÉRCULO | ALOE-EMODINA | 028 |
| | | | CRISOFANOL | 028 |
| ASPHODELUS ALBUS WILLD. | | RAIZ | ALOE-EMODINA | 026 |
| | | | CRISOFANOL | 027 |
| ASPHODELUS CERASIFERUS F-GAY | | TUBÉRCULO | ALOE-EMODINA | 028 |
| | | | CRISOFANOL | 028 |
| ASPHODELUS MICROCOCCUS (a) | | | ALOE-EMODINA | 028 |
| | | | CRISOFANOL | 028 |
| | | | CRIZASINA | 028 |
| BULBINE ANNUA WILLD. | | FOLHAS/RAIZ | ALOE-EMODINA | 009 |
| | | | CRISOFANOL | 009 |
| BULBINE ASPHODELOIDES SPRENG. | | | ALOE-EMODINA | 009 |
| | | | CRISOFANOL | 009 |
| CAJANIUS CAJAN MILLSP. (=C. INDICUS SPRENG.) | FABACEAE | CC DA RAIZ | CAJAQUINONA | 029 |
| CASSIA ACUTIFOLIA DELILE (=C. SENNA L.) | CAESALPINIACEAE | FOLHA/FRUTO | ALOE-EMODINA | 030 |
| | | | CRISOFANOL | 031 |
| CASSIA ALATA (b) | | RAIZ | ISOCRISOFANOL, 3-DH | 015 |
| CASSIA DIDYMOBOTRYA BENTH. (=SENNA DIDYMOBOTRYA (FRES) IB.) | | FOLHAS | ALOE-EMODINA | 032 |
| | | | CRISOFANOL | 032 |
| CASSIA FRONDOSA (c) | | NAO REFERIDA | CRISOFANOL | 032 |
| | | | EMODINA | 033 |
| | | | RHEINA | 033 |
| CASSIA GARRETIANA CRAIB. (=SENNA GARRETIANA (CRAIG.) IB.) | | CERNE | CRISOFANOL | 034 |
| CASSIA JAVANICA RIED. | | FOLHAS | ALOE-EMODINA | 035 |
| | | | CRISOFANOL | 035 |
| | | | RHEINA | 035 |

DISTRIBUIÇÃO DE ANTRAQUINONAS EM PLANTAS SUPERIORES - Listagem por espécies

| ESPÉCIES | FAMÍLIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. |
|--|-----------------|----------------|----------------------------|------|
| CASSIA MARGINATA ROXB. | CAESALPINIACEAE | SEMENTE | CRISOFANOL | 036 |
| | | | EMODINA | 036 |
| | | | FISCIONA | 036 |
| CASSIA MARILANDICA L. (=SENNA MARILANDICA (L.) LINK.) | | FOLHAS | CRISOFANOL | 037 |
| | | | FISCIONA | 037 |
| CASSIA OBTUSIFOLIA L. (=SENNA OBTUSIFOLIA (L.) IB.) | | SEMENTE | AURANTIO-OBTUSINA | 038 |
| | | | CRISOFANOL | 039 |
| | | | FISCIONA | 039 |
| | | | OBTUSINA | 038 |
| CASSIA OCCIDENTALIS L. (=SENNA OCCIDENTALIS (L.) IB.) | | RAIZ | CRISOFANOL | 040 |
| | | | EMODINA | 040 |
| | | | FISCIONA | 040 |
| | | | HELMINTHOSPORINA | 040 |
| | | | ISLANDICINA | 040 |
| | | | XANTHORINA | 040 |
| CASSIA OVATA MERAT & LENS ex BEIGER | | FOLHA | NAO IDENTIFICADA | 006 |
| CASSIA PODOCARPA GUILL. & PERR. | | | EMODINA | 041 |
| CASSIA PUMILA LAM. (=SENNA COBANENSIS (BRIT. & ROSE) IB.) | | | EMODINA | 042 |
| | | | FISCIONA | 042 |
| CASSIA RENIGERA WALL. | | SEMENTES | ISOCRISOFANOL 3,5,7-TRIMED | 043 |
| CASSIA RETICULATA WILLD. (=SENNA RETICULATA (WILLD.) IB.) | | FOLHA | CRISOFANOL | 044 |

DISTRIBUIÇÃO DE ANTRAQUINONAS EM PLANTAS SUPERIORES - Listagem por espécies

| ESPECIES | FAMILIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. |
|--|-----------------|----------------|------------------------------------|------|
| CASSIA RETICULATA WILLD. (= SENNA RETICULATA (WILLD.) IB.) | CAESALPINIACEAE | FOLHA | EMODINA | 044 |
| CASSIA ROGEONI GHESQ. | | FOLIOLOS | CRISOFANOL | 045 |
| | | | EMODINA | 045 |
| | | | FISCIONA | 045 |
| CASSIA SENNA L. (= SENNA ALEXANDRINA P. MILL.) | | CULT. TECIDO | ALOE-EMODINA | 046 |
| | | FOL/FRUTO | ALOE-EMODINA | 029 |
| | | CULT. TECIDO | CRISOFANOL | 046 |
| | | | EMODINA | 046 |
| | | | FISCIONA | 046 |
| | | | RHEINA | 046 |
| CASSIA SINGEANA DELILE (= C. GORATENSIS - FRESEN.) | | RAIZ/SEMENTE | CRISOFANOL | 047 |
| | | | COPAREOLATINA, 1, (5) 6, 7, TRIOME | 047 |
| | | | FISCIONA | 047 |
| CASSIA SOPHERA (d) | | CERNE | EMODINA, 2, 7-DIOH, 6, 7-DIOME | 048 |
| | | | EMODINA, 2-OH, 7-MEO, 8-OME | 048 |
| | | CC DA RAIZ | ISOCRISOFANOL, 3, 6-DIMEO, 7-VINIL | 049 |
| | | | ISOCRISOFANOL, 3, 6-DIMEO | 049 |
| CASSIA SPECTABILIS DC. (= SENNA SPECTABILIS v. SPECTABILIS IB.) | | RAIZ | ISOCRISOFANOL, 3-OH | 015 |
| CASSIA TORA L. (= SENNA OBTUSIFOLIA (L.) IB.) | | SEMENTE | CRISO-OBTUSINA | 050 |
| | | | CRISOFANOL | 051 |
| CASSIA TOROSA DAVE (= SENNA SOPHERA (L.) ROXB. | | | CRISOFANOL | 052 |

DISTRIBUIÇÃO DE ANTRAQUINONAS EM PLANTAS SUPERIORES - Listagem por espécies

| ESPÉCIES | FAMÍLIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. | |
|--|-----------------|----------------|------------------------------|-----------------------|-----|
| CASSIA TOROSA CAVE (=SENNA SOPHERA (L.) ROXB. | CAESALPINIACEAE | SEMENTE | EMODINA | 052 | |
| | | | FISCIONA | 052 | |
| CINCHONA LEDGERIANA MOENS. EX TRIMEN | RUBIACEAE | CASCA | NÃO IDENTIFICADA | 053 | |
| CLAUSENA HEPTAPHYLLA WIGHT. & ARN. | RUTACEAE | | TECTOQUINONA | 054 | |
| CLUYTIA SIMILIS MUELL. ARG. | EUPHORBIACEAE | FOLHAS | CRISOFANOL | 027 | |
| COELOSPERMUM PANICULATUM F. MUELL. | RUBIACEAE | CC DA RAIZ | DAMNACANTHOL | 055 | |
| | | | NORDAMNACANTHAL | 056 | |
| | | | RUBIADINA | 025 | |
| | | | COELULATINA | 057 | |
| | | | LUCIDINA | 022 | |
| COELOSPERMUM RETICULATUM BENTH. | | | RUBIADINA | 025 | |
| | | | XANTHOPURPURINA, 3-OME, 6-ME | 055 | |
| | | | LUCIDINA | 058 | |
| | | | RUBIADINA | 058 | |
| COMMITHECA LIEBRECHTSIANA (DE WILLD. & THUR.) BREMEK. | | RAIZ/CASCA | LUCIDINA | 058 | |
| | | | RUBIADINA | 058 | |
| COPROSMA ACEROSA A. CUNN. | | CASCA | ANTRAQUINONA, 3-OH, 2-ME | 059 | |
| | | | LUCIDINA | 022 | |
| | | | RUBIADINA | 025 | |
| | | | SORANGIDIOL | 060 | |
| COPROSMA AREOLATA CHEEEM. | | | COPAREOLATINA | 061 | |
| | | | MAJORONAL | 061 | |
| COPROSMA AUSTRALIS ROBINSON | | | COPAREOLATINA, DIOME | 062 | |
| | | | MORINDONA | 063 | |
| | | | RUBIADINA | 025 | |
| | | | SORANGIDIOL | 060 | |
| | | | NÃO IDENTIFICADA | 064 | |
| COPROSMA FOETIDISSIMA (e) | | | ANTRAQUINONA, 3-OH, 3-ME | 059 | |
| COPROSMA LUCIDA FORST. | | | LUCIDINA | 022 | |
| | | | RAIZ | SORANGIDIOL | 024 |
| | | | CASCA | ANTRAGALOL, 1,3-DIOME | 065 |
| COPROSMA LUNARIIFOLIA HOOK. | | | ALIZARINA, 1-OME | 066 | |
| COPROSMA PARVIFLORA HOOK. | | RAIZ | ALIZARINA, 2-OME | 066 | |

DISTRIBUIÇÃO DE ANTRAQUINONAS EM PLANTAS SUPERIORES - Listagem por espécies

| ESPÉCIES | FAMÍLIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. |
|---|------------------|----------------|----------------------------|------|
| COPROSMA PARVIFLORA HOOK. | RUBIACEAE | RAIZ | ALIZARINA,6-ME | 066 |
| | | | MORIDONA | 066 |
| | | | RUBIADINA | 066 |
| | | | RUBIADINA | 025 |
| | | | RUBIADINA,1-OME | 066 |
| | | | RUBIADINA,1-OME | 067 |
| COPROSMA RAMMINOIDES A.CUNN. | | CC DA RAIZ | ANTRAGALOL,1,2-DIOME | 065 |
| CRUCIANELA MARITIMA L. | | RAIZ | ALIZARINA | 019 |
| DALBERGIA SISSOO ROXB. | FABACEAE | CASCAS | XANTHORINA | 068 |
| DAMNACANTHUS INDICUS v. MICROPHYLLUS MAKINO | RUBIACEAE | RAIZ | DAMNACANTAL | 056 |
| | | | JUZUNOL | 069 |
| DAMNACANTHUS MAJOR SIEB. & ZUCE | | | DAMNACANTAL | 056 |
| | | | DAMNACANTOL | 055 |
| | | | JUZUNAL | 070 |
| | | | JUZUNOL | 069 |
| | | | MAJORONAL | 071 |
| | | | NORDAMNACANTOL | 056 |
| | | | NORJUZUNAL | 069 |
| | | | XANTHOPURPURINA,2-BENZIL | 072 |
| DAMNACANTHUS MAJOR v. PARVIFOLIUS KOIDZ. | | | JUZUNAL | 070 |
| | | | JUZUNOL | 070 |
| DIGITALIS CANARIENSIS v. ISABELLIANA LINDINGER | SCROPHULARIACEAE | FOLHA | ANTRAQUINONA,2-ME,3-OH | 059 |
| | | | PACHYBASINA METIL ETER | 073 |
| DIGITALIS FERRUGINEA L. | | RAIZ | DIFERROL | 074 |
| | | | DIFERRUGINOL | 074 |
| | | | PHOMARINA | 074 |
| DIGITALIS GRANDIFLORA MILLER | | | PHOMARINA | 074 |
| DIGITALIS LAMARKII WERNER | | | ANTRAQUINONA,1OH,3COOH | 074 |
| | | | ANTRAQUINONA,1OH,(x)CHAZOH | 074 |

DISTRIBUIÇÃO DE ANTRAQUINONAS EM PLANTAS SUPERIORES - Listagem por espécies

| ESPECIES | FAMÍLIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. |
|------------------------------|------------------|----------------|---------------------------|------|
| DIGITALIS LAMARKII WERNER | SCROPHULARIACEAE | RAIZ | DIGITOLUTEINA | 074 |
| | | | ISOCRISOFANOL | 074 |
| | | | MADEIRINA | 074 |
| | | | PACHYBASINA | 074 |
| | | | PHOMARINA | 074 |
| | | | TECTONA, 3,8-DIOH, 4-MED | 074 |
| | | | TECTONA, 5-MED, 8OH | 074 |
| DIGITALIS LANATA EHRH. | | FOLHAS | ANTRAQUINONA, 1-MED, 2-ME | 021 |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-ME, 3-MED | 059 |
| | | | DIGITOLUTEINA | 066 |
| DIGITALIS LUTEA L. | | | PACHYBASINA | 075 |
| | | | DIGITOLUTEINA | 066 |
| DIGITALIS ORIENTALIS (f) | | RAIZ | DIGITOLUTEINA | 076 |
| | | | ISOCRISOFANOL | 013 |
| | | | MADEIRINA | 076 |
| | | | PACHYBASINA | 075 |
| | | | PHOMARINA | 014 |
| | | | ZIGANEINA | 014 |
| DIGITALIS PURPUREA L. | | FOLHAS | ALIZARINA, 3-ME | 066 |
| | | | ANTRAQUINONA, 1-MED, 2-ME | 021 |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-ME, 3-MED | 059 |
| | | | CRISOFANOL | 027 |
| | | | DIGITOLUTEINA | 066 |
| | | | DIGITOPURPONA | 077 |
| | | | ISOCRISOFANOL | 013 |
| | | | PACHYBASINA METIL ETER | 073 |
| | | | PHOMARINA, 6-OME | 078 |
| DIGITALIS SCHISHKINII WERNER | | RAIZ | DIGITOPURPONA | 079 |
| | | | ISOCRISOFANOL | 013 |
| | | | MADEIRINA | 076 |
| | | | PHOMARINA | 014 |
| | | | QUINIZARINA, 2-ME | 014 |
| | | | ZIGANEINA | 014 |
| DIGITALIS TROJANA WERNER | | | ALIZARINA, 3-ME | 074 |

DISTRIBUIÇÃO DE ANTRAQUINONAS EM PLANTAS SUPERIORES - Listagem por espécies

| ESPÉCIES | FAMÍLIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. |
|---------------------------------------|------------------|----------------|---|------|
| DIGITALIS TROJANA WERNER | SCROPHULARIACEAE | RAIZ | ALIZARINA, 3-ME, 4, 5-DIOH | 074 |
| | | | ALIZARINA, 3-ME, 4-OH | 074 |
| | | | ANTRAQUINONA, 1, 5-DIOH, 3-CH ₂ OH | 074 |
| | | | ANTRAQUINONA, 1-OH, (x)CH ₂ OH | 074 |
| | | | ANTRAQUINONA, 1-OH, 3-CH ₂ OH | 074 |
| | | | DIGITOLUTEINA | 074 |
| | | | DIGITOPURPONA | 074 |
| | | | ISOCRISOFANOL, 3-OH, 4-MEO | 074 |
| | | | ISOCRISOFANOL, 4-MEO | 074 |
| | | | MADEIRINA | 074 |
| | | | PACHYBASINA | 074 |
| | | | PHOMARINA | 074 |
| | | | TECTONA, 1-OH | 074 |
| | | | TECTONA, 4-MEO, 8-OH | 074 |
| | | | TECTONA, 4-OH | 074 |
| DIGITALIS VIRIDIFLORA LINDLEY | | FOLHA | ZIGANEINA | 074 |
| | | | DIGITOLUTEINA | 066 |
| | | | PHOMARINA | 023 |
| PHOMARINA, 1, 6-DIOME, 2-OH | 080 | | | |
| ELEUTHERINE AMERICANA MERRIL EX HEYNE | IRIDACEAE | BULBO | ALIZARINA, 3-COOOME, 4-ME, 5-OH | 081 |
| EREMURUS BUNGEI BAK. | LILIACEAE | RAIZ | CRISOFANOL | 027 |
| EREMURUS HIMALAICUS BAK. | | | CRISOFANOL | 027 |
| EREMURUS ROBUSTUS REBEL. | | | CRISOFANOL | 027 |
| FABIANA IMBRICATA RUIZ & PAV. | SOLANACEAE | RENDOVOS | ERITROGLAUCINA | 082 |
| | | | FISCIONA | 082 |
| GALIUM APARINE L. | RUBIACEAE | RAIZ | ANTRAQUINONA, 1-MEO, 2-ME | 021 |
| GALIUM ATHERODES SPRENG. | | | ALIZARINA, 1-OME | 020 |
| | | | ALIZARINA, 2-OME | 020 |
| GALIUM DASYPPODUM KLOKOV. | | | RUBIADINA, 1-OME | 025 |
| GALIUM MOLLUGO L. | | | ALIZARINA | 019 |
| | | | ALIZARINA, 1-OME | 020 |
| | | | ALIZARINA, 2-OME | 020 |
| | | | ANTRAQUINONA, 1-MEO, 2-ME | 021 |
| | | | ANTRAQUINONA, 1-OH, 2-ME | 021 |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-MEO | 021 |

DISTRIBUIÇÃO DE ANTRAQUINONAS EM PLANTAS SUPERIORES - Listagem por espécies

| ESPÉCIES | FAMÍLIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. | | | |
|---------------------------|-----------|----------------|---------------------------|------|--|------------------|-----|
| GALIUM MOLLUGO L. | RUBIACEAE | RAIZ | ANTRAQUINONA, 2-OH | 021 | | | |
| | | | PSEUDOPURPURINA | 023 | | | |
| | | | PURPURINA | 024 | | | |
| | | | RUBIADINA | 067 | | | |
| | | | XANTHOPURPURINA | 067 | | | |
| GALIUM PUMILLUM L. | | | ALIZARINA | 019 | | | |
| | | | ALIZARINA, 1-OME | 020 | | | |
| | | | ALIZARINA, 2-OME | 020 | | | |
| | | | ANTRAQUINONA, 1-MED, 2-ME | 019 | | | |
| | | | ANTRAQUINONA, 1-OH, 2-ME | 019 | | | |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-MED | 019 | | | |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-OH | 019 | | | |
| | | | PSEUDOPURPURINA | 023 | | | |
| | | | PURPURINA | 024 | | | |
| | | | RUBIADINA | 067 | | | |
| | | | XANTHOPURPURINA | 067 | | | |
| | | | GALIUM SAXATILE L. | | | ALIZARINA | 019 |
| | | | | | | ALIZARINA, 1-OME | 020 |
| ALIZARINA, 2-OME | 020 | | | | | | |
| ANTRAQUINONA, 1-MED, 2-ME | 021 | | | | | | |
| ANTRAQUINONA, 1-OH, 2-ME | 021 | | | | | | |
| ANTRAQUINONA, 2-MED | 021 | | | | | | |
| ANTRAQUINONA, 2-OH | 021 | | | | | | |
| PSEUDOPURPURINA | 023 | | | | | | |
| PURPURINA | 024 | | | | | | |
| RUBIADINA | 067 | | | | | | |
| XANTHOPURPURINA | 067 | | | | | | |
| GALIUM VERUM L. | | | | | | ALIZARINA | 021 |
| | | | | | | ALIZARINA, 1-OME | 020 |
| | | | ALIZARINA, 2-OME | 020 | | | |
| | | | ANTRAQUINONA, 1-MED, 2-ME | 021 | | | |
| | | | ANTRAQUINONA, 1-OH, 2-ME | 021 | | | |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-MED | 021 | | | |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-OH | 021 | | | |
| | | | RUBIADINA | 067 | | | |

DISTRIBUIÇÃO DE ANTRAQUINONAS EM PLANTAS SUPERIORES - Listagem por espécies

| ESPÉCIES | FAMÍLIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. |
|--|------------------|----------------|---------------------------------|------|
| GALIUM VERUM L. | RUBIACEAE | RAIZ | XANTHOPURPURINA | 067 |
| GYMNEMA SYLVESTRE (RETZ.)SCHULT. | ASCLEPIADACEAE | FOLHAS | NÃO IDENTIFICADA | 083 |
| HAPLOPAPPUS BAYLAHVEN REMY | ASTERACEAE | FOLHA/LENHO | CRISOFANOL | 084 |
| | | | EMODINA | 084 |
| | | | QUINISARINA | 084 |
| | | FOLHA/CAULE | RHEINA | 084 |
| HARUNGANA MADAGASCARIENSIS POIR. | CLUSIACEAE | CASCAS | CRISOFANOL | 027 |
| | | | FISCIONA | 027 |
| | | | MADAGASCINA | 027 |
| HEDIOTES AURICULARIA L. | RUBIACEAE | RAIZ/CAULE | ALIZARINA | 019 |
| HEDIOTES DIFFUSA WILLD. | | PLANTA | ANTRAQUINONA, 2,3-DIMED, 7-ME | 085 |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-ME, 3-OH | 085 |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-ME, 3-MEO | 085 |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-ME, 3-OH, 4-MEO | 085 |
| HEMEROCALLIS CITRINA BARONI | LILIACEAE | RAIZ | ALOE-EMODINA | 086 |
| | | | CRISOFANOL | 086 |
| | | | HEMEROCAL | 086 |
| | | | OBTUSIFOLINA | 086 |
| | | | OBTUSIFOLINA, 2-MEO | 086 |
| HEMEROCALLIS MINOR BARONI | | | CRISOFANOL | 087 |
| | | | RHEINA | 087 |
| HYMENODICTION EXCELSUM WALL. | RUBIACEAE | RAIZ | ALIZARINA, 6-ME | 066 |
| | | | ANTRAGALLOL | 065 |
| | | | DAMNACANTHAL | 066 |
| | | | LUCIDINA | 066 |
| | | | NORDAMNACANTHAL | 056 |
| | | | SORANJIDIOL | 060 |
| | | | XANTHOPURPURINA, 2-BENZIL | 088 |
| ISOPLEXIS CANARIENSIS LINDLEY EX G.DON | SCROPHULARIACEAE | FOLHA | ANTRAQUINONA, 1-MEO, 3-ME | 074 |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-MEO, 3-ME | 074 |
| ISOPLEXIS SCEPTRUM LINDLEY EX G.DON | | | ANTRAQUINONA, 1,4-DIOH, 3-ME | 074 |
| | | FOLHA/CAULE | ANTRAQUINONA, 2-MEO, 3-ME | 076 |
| | | | MADEIRINA | 076 |
| | | FOLHA | FACHYBASINA | 074 |

DISTRIBUIÇÃO DE ANTRAQUINONAS EM PLANTAS SUPERIORES - Listagem por espécies

| ESPÉCIES | FAMÍLIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. |
|--|--------------|----------------|----------------------------------|------|
| JUNIPERUS FORMOSANA HAYATA | CUPRESSACEAE | CERNE | EMODINA | 089 |
| KARVINSKIA HUMBOLDTIANA ZUCC. | RHAMNACEAE | SEMENTE | NÃO IDENTIFICADA | 090 |
| KNIPHOFIA ALOIDES MDEN. | LILIACEAE | | RHEINA | 091 |
| KNIPHOFIA FOLIOSA HOCHST. | | RAIZ | CRISOFANOL | 092 |
| KNIPHOFIA UVARIA HOOK. (=K. ALOIDES MDEN.) | | SEMENTE | RHEINA | 092 |
| LASIANTHUS CHINENSIS BENTH. | RUBIACEAE | CAULE | DAMNACANTHAL | 056 |
| LIBERTIA COERULESCENS KUNTH. | IRIDACEA | FOL/CAU/RA | ALIZARINA | 060 |
| | | | CRISOFANOL | 027 |
| | | | EMODINA | 093 |
| | | | QUINIZARINA | 060 |
| LIBERTIA IXIGIDES SPRENG. | | FOLHAS | EMODINA | 093 |
| LITHOSPERMUM ERYTHORRHIZON SIEB. | BORAGINACEAE | RAIZ | ISOCRISOFANOL, 3-OH | 014 |
| | | | SKIKIZARINA | 014 |
| LUTZELBURGIA AURICULATA DUCKE | FABACEAE | CERNE | CRISOFANOL | 094 |
| MAESOPSIS EMINII ENGL. | RHAMNACEAE | RAIZ/CASCA | CRISOFANOL | 027 |
| | | | CYNODANTINA | 095 |
| | | | ISLANDICINA | 096 |
| | | | XANTHORINA | 097 |
| MELANOXYLON BRAUNA SCHOTT. | FABACEAE | CASCAS | ALIZARINA, 6,7-DIOH, 8-MEO, 3-ME | 037 |
| | | | ALOE-EMODINA, 6-MEO, 8-OME | 098 |
| | | | EMODINA, 6,8-DIOME, 7-OH | 098 |
| MORINDA ANGUSTIFOLIA (g) | RUBIACEAE | FOLHA/CAULE | MORINDONA | 099 |
| MORINDA CITRIFOLIA L. | | CERNE | ALIZARINA | 019 |
| | | | ALIZARINA, 1-OME | 020 |
| | | RAIZ | ANTRAGALLOL, 1,2-DIOME | 065 |
| | | CERNE | ANTRAGALLOL, 2,3-DIOME | 065 |
| | | CULT. TECIDO | ANTRAQUINONA, 2-ME, 3,5,6-TRIOH | 100 |
| | | CERNE | DAMNACANTHAL | 056 |
| | | RAIZ | DAMNACANTHOL | 055 |
| | | CULT. TECIDO | LUCIDINA, 5,6-DIOH | 100 |
| | | CERNE | MORINDONA | 063 |
| | | CULT. TECIDO | MORINDONA, 3-OH | 100 |
| | | RAIZ | NORDAMNACANTHAL | 056 |
| | | | RUBIADINA | 025 |

DISTRIBUIÇÃO DE ANTRAQUINONAS EM PLANTAS SUPERIORES - Listagem por espécies

| ESPÉCIES | FAMÍLIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. |
|----------------------------------|------------------|--------------------|------------------------------------|------|
| MORINDA CITRIFOLIA L. | RUBIACEAE | RAIZ/CERNE | RUBIADINA, 1-OME | 025 |
| | | RAIZ | SORANJIDIOL | 060 |
| MORINDA JASMINOIDES A.CUNN. | | CC DA RAIZ | RUBIADINA | 025 |
| | | CC DA RAIZ | RUBIADINA, 1-OME | 025 |
| MORINDA LONGIFLORA G.DON. | | RAIZ | ALIZARINA, 1-OME | 020 |
| | | RAIZ | RUBIADINA, 1-OME | 025 |
| MORINDA LUCIDA (h) | | CASCA | ANTRAQUINONA, 1-OH, 2-ME | 072 |
| | | CASCA | SORANJIDIOL | 014 |
| MORINDA LUNARIIFOLIA (*) | | RAIZ | NORDAMNACANTHOL | 101 |
| MORINDA PARVIFOLIA BARTL. ex DC. | | RAMOS/RAIZ | ANTRAQUINONA, 1-OH, 6(7)-ME | 102 |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-CH ₂ OH | 102 |
| | | | DIFERRUGINOL | 102 |
| | | | LUCIDINA, 2-ETILETER | 102 |
| | | | LUCIDINA, 2-METILETER | 102 |
| | | | MORINDAPARVINA-B | 102 |
| MORINDA PERSICAEFOLIA BUCH-HAW. | | RAIZ/CAULE | MORINDONA | 063 |
| MORINDA TINCTORIA ROXB. | | RAIZ | ALISARINA, 1-OME | 020 |
| | | CERNE | DAMNACANTHAL | 056 |
| | | CERNE/RAIZ | MORINDONA | 063 |
| | | CERNE | NORDAMNACANTHAL | 056 |
| MORINDA UMBELATA L. | | RAIZ | ALIZARINA | 019 |
| | | | ALIZARINA, 1-OME | 020 |
| | | | ALIZARINA, 2-OME | 020 |
| | | | ANTRAQUINONA, 1-MEO, 2-ME | 021 |
| | | | ANTRAQUINONA, 1-OH, 2-ME | 021 |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-MEO | 021 |
| | | ANTRAQUINONA, 2-OH | 021 | |
| | | CC DA RAIZ | DAMNACANTHAL | 056 |
| | | | LUCIDINA | 022 |
| | | RAIZ | MORINDONA | 063 |
| | | | MUNJISTINA | 086 |
| | | | RUBIADINA | 025 |
| RAIZ/CAULE | RUBIADINA, 1-OME | 025 | | |
| RAIZ | TECTOQUINDONA | 103 | | |
| RAIZ | XANTHOPURPURINA | 067 | | |

| ESPÉCIES | FAMÍLIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. |
|---|--------------|----------------|------------------------------|------|
| MORINDA UMBELATA L. | RUBIACEAE | RAIZ | XANTHOPURPURINA,6-ME | 104 |
| MUEHLENBECKIA ASTULATA (JSN.)STANDL. | POLYGONACEAE | | CRISOFANOL | 084 |
| | | | EMODINA | 084 |
| | | | RHEINA | 084 |
| MUEHLENBECKIA TAMIFOLIA MEISSN. | | | CRISOFANOL | 105 |
| | | | EMODINA | 105 |
| | | | RHEINA | 105 |
| MUEHLENBECKIA VULCANICA MEISSN. | | | CRISOFANOL | 105 |
| | | | EMODINA | 105 |
| | | | RHEINA | 105 |
| OLDELANDIA UMBELATA L. | RUBIACEAE | | ANTRAQUINONA,2-OH | 021 |
| | | | ALIZARINA | 019 |
| | | | ALIZARINA,1-OME | 020 |
| | | | HISTAZARINA,3-OME | 106 |
| OROXylum INDICUM VENT. | BIGNONIACEAE | FOLHA | ALOE-EMODINA | 107 |
| | | | ALOE-EMODINA | 108 |
| | | | CRISOFANOL | 108 |
| | | | EMODINA | 108 |
| PICRAMMIA PARVIFOLIA ENGL. | SIMARUBACEAE | FOL/RAH/RAIZ | FISCIONA | 108 |
| PLOCAMA PENDULA AIT. | RUBIACEAE | CERNE | ALIZARINA,1-OME | 109 |
| | | | ANTRAQUINONA,1,5-DIOH,2-ME | 109 |
| | | | ANTRAQUINONA,1-OH,2-ME | 109 |
| | | | ANTRAQUINONA,1-OH,2-ME,5-MEO | 109 |
| | | | DAMNACANTHOL,2-CH2OET | 109 |
| | | | MORINDONA,5-OME | 109 |
| | | | RUBIADINA | 109 |
| POLYGONUM CILIINERVE OWI. | POLYGONACEAE | RAIZ | EMODINA | 110 |
| POLYGONUM CILIINERVE OWI. | | | FISCIONA | 110 |
| POLYGONUM CUSPIDATUM SIEB.& ZUCE. | | | CRISOFANOL | 111 |
| POLYGONUM CUSPIDATUM SIEB.& ZUCE. | | | EMODINA | 111 |
| POLYGONUM MULTIFLORUM ALL. | | | CRISOFANOL | 027 |
| POLYGONUM MULTIFLORUM ALL. | | | EMODINA | 093 |
| POLYGONUM SACHALINENSE SCHMIDT EX MAXIM. | | FOLHAS | EMODINA | 112 |
| POLYGONUM SACHALINENSE SCHMIDT EX MAXIM. | | | FISCIONA | 112 |

DISTRIBUIÇÃO DE ANTRAQUINONAS EM PLANTAS SUPERIORES - Listagem por espécies

| ESPÉCIES | FAMÍLIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. |
|---|------------|----------------|-------------------------|------|
| PRISMATOMERIS MALAYANA RIDLEY | RUBIACEAE | RAIZ | RUBIADINA | 113 |
| | | | RUBIADINA,1-OME | 113 |
| | | | ANTRAQUINONA,2-ME | 114 |
| | | | DAMNACANTOL | 114 |
| PRISMATOMERIS TETRANTRA K.SCHUM.(=T. ALBIFLORA THW.) | | | RUBIADINA | 114 |
| | | | RUBIADINA,1-OME | 114 |
| | | | | |
| PSONOSPHEMUM FERRIFUGUM SPACH. | CLUSIACEA | FRUTO | CRISOFANOL,6-GERANILOXI | 115 |
| | | FRUTO | EMODINA,2-ISOPRENIL | 115 |
| PUTORIA CALABRICA PERS. | RUBIACEAE | NÃO REFERIDA | ANTRAQUINONA,1-MED,2-ME | 116 |
| | | | ANTRAQUINONA,1-OH-2,ME | 116 |
| | | | RUBIADINA | 116 |
| RELBUNUM HYPOCARPIUM HEMSL. | | RAIZ | MUNJISTINA | 088 |
| | | | PSEUDOPURPURINA | 023 |
| | | | PURPURINA | 024 |
| | | | XANTHOPURPURINA,1-OME | 067 |
| | | | XANTHOPURPURINA,3-OME | 067 |
| RELBUNUM TETRAGONUM (*) | | CAULE | PSEUDOPURPURINA | 117 |
| | | | PURPURINA | 117 |
| RHAMNUS ALATERNUS L. | RHAMNACEAE | CASCA | ALATERNINA | 072 |
| RHAMNUS CATHARTICA L. | | | CRISOFANOL | 093 |
| | | | EMODINA | 093 |
| | | | FISCIONA | 093 |
| RHAMNUS CRENATA SIEB. & ZUCC. | | | | |
| | | | CRISOFANOL | 118 |
| | | | EMODINA | 118 |
| | | | FISCIONA | 118 |
| RHAMNUS FALLAX BOIS. | | FOLHA/FRUTO | EMODINA | 119 |
| | | | CRISOFANOL | 119 |
| RHAMNUS FRANGULA L. | | CASCA | CRISOFANOL | 120 |
| RHAMNUS GOUDOTIANA TRIANA & PLANCH. | | | NÃO IDENTIFICADA | 121 |
| RHAMNUS IMERETINA (i) | | | CRISOFANOL | 122 |

DISTRIBUIÇÃO DE ANTRAQUINONAS EM PLANTAS SUPERIORES - Listagem por espécies

| ESPÉCIES | FAMÍLIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. |
|--------------------------------------|--------------|----------------|------------------|------|
| RHAMNUS IMERETINA (i) | RHAMNACEAE | CASCA | EMODINA | 122 |
| | | | FISCIONA | 122 |
| RHAMNUS LANCEOLATA PURSH. | | | NÃO IDENTIFICADA | 123 |
| RHAMNUS NIPALENSIS M.LAWS. | | NÃO REFERIDA | EMODINA | 124 |
| | | | FISCIONA | 124 |
| RHAMNUS PURSHIANA DC. | | CASCA | ALOE-EMODINA | 125 |
| RHEUM HOTAENSE (*) | POLYGONACEAE | CAULE/RAIZ | EMODINA | 126 |
| | | | RHEO-EMODINA | 126 |
| RHEUM OFFICINALE BAILL. | | RAMOS | ALOE-EMODINA | 127 |
| | | | CRISOFANOL | 127 |
| | | | FISCIONA | 127 |
| | | | RHEINA | 127 |
| RHEUM PALAESTINUM FEINBR. | | RAIZ | CRISOFANOL | 128 |
| | | | EMODINA | 128 |
| RHEUM PALMATUM L. | | CASCA | ALOE-EMODINA | 125 |
| | | | ALOE-EMODINA | 129 |
| | | | EMODINA | 129 |
| | | | RHEINA | 129 |
| RHEUM TATARICUM L. | | RAIZ | CRISOFANOL | 130 |
| | | | FISCIONA | 130 |
| RHEUM UNDULATUM (j) | | | ALOE-EMODINA | 111 |
| | | | RHEINA | 111 |
| RHEUM WITTROCKII LUMDS. | | | CRISOFANOL | 131 |
| | | | EMODINA | 131 |
| | | | REINA | 131 |
| RHINACANTHUS COMMUNIS NEES | ACANTHACEAE | FOLHAS | CRISOFANOL | 132 |
| RUBIA CHINENSIS V. GLABRESCENS KURZ. | RUBIACEAE | RAIZ | MUNJISTINA | 088 |
| RUBIA CORDIFOLIA L. | | | ALIZARINA | 133 |
| | | | MUNJISTINA | 133 |
| | | | PSEUDOPURPURINA | 133 |
| | | | PURPURINA | 133 |
| | | | XANTHOPURPURINA | 133 |
| RUBIA CORDIFOLIA V. MUNJISTA MIQ. | | | MUNJISTINA | 101 |
| RUBIA IBERICA (=R. TINCTORUM L.) | | | IBERICINA | 134 |
| RUBIA PEREGRINA L. | | | PSEUDOPURPURINA | 023 |

DISTRIBUIÇÃO DE ANTRAQUINONAS EM PLANTAS SUPERIORES - Listagem por espécies

| ESPÉCIES | FAMÍLIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. |
|-------------------------|--------------|----------------|---------------------------|------|
| RUBIA SIKKIMENSIS KURZ. | RUBIACEAE | RAIZ | MUNJISTINA | 101 |
| | | | PURPURINA | 024 |
| | | | RUBIADINA | 067 |
| | | | XANTHOPURPURINA | 067 |
| RUBIA TETRAGONA SCHUM. | | | ALIZARINA, 1-OME | 020 |
| | | | ALIZARINA, 2-OME | 020 |
| | | | PURPURINA | 024 |
| | | | XANTHOPURPURINA | 067 |
| RUBIA TINCTORUM L. | | | ALIZARINA | 133 |
| | | | ALIZARINA, 1-OME | 020 |
| | | | ALIZARINA, 2-OME | 020 |
| | | | ANTRAGALOL | 065 |
| | | | ANTRAGALOL, 2,3-DIOME | 065 |
| | | | ANTRAGALOL, 3-OME | 065 |
| | | | ANTRAQUINONA, 1-MEO, 2-ME | 021 |
| | | | ANTRAQUINONA, 1-OH, 2-ME | 135 |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-MEO | 021 |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-OH | 021 |
| | | | MUNJISTINA | 133 |
| | | | PSEUDOPURPURINA | 133 |
| | | | PURPURINA | 133 |
| | | | RUBIADINA | 133 |
| XANTHOPURPURINA | 133 | | | |
| XANTHOPURPURINA, 2-ME | 136 | | | |
| RUMEX ABYSSINICUS JACO. | POLYGONACEAE | | CRISOFANOL | 137 |
| | | | EMODINA | 137 |
| | | | FISCIONA | 137 |
| RUMEX ACETOSA L. | | FRUTO/RAIZ | ALOE-EMODINA | 138 |
| | | RAIZ | CRISOFANOL | 139 |
| | | | EMODINA | 139 |
| | | | FISCIONA | 139 |
| RUMEX ACETOSELLA LOEVE | | FRUTO/RAIZ | ALOE-EMODINA | 138 |
| | | RAIZ | CRISOFANOL | 140 |
| | | | EMODINA | 140 |
| | | FL/FR/LEN/RA | FISCIONA | 138 |

DISTRIBUIÇÃO DE ANTRAQUINONAS EM PLANTAS SUPERIORES - Listagem por espécies

| ESPÉCIES | FAMÍLIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. |
|---------------------------------------|--------------|----------------|---------------|------|
| RUMEX ALPINUS L. | POLYGONACEAE | FRUTO | ALOE-EMODINA | 138 |
| | | | CRISOFANOL | 141 |
| | | RAIZ | EMODINA | 141 |
| | | | FISCIONA | 141 |
| RUMEX ALTISSIMUS WOOD | | FL/FR/CAU/RA | CRISOFANOL | 138 |
| | | | EMODINA | 138 |
| | | | FISCIONA | 138 |
| RUMEX ANDREAEANUS MAKINO | | RAIZ | CRISOFANOL | 111 |
| | | | EMODINA | 111 |
| RUMEX ARISTOLIUS (OT. AMUR.) | | FRUTO | ALOE-EMODINA | 138 |
| | | | CRISOFANOL | 138 |
| | | FL/FR/CAU/RA | EMODINA | 138 |
| | | | FISCIONA | 138 |
| RUMEX BROWNII CAMPD. | | | RHEINA | 138 |
| | | | CRISOFANOL | 138 |
| | | | EMODINA | 138 |
| | | | FISCIONA | 138 |
| RUMEX CHALEPENSIS MILL. | | BULBU | ALOE-EMODINA | 142 |
| | | | CRISOFANOL | 142 |
| | | | EMODINA | 142 |
| | | | FISCIONA | 142 |
| RUMEX CONFERTUS WILL. | | FO/FR/CAU/RA | ALOE-EMODINA | 138 |
| | | | CRISOFANOL | 143 |
| | | | EMODINA | 138 |
| | | | FISCIONA | 138 |
| RUMEX CONGLUMERATUS MURR. | | | ALOE-EMODINA | 138 |
| | | | CRISOFANOL | 138 |
| | | | EMODINA | 138 |
| | | | FISCIONA | 138 |
| RUMEX CRISPUS L. v. ARVENSIS LOUSLEY | | | RHEINA | 138 |
| | | | CRISOFANOL | 138 |
| | | | EMODINA | 138 |
| RUMEX CRISPUS L. v. LITTOREUS LOUSLEY | | | FISCIONA | 138 |
| | | | CRISOFANOL | 138 |
| | | | EMODINA | 138 |

| ESPÉCIES | FAMÍLIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. |
|---------------------------------------|--------------|----------------|------------------|---------|
| RUMEX CRISPUS L. v. LITTOREUS LOUSLEY | POLYGONACEAE | FO/FR/CAU/RA | FISCIONA | 138 |
| RUMEX DENTATUS WALL. | | FOLHA/RAIZ | CRISOFANOL | 144 |
| | | | EMODINA | 145 |
| | | | FISCIONA | 144 |
| RUMEX ECKLONIANUS MEISSN. | | FO/FR/CAU/RA | EMODINA | 138 |
| | | | FISCIONA | 138 |
| RUMEX HASTATUS D. DON. | | NÃO REFERIDA | CRISOFANOL | 146 |
| | | | EMODINA | 146 |
| | | | FISCIONA | 146 |
| RUMEX HYDROLAPATHUM HUDS. | | RAIZ | ALOE-EMODINA | 147 |
| | | | CRISOFANOL | 147 |
| | | | EMODINA | 147 |
| | | | FISCIONA | 147 |
| RUMEX JAPONICUS v. HYDROCARPUS (1) | | NÃO REFERIDA | CRISOFANOL | 148 |
| | | | EMODINA | 148 |
| | | | FISCIONA | 148 148 |
| RUMEX MARITIMUS L. | | FL/FR/CAU/RA | CRISOFANOL | 138 |
| | | | EMODINA | 138 138 |
| | | | FISCIONA | 138 |
| RUMEX NEPALENSIS (LA) SPRENGEL | | | CRISOFANOL | 138 |
| | | | EMODINA | 138 |
| | | | FISCIONA | 138 |
| RUMEX OBTUSIFOLIUS L. | | FOLHA/RAIZ | ALIZARINA | 133 |
| | | FO/FR/CAU/RA | CRISOFANOL | 138 |
| | | FOLHA/RAIZ | EMODINA | 145 |
| | | | FISCIONA | 144 |
| RUMEX ORIENTALIS BERNH. EX SCHULT. | | CASCA | ALOE-EMODINA | 125 |
| RUMEX PALUSTRIS SM. | | FO/FR/CAU/RA | CRISOFANOL | 138 |
| RUMEX PATIENTIA L. | | RAIZ | NÃO IDENTIFICADA | 149 |
| RUMEX PULCHER L. | | FL/FR/CAU/RA | CRISOFANOL | 138 |
| | | | EMODINA | 138 |
| | | | FISCIONA | 138 |
| RUMEX RECHINGERIANUS LOS-LOSINSK | | FOL/FRUT/RAM | CRISOFANOL | 150 |
| | | | EMODINA | 150 |
| | | | FISCIONA | 150 |

DISTRIBUIÇÃO DE ANTRAQUINONAS EM PLANTAS SUPERIORES - Listagem por espécies

| ESPÉCIES | FAMÍLIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. |
|--|------------------|----------------|-------------------------------------|------|
| RUMEX SANGUINEUS L. v. PURPUREUS | POLYGONACEAE | FO/FR/CAU/RA | CRISOFANOL | 138 |
| | | | EMODINA | 138 |
| | | | FISCIONA | 138 |
| RUMEX SANGUINEUS L. v. VIRIDIS | | | CRISOFANOL | 138 |
| | | | EMODINA | 138 |
| | | | FISCIONA | 138 |
| RUMEX SCUTATUS L. | | RAIZ | ALOE-EMODINA | 138 |
| | | FL/FR/LEN/RA | CRISOFANOL | 138 |
| | | | EMODINA | 138 |
| | | | FISCIONA | 138 |
| RUMEX STENOXYLIUS (L.) FRER | | | CRISOFANOL | 138 |
| | | | EMODINA | 138 |
| | | | FISCIONA | 138 |
| RUMEX WALLICHII MEISS. (=R. MARITIMA L.) | | RAIZ/RIZOMA | CRISOFANOL | 151 |
| | | | EMODINA | 151 |
| SARGENTODXA CUNEATA REHD. & WILSON | SARGENTODOXACEAE | CAULE | EMODINA | 152 |
| | | | FISCIONA | 152 |
| SHERARDIA ARVENSIS L. | RUBIACEAE | RAIZ | PSEUDOPURPURINA | 153 |
| SHOREA WORTHINGTONII ASHTON | DIPTEROCARPACEAE | CASCA/LENHO | CRISOFANOL | 154 |
| SIMETHIS BICOLOR KUNTH. | LILIACEAE | RAIZ | EMODINA | 093 |
| SISYMBRIUM INCISUM ENGELM. EX A. GRAY | BRASSICACEAE | SEMENTE | CRISOFANOL | 155 |
| SONNERARTIA ACIDA L. | LITHRACEAE | CAULE | CRISOFANOL | 027 |
| | | | EMODINA | 093 |
| SOPHORA PRODANI ANDERS. | FABACEAE | RAIZ | ALOE-EMODINA | 156 |
| TABEBUIA AVELLANEDAE LOR. EX GRISEB | BIGNONIACEAE | CERNE | ANTRAQUINONA, 1-MEO | 157 |
| | | | ANTRAQUINONA, 1-OH | 157 |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-CH ₂ OAc | 157 |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-CH ₂ OH | 157 |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-CHO | 157 |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-COOH | 157 |
| | | | ANTRAQUINONA, 3-OH, 2-ME | 021 |
| | | | TECTOQUINONA | 103 |
| TABEBUIA CHRYSANTHA NICHOLS. | | | ANTRAQUINONA, 1-OH, 2-ME | 021 |

DISTRIBUIÇÃO DE ANTRAQUINONAS EM PLANTAS SUPERIORES - Listagem por espécies

| ESPÉCIES | FAMÍLIAS | PARTE ESTUDADA | ANTRAQUINONAS | REF. |
|------------------------------------|----------------------|----------------|------------------------------------|-------|
| TABEBUIA CHRYSANTHA NICHOLS. | BIGNONIACEAE | CERNE | ANTRAQUINONA, 3-OH, 2-ME | 021 |
| TECTONA GRANDIS L. | | | ANTRAQUINONA, 2-ACETOXIMETIL | 157 |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-CH ₂ OH | 157 |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-COH | 157 |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-COOH | 157 |
| | | | ANTRAQUINONA, 2-ME, 3-OH | 059 |
| | | | MUNJISTINA | 088 |
| | | | PACHYBASINA | 076 |
| | | | QUINIZARINA, 2-ME | 104 |
| | | | RUBIADINA | 025 |
| | TECTOQUINDNA | 103 | | |
| VATAIREA GUIANENSIS AUBL. | FABACEAE | | CRISOFANOL | 027 |
| | | | FISCIONA | 145 |
| VATAIREA LUNDELLII (STANDL.) KILL. | | | CRISOFANOL | 027 |
| VATAIREA MACROCARPA DUCKE | | | CRISOFANOL | 158 |
| | EMODINA | 159 | | |
| | FISCIONA | 159 | | |
| VATAIREOPSIS ARARIBA DUCKE | | | CRISOFANOL | 027 |
| | | | FISCIONA | 145 |
| VATICA OBSCURA TRIMEN | DIPTEROCARPACEAE | CASCA/LENHO | CRISOFANOL | 154 |
| VENTILAGO MADERASPATANA GAERTN. | RHAMNACEAE | CASCA/RAIZ | FISCIONA | 145 |
| VENTILAGO VIMINALIS HOOK. | | | CRISOFANOL | 160 |
| | | | CRISOFANOL, 2,4,7-TRIOH | 160 |
| | | | HELMINTHOSPORINA | 160 |
| | | | ISLANDICINA | 160 |
| | | | VENTIMALINA | 160 |
| | | | VIMINALINA | 160 |
| VISMIA GUARAMIRANGAE HUBER | | | CLUSIACEAE | CASCA |
| | EMODINA, 2-ISOPRENIL | 161 | | |
| | FISCIONA | 161 | | |
| | MADABASCINA | 161 | | |
| XYRIS SEMIFUSCATA BAKER | XYRIDACEAE | FOLHA/CAULE | CRISAZINA | 162 |
| | | | CRISAZINA, 3-MED | 162 |

Significado dos índices e abreviaturas usadas nesta relação

- a = *Asphodelus microcarpus viviani* ou *Asphodelus microcarpus* Reidhb.
(= *A. tenuifolius* Cave).
- b = *Cassia alata* L. (= *Senna alata* (L.) Roxb. ou *C. alata* S. & M.
(= *Senna polyantha* (Coll.) IB.).
- c = *Cassia frondosa* Ait. (= *Senna angustisiliqua* v. *angustisiliqua*
(Lam.) IB.) ou *Cassia frondosa* H. & A. (= *Senna candoleana* Vog.
IB.)
- d = *Cassia sophera* L. ou *Cassia sophera* Wall. (= *Senna occidentalis*
L. IB).
- e = *Coprosma foetidissima* Forst. ou *C. foetidissima* Cunn. (= *C.*
foetidissima Hook.).
- f = *Digitalis orientalis* Lam. ou *D. orientalis* Elmig. (= *D. lanata*
Emrh.) ou *D. orientalis* Mill. (= *D. ambigua* Murr.).
- g = *Morinda angustifolia* Roxb. ou *M. angustifolia* Roth. (= *Morinda*
tinctoria Roxb.).
- h = *Morinda lucida* Benth. (= *M. citrifolia* L.) ou *M. lucida* H. Gray.
- i = *Rhamnus imertina* Koehne ou *R. imeretina* Hort. ex Dippel (= *R.*
alpina L.).
- j = *Rheum undulatum* L. ou *R. undulatum* Pall. (= *R. rhaponticum* L.).
- k = *Rumex crispus* L. ou *R. crispus* Cham. & Schlect (= *R. longifolius*).

cau = caule

cc = casca

cult. = cultura de

fo = folha

fol = folha

fl. = flor

fr = fruto

ra = raiz

ram = ramos

sem = semente

= nº

| ESPÉCIES | ANTRAQUINONAS | REF. |
|--|--|------|
| ALTERNARIA BATATICOLOA | MACROSPORINA | 163 |
| ALTERNARIA CUCUMERINA ELL. | MACROSPORINA | 163 |
| ALTERNARIA PORRI (ELL.) SAW. | ALTERNINA, 6-OME | 164 |
| | FISCIONA, 2-OH | 068 |
| | MACROSPORINA | 165 |
| | XANTHOPURPURINA, 3-OME, 6-ME | 104 |
| | ANTRAQUINONA, 1,2,8-TRIOH, 3-ME, 6-MEO | 068 |
| | MACROSPORINA | 163 |
| ASCHINEA CHRYSANTHA | CRISOFANDL | 166 |
| | CYNODONTINA | 166 |
| | EMODINA | 166 |
| | ISLANDICINA | 015 |
| ASCOCHITA PISI | PACHYBASINA | 164 |
| ASPERGILLUS AMSTELODAMI (MANGI) TOM & CHURCH | CATENARINA | 027 |
| | ENDOCROCINA | 167 |
| ASPERGILUS CHEVALIERI TOM & CHURCH. | ERYTROGLAUCINA | 168 |
| ASPERGILUS CRYSTALLINUS KWON & PENNELL | CRISOFANDL | 169 |
| | PACHYBASINA | 073 |
| ASPERGILUS ECHINULATUS TOM & CHURCH. | ERYTROGLAUCINA | 168 |
| ASPERGILUS FLAVUS LINK. ex FRIES | CRISOFANDL | 170 |
| ASPERGILUS FUMIGATUS FR. | EMODINA | 171 |
| ASPERGILUS GLAUCUS | FISCIONA | 145 |
| ASPERGILUS NIDULANS (EIDAM) WINT. | ASPERTHECINA | 172 |
| ASPERGILUS NIDULANS MUT. ALBA (EIDAM) VUILL. | ASPERTHECINA | 153 |
| ASPERGILUS NIVEOGLAUCUS TOM & RAPER. | ERYTROGLAUCINA | 168 |
| ASPERGILUS QUADRILINEATUS | ASPERTHECINA | 172 |
| ASPERGILUS RUBER TOM & RAPER | ERYTROGLAUCINA | 168 |
| ASPERGILUS RUGULOSUS | ASPERTHECINA | 172 |
| ASPERGILUS TERREUS TOM. | EMODINA | 093 |
| | QUESTINA | 173 |
| ASPERGILUS UMBROSUS BAIN. & SART. | ERYTROGLAUCINA | 168 |
| ASPERGILUS VERSICOLOR (VUILL.) TIRABOSCH | ÁCIDO NORSOLORÍNICO | 174 |
| | AVERANTINA | 174 |
| | AVERYTRINA | 174 |
| | HELMINTHOSPORINA | 174 |

| ESPECIES | ANTRAQUINONAS | REF. |
|--|---------------------------------------|------|
| CHAETONIUM ELLATUM CDA. | EMODINA | 093 |
| | CRISOFANOL | 175 |
| CHAMAECYPARIS NOOTKATENSIS | PACHYBASINA | 073 |
| CLADOSPORIUM FULVUM COOKE | EMODINA | 093 |
| COCHLIOBUS SATIVUS DRECHSLER & DA STUR | ANTRAQUINONA,1,4,5,8-TETRAOH,2,5-DIME | 095 |
| COCHLIOBUS SPICIFER NELSON | ANTRAQUINONA,1,4,5,8-TETRAOH,2,5-DIME | 095 |
| CORTINARIUS SANGUINEUS WULF. ex FR. | EMODINA | 093 |
| | FISCIONA | 145 |
| CURVULARIA LUNATA WAKKER | ANTRAQUINONA,1,4,5,8-TETRAOH,2,5-DIME | 095 |
| DACTYLARIA LUTEA | MACROSPORINA | 163 |
| DERMOCYBE CINNABARINA WULF. ex FR. | CINNALUTEINA | 176 |
| | FALLACINOL | 057 |
| DERMOCYBE SANGUINEA WULF. ex FR. | DERMOCYBINA | 177 |
| | DERMOGLAUCINA | 178 |
| | DERMOLUTEINA | 176 |
| | DERMORUBINA | 179 |
| | ENDOCROCINA | 167 |
| DERMOCYBE SEMISANGUINEA FR. | DERMOCYBINA | 177 |
| | DERMOGLAUCINA | 178 |
| | DERMOLUTEINA | 176 |
| | DERMORUBINA | 179 |
| | ENDOCROCINA | 167 |
| DEUTEROPHOMA TRACHEIPHYLA PETRI | CYNODONTINA | 180 |
| | HELMINTHOSPORINA | 180 |
| DOTHISTROMA PINI | AVERYTRINA | 181 |
| DRECHSLERA HOLMI | CRISOFANOL | 182 |
| | HELMINTHOSPORINA | 182 |
| DRECHSLERA RAVENELLI | CRISOFANOL | 182 |
| | HELMINTHOSPORINA | 182 |
| HELMINTHOSPORIUM CATENARIUM DRECHSLER | CATENARINA | 183 |
| | HELMINTHOSPORINA | 180 |
| HELMINTHOSPORIUM CYNODONTIS MARIGNONI | CYNODONTINA | 095 |
| | HELMINTHOSPORINA | 180 |
| HELMINTHOSPORIUM EUCHLAENAE ZIMM. | CYNODONTINA | 095 |
| HELMINTHOSPORIUM GRAMINEUM RABEHN | HELMINTHOSPORINA | 180 |

| ESPÉCIES | ANTRAQUINONAS | REF. |
|---|------------------|------|
| HELMINTHOSPORIUM GRAMINEUM RABENH | CATENARINA | 183 |
| HELMINTHOSPORIUM ORYZAE BRED. DE HAAN. | CYNODONTINA | 095 |
| HELMINTHOSPORIUM TRITICI-VULGARIS NSTK. | CATENARINA | 183 |
| | HELMINTHOSPORINA | 180 |
| | TRITISPORINA | 184 |
| HELMINTHOSPORIUM VELUTINUM LINK. | CATENARINA | 183 |
| HELMINTHOSPORIUM VICTORIAE MEEHAN & MURPHY | CYNODONTINA | 095 |
| HYPOCREA AUSTRALIS | CRISOFANOL | 185 |
| | EMODINA | 185 |
| LIGUSTICUM CHUANXING | CRISOFANOL | 186 |
| MACROSPORIUM PORRI SAW. | MACROSPORINA | 163 |
| PACHYBASIDIUM CANDIDUM SACC. | PACHYBASINA | 164 |
| PACHYBASIDIUM HAMATUM BON. | PACHYBASINA | 073 |
| PENICILLIOPSIS CLAVARIAEFORMIS SOLMS-LAU BACH | CRISOFANOL | 187 |
| | EMODINA | 187 |
| PENICILLIUM BRUNNEUM UDAGAWA | EMODINA | 093 |
| PENICILLIUM CYANEUM-FULVUM BIOVRGE | CITREOROSEINA | 188 |
| PENICILLIUM CYCLOPIUM WESTL. | ÁCIDO EMÓDICO | 189 |
| PENICILLIUM FREQUENTANS WESTL. | EMODINA | 093 |
| | QUESTINA | 173 |
| | QUESTINOL | 190 |
| PENICILLIUM FUNICULOSUM TOM. | ISLANDICINA | 096 |
| PENICILLIUM HERQUEI BAIN. & SART. | FISCIONA | 145 |
| PENICILLIUM ISLANDICUM SOPP. | CATENARINA | 183 |
| | CATENARINA | 183 |
| | CITREOROSEINA | 191 |
| | CRISOFANOL | 027 |
| | EMODINA | 093 |
| | ENDOCROCINA | 167 |
| | ISLANDICINA | 096 |
| PENICILLIUM NALGIOVENSIS LAXA | NALGIOVENSINA | 192 |
| PENICILLIUM ROSEUM-PURPUREUM DIERCKX | CARVIOLINA | 188 |
| PHOMA FOVEATA FOISTER | CRISOFANOL | 193 |
| | EMODINA | 193 |
| | PACHYBASINA | 193 |

| ESPECIES | ANTRAQUINONAS | REF. |
|--|------------------|------|
| PHOMA FOVEATA FOISTER | PHOMARINA | 193 |
| PHOMA VIOLACEA (BERTEL)EVELSIGH | CYNODONTINA | 180 |
| | HELMINTHOSPORINA | 180 |
| PHOMOPSIS JUNIPERDVA | MACROSPORINA | 163 |
| POLYSTICTUS VERSICOLOR (L.)FR. | EMODINA | 093 |
| PREUSSIA MULTISPORA CAÏN. | CITREOROSEINA | 057 |
| PSEUDOSPIROPES SIMPLEX | CRISOFANOL | 194 |
| PYRENOCHAETA TERRESTRIS (HANSGN.)GOREZ & AL. | CYNODONTINA | 095 |
| PYRENOZYDRA AVENAE (EIDAM.)ITO & KURIB | CYNODONTINA | 095 |
| SEPEDORIUM AMPULOSPORUM DAMMON | CRISOFANOL | 187 |
| TALAROMYCES HYELLANEUS | ÁCIDO EMÓDICO | 093 |
| | CITREOROSEINA | 093 |
| | EMODINA | 093 |
| TRICHODERMA VIRIDE PERS. ex FR. | EMODINA | 093 |
| | CRISOFANOL | 027 |
| | PACHYBASINA | 073 |
| VALSARIA RUBRICOZA SACC. | EMODINA | 093 |
| | FISCIONA | 145 |

| ESPÉCIES | ANTRAQUINONAS | REF. |
|---|-------------------|------|
| NEPHROMA LAEVIGATUM ACT. non AUCT. NONN. | EMODINA | 093 |
| POLYCAULIONA REGALIS (WAIN.) MUE | FISCIONA | 145 |
| PROTOBLASTENIA RUPESTRIS STNR. | EMODINA | 093 |
| | FISCIONA | 145 |
| PROTOBLASTENIA TESTACEA CLAUZ. & ROND. | EMODINA | 093 |
| | FISCIONA | 145 |
| SIPHULA CORIACEA | FISCIONA | 200 |
| SOLORINA CROCEA (L.) ACH. | ÁCIDO SOLORÍNICO | 198 |
| | AVERYTRINA, 6-OME | 174 |
| STEREOCAULON CORTICULATUM | FISCIONA | 145 |
| STEREOCAULON CORTICULATUM v. PROCERUM LAM | FISCIONA | 201 |
| TELOCHISTES EXILIS WAINIO | FALLACINOL | 195 |
| | FISCIONA | 145 |
| TELOCHISTES FLAVICANS NORM. | FALLACINAL | 188 |
| | FALLACINOL | 195 |
| | FISCIONA | 145 |
| XANTHORIA ELEGANS (LICK.) TH. FR. | ÁCIDO PARIÉTICO | 167 |
| | EMODINA | 093 |
| | ERYTHROGLAUCINA | 168 |
| | FALLACINAL | 188 |
| | FALLACINOL | 195 |
| | FISCIONA | 145 |
| | XANTHORINA | 097 |
| XANTHORIA FALLAX (HEPP.) ARN. | FALLACINAL | 188 |
| | FALLACINOL | 195 |
| | FISCIONA | 145 |
| XANTHORIA PARIETINA (L.) TH. FR. | EMODINA | 093 |
| | ENDOCROCINA | 189 |
| | FALLACINAL | 188 |
| | FALLACINOL | 195 |
| | FISCIONA | 145 |
| | ÁCIDO PARIÉTICO | 167 |
| XANTHORIA PARIETINA v. AUREOLA ACH. | ÁCIDO PARIÉTICO | 167 |
| | CITREOROSEINA | 167 |
| XANTHORIA RESENDEI | FALLACINAL | 202 |

Tabela 1. RELAÇÃO DAS ANTRAQUINONAS E SEUS TIPOS DE BIOSÍNTESE CLASSIFICADAS POR FAMILIAS BOTÂNICAS

| FAMILIA | #ESF. | ANTRAQUINONA | #VEZES | TIPO DE BIOSINT. |
|------------------------------|-------|-------------------------------------|--------|------------------|
| ACANTHACEAE | 01 | CRISOFANOL | 01 | I |
| ASCLEPIADACEAE | 01 | NÃO IDENTIFICADA | 01 | - |
| ASTERACEAE | 02 | CRISOFANOL | 01 | I |
| | | EMODINA | 01 | I |
| | | QUINISARINA | 01 | II |
| | | RHEINA | 01 | I |
| BIGNONIACEAE | 03 | ALOE-EMODINA | 01 | I |
| | | ANTRAQUINONA, 1-MEO | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA, 1-OH | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA, 1-OH, 2-ME | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA, 1-OH, 2-ME | 02 | II |
| | | ANTRAQUINONA, 2-CH ₂ OAc | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA, 2-CH ₂ OH | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA, 2-CHO | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA, 2-COOH | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA, 3-OH, 2-ME | 02 | II |
| TECTOQUINONA | 01 | II | | |
| BORAGINACEAE | 01 | ISOCRISOFANOL, 3-OH | 01 | I |
| | | SKINIZARINA | 01 | II |
| BRASSICACEAE | 01 | CRISOFANOL | 01 | I |
| CAESALPINIACEAE | 23 | ALOE EMODINA | 05 | I |
| | | AURANTIO-OBTUSINA | 01 | I |
| | | COPAREDLATINA-1, (2)3,5-TRIOME | 01 | I |
| | | CRISAZINA | 01 | I |
| | | CRISO-OBTUSINA | 01 | I |
| | | CRISOFANOL | 15 | I |
| | | EMODINA | 09 | I |
| | | EMODINA, 2,7-DIOH, 6,8-DIOME | 01 | I |
| | | EMODINA, 2-OH, 7-MEO, 8-OME | 01 | I |
| | | FISCIONA | 09 | I |
| HELMINTHOSPORINA | 01 | I | | |
| ISLANDICINA | 01 | I | | |
| ISOCRISOFANOL, 3,5,7, TRIMEO | 01 | I | | |

RELAÇÃO DAS ANTRAQUINONAS E SEUS TIPOS DE BIOSÍNTESE CLASSIFICADAS POR FAMÍLIAS

BOTÂNICAS

| FAMÍLIA | #ESP. | ANTRAQUINONA | #VEZES | TIPO DE BIOSINT. |
|------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|------------------|
| CAESALPINIACEAE | | ISOCRISOFANOL, 3,6-DIMEO | 01 | I |
| | | ISOCRISOFANOL, 3,6-DIMEO, 7-VINIL | 01 | I |
| | | ISOCRISOFANOL, 3-OH | 02 | I |
| | | ORTUCINA | 01 | I |
| | | RHEINA | 03 | I |
| | | XANTHORINA | 01 | I |
| CLUSIACEAE | 03 | CRISOFANOL | 02 | I |
| | | CRISOFANOL, 6-GERANILOXI | 01 | I |
| | | EMODINA-2-ISOPRENIL | 02 | I |
| | | FISCIONA | 02 | I |
| | | MADAGASCINA | 02 | I |
| CUPRESSACEAE | 01 | EMODINA | 01 | I |
| DIPTEROCARPACEAE | 02 | CRISOFANOL | 02 | I |
| EUPHORBIACEAE | 01 | CRISOFANOL | 01 | I |
| FABACEAE | 10 | ALIZARINA-6,7-DIOH-8-MEO-3-ME | 01 | I |
| | | ALOE-EMODINA | 01 | I |
| | | ALOE-EMODINA-6-MEO-8-OME | 01 | I |
| | | CAJAQUINDONA | 01 | I |
| | | CRISOFANOL | 06 | I |
| | | EMODINA | 01 | I |
| | | EMODINA-6,8-DIOME-7-OH | 01 | I |
| | | FISCIONA | 04 | I |
| | | XANTHORINA | 01 | I |
| | IRIDACEAE | 03 | ALIZARINA | 01 |
| | | ALIZARINA-3-COOE-4-ME-5-OH | 01 | III |
| | | CRISOFANOL | 01 | I |
| | | EMODINA | 02 | I |
| | | QUINIZARINA | 01 | II |
| LILIACEAE | 21 | ALOE-EMODINA | 13 | I |
| | | ALOE-SAPONARINA-I | 01 | III |
| | | ALOE-SAPONARINA-II | 01 | III |
| | | CRISAZINA | 01 | I |
| | | CRISOFANOL | 16 | I |

RELACÃO DAS ANTRAQUINONAS E SEUS TIPOS DE BIOSÍNTESE CLASSIFICADAS POR FAMILIAS
BOTÂNICAS

| FAMILIA | #ESP. | ANTRAQUINONA | #VEZES | TIPO DE BIOSINT. |
|--------------|------------|------------------------|--------|------------------|
| LILIACEAE | | DEOXIERITROLACCINA | 01 | III |
| | | HEMEROCAL | 01 | I |
| | | OBTUSIFOLINA | 01 | I |
| | | OBTUSIFOLINA-2-MEO | 01 | I |
| | | RHEINA | 03 | I |
| LITHRACEAE | 01 | CRISOFANOL | 01 | I |
| | EMODINA | 01 | I | |
| POLYGONACEAE | | ALICORINA | 01 | II |
| | | ALO-E-MODINA | 16 | I |
| | | CRISOFANOL | 36 | I |
| | | EMODINA | 39 | I |
| | 43 | FISCIONA | 29 | I |
| | | RHEINA | 09 | I |
| RHAMNACEAE | 12 | ALATERNINA | 01 | I |
| | | ALO-E-MODINA | 01 | I |
| | | CRISOFANOL | 06 | I |
| | | CYNODONTINA | 01 | I |
| | | EMODINA | 05 | I |
| | | FISCIONA | 05 | I |
| | | HELMINTHOSPORINA | 01 | I |
| | | ISLANDICINA | 01 | I |
| | | RHEINA | 01 | I |
| | | VENTIMALINA | 01 | I |
| | VIMINALINA | 01 | I | |
| | XANTHORINA | 01 | I | |
| RUBIACEAE | 52 | ALIZARINA | 12 | II |
| | | ALIZARINA,1-OME | 15 | II |
| | | ALIZARINA,2-OME | 09 | II |
| | | ALIZARINA,6-ME | 02 | III |
| | | ANTRAGALLOL,1,2-DIOME | 02 | II |
| | | ANTRAGALLOL,2,3-DIOME | 02 | II |
| | | ANTRAGALLOL,1,3-DIOME | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA,1-OH,2-ME | 09 | II |

RELAÇÃO DAS ANTRAQUINONAS E SEUS TIPOS DE BIOSÍNTESE CLASSIFICADAS POR FAMÍLIAS
BOTÂNICAS

| FAMÍLIA | #ESP. | ANTRAQUINONA | #VEZES | TIPO DE BIOSINT. |
|-----------|-------|-------------------------------------|--------|---------------------|
| RUBIACEAE | | ANTRAQUINONA, 1-OH, 2-ME, 5-MEO | 01 | I |
| | | ANTRAQUINONA, 1-OH, 6(7)-ME | 01 | I |
| | | ANTRAQUINONA, 2,3-DIMED, 7-ME | 01 | III |
| | | ANTRAQUINONA, 2-CH ₂ OH | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA, 2-ME | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA, 2-ME, 3,5,6-TRIOH | 01 | I |
| | | ANTRAQUINONA, 2-ME, 3-MEO | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA, 2-ME, 3-OH, 4-MEO | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA, 3-OH, 2-ME | 03 | II |
| | | ANTRAQUINONA-1-MEO-2-ME | 09 | II |
| | | ANTRAQUINONA-2-MEO | 07 | II |
| | | ANTRAQUINONA-2-OH | 08 | II |
| | | ANTRARUFINA, 2-ME | 01 | I |
| | | COELULATINA | 01 | II |
| | | COPAREOLATINA | 01 | I |
| | | COPAREOLATINA, 2,5-DIOME | 01 | I |
| | | DAMNACANTHAL | 07 | II |
| | | DAMNACANTHOL | 04 | II |
| | | DAMNACANTHOL, 2-CH ₂ OET | 01 | II |
| | | DIFERRUGINOL | 01 | II |
| | | IBERICINA | 01 | II |
| | | JUZUNAL | 02 | I |
| | | JUZUNOL | 03 | I |
| | | LUCIDINA | 07 | II |
| | | LUCIDINA, 5,6-DIOH | 01 | I |
| | | LUCIDINA, μ -ETILETER | 01 | II |
| | | LUCIDINA, μ -METILETER | 01 | II |
| | | MAJORONAL | 02 | I |
| | | MORINDAPARVINA-B | 01 | I |
| | | MORINDONA | 07 | I |
| | | MORINDONA, 3-OH | 01 | I |
| | | MORINDONA, 5-OME | 01 | I |
| | | MUNJISTINA | 07 | II |

RELAÇÃO DAS ANTRAQUINONAS E SEUS TIPOS DE BIOSÍNTESE CLASSIFICADAS POR FAMÍLIAS
BOTÂNICAS

| FAMÍLIA | #ESP. | ANTRAQUINONA | #VEZES | TIPO DE BIOSINT. |
|------------------|-------|----------------------------|--------|---------------------|
| RUBIACEAE | | NORDAMNACANTHAL | 05 | II |
| | | NORJUZUNAL | 01 | I |
| | | PSEUDOPURPURINA | 10 | II |
| | | PURPURINA | 10 | II |
| | | RUBIADINA | 21 | II |
| | | RUBIADINA,1-OME | 09 | II |
| | | SORANGIDIOL | 06 | II |
| | | XANTHOPURPURINA | 10 | II |
| | | XANTHOPURPURINA,1-OME | 01 | II |
| | | XANTHOPURPURINA,2-BENZIL | 02 | II |
| | | XANTHOPURPURINA,3-OME | 01 | II |
| | | XANTHOPURPURINA,3-OME,6-ME | 01 | II |
| | | XANTHOPURPURINA,7-ME | 01 | II |
| | | XANTHOPURPURINA-DIOME | 01 | II |
| RUTACEAE | 01 | TECTOQUINONA | 01 | II |
| SARGENTODOXACEAE | 01 | EMODINA | 01 | I |
| | | FISCIONA | 01 | I |
| SCROPHULARIACEAE | 12 | ALIZARINA,3-ME,4,5-DIOH | 01 | I |
| | | ALIZARINA,3-ME,4-OH | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA,1-MEO,2-ME | 02 | II |
| | | ANTRAQUINONA,1-OH,2-CH2OH | 02 | II |
| | | ANTRAQUINONA,1-OH,3-CH2OH | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA,1-OH,3-COOH | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA,2-ME,3-MEO | 02 | II |
| | | ANTRAQUINONA,2-ME,3-OH | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA,3-ME | 02 | II |
| | | CRISOFANOL | 01 | I |
| | | DIFERROL | 01 | II |
| | | DIFERRUGINOL | 01 | II |
| | | DIGITOLUTEINA | 07 | II |
| | | DIGITOPURPONA | 03 | I |
| | | ISOCRISOFANOL | 04 | I |
| | | ISOCRISOFANOL,3-OH,4-MEO | 01 | I |

RELACAO DAS ANTRAQUINONAS E SEUS TIPOS DE BIOSINTESE CLASSIFICADAS POR FAMILIAS

BOTANICAS

| FAMILIA | #ESP. | ANTRAQUINONA | #VEZES | TIPO DE BIOSINT. |
|------------------|--------------|-------------------------------|--------------|------------------|
| SCROPHULARIACEAE | | ISOCRISOFANOL, 4-MED | 01 | I |
| | | MADEIRINA | 05 | II |
| | | PACHYBASINA | 05 | II |
| | | PACHYBASINA METIL ETER | 03 | II |
| | | PHOMARINA | 07 | I |
| | | PHOMARINA, 1,6-DIOME, 2-OH | 01 | I |
| | | PHOMARINA, 6-OME | 01 | I |
| | | QUINTZARINA, 2-ME | 02 | II |
| | | TECTOQUINONA, 1-OH | 01 | II |
| | | TECTOQUINONA, 3,8-DIOM, 4-MED | 01 | I |
| | | TECTOQUINONA, 4-OH | 01 | II |
| | | TECTOQUINONA, 5-MED, 8-OH | 01 | I |
| | | ZIGANEINA | 04 | I |
| | | ZIGANEINA, 4-OH | 01 | I |
| | SIMARUBACEAE | 02 | ALOE-EMODINA | 01 |
| | | CRISOFANOL | 02 | I |
| | | EMODINA | 01 | I |
| | | FISCIONA | 01 | I |
| | | SKIKIZARINA | 01 | II |
| SOLANACEAE | 01 | ERITROGLAUCINA | 01 | I |
| | | FISCIONA | 01 | I |
| TAXACEAE | 01 | ANTRAGALLOL, 2,3-DIOME | 01 | II |
| | | CRISOFANOL | 01 | I |
| VERBENACEAE | 01 | ANTRAQUINONA, 2-ACETOXIMETIL | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA, 2-CH2OH | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA, 2-COH | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA, 2-COOH | 01 | II |
| | | ANTRAQUINONA, 2-ME, 3-OH | 01 | II |
| | | MUNJISTINA | 01 | II |
| | | PACHYBASINA | 01 | II |
| | | QUINIZARINA, 2-ME | 01 | II |
| | | RUBIADINA | 01 | II |
| | | TECTOQUINONA | 01 | II |

RELACAO DAS ANTRAQUINONAS E SEUS TIPOS DE BIOSINTESE CLASSIFICADAS POR FAMILIAS

BOTANICAS

| FAMILIA | #ESP. | ANTRAQUINONA | #VEZES | TIPO DE BIOSINT. |
|---------------|-------|-----------------|--------|---------------------|
| XYRIDACEAE | 01 | CRISAZINA | 01 | I |
| | | CRISAZINA,3-MED | 01 | I |
| ZINGIBERACEAE | 01 | CRISOFANOL | 01 | I |
| | | FICCIONA | 01 | I |

Significado de algumas abreviaturas usadas nesta relação.

Ac = acétil

dime = dimetil

me = metil

MeO = metiloxi = metoxi

OMe = O-metil

ANTRAQUINONAS NATURAIS - Lista dos nomes utilizados e respectivas denominações oficiais (*)

| NOMES UTILIZADOS | DENOMINAÇÕES OFICIAIS | NUM. |
|-------------------------------|--|------|
| ÁCIDO EMÓDICO | ACIDO 9,10-DIHIIDRO-1,6,8-TRIHIDROXI-9,10-DIOXO 3-ANTRACENOCARBOXILICO | 027 |
| ÁCIDO NORSOLORÍNICO | 1,3,6,8-TETRAHIDROXI-2-[[1-OXOHEXIL]-9,10-ANTRACENODIONA | 050 |
| ÁCIDO PARIETÍNICO | ACIDO 9,10-DIHIIDRO-1,8-DIHIIDROXI-6-METOXI-9,10-DIOXO 3-ANTRACENOCARBOXÍLICO | 028 |
| ACIDO SOLORÍNICO | 1,3,8-TRIHIDROXI-2-[[1-OXOHEXIL]-6-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 031 |
| ALATERNINA | 1,2,6,8-TETRAHIDROXI,3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 051 |
| ALATERNINA,6-OME | 1,2,8-TRIHIDROXI-3-METIL-6-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 032 |
| ALISARINA | 1,2-DIHIIDROXI-9,10-ANTRACENODIONA | 035 |
| ALISARINA,1-OME | 1-METOXI-2-HIDROXI-9,10-ANTRACENODIONA | 054 |
| ALISARINA,2-OME | 1-HIDROXI-2-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 058 |
| ALISARINA,3-COOE,4-ME,5-OH | 1,2,5-TRIHIDROXI-3-METOXICARBONIL-4-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 039 |
| ALISARINA,3-ME | 1,2-DIHIIDROXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 036 |
| ALISARINA,3-ME,4,5-DIOH | 1,2,4,5-TETRAHIDROXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 040 |
| ALISARINA,3-ME,4-OH | 1,2,4-TRIHIDROXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 041 |
| ALISARINA,6,7-DIOH,8-MEO,3-ME | 1,2,6,7-TETRAHIDROXI-3-METIL-8-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 068 |
| ALISARINA,6-ME | 1,2-DIHIIDROXI-6-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 066 |
| ALOE-EMODINA | 1,8-DIHIIDROXI-3-HIDROXIMETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 043 |
| ALOE-EMODINA,6-MEO,8-OME | 1-HIDROXI-3-HIDROXIMETIL-6,8-DIMETOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 096 |
| ALOE-SAPONARINA I | 3,8-DIHIIDROXI-1-METIL-2-METOXICARBONIL-9,10-ANTRACENODIONA | 178 |
| ALOE-SAPONARINA II | 3,8-DIHIIDROXI-1-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 179 |
| ANTRAGALLOL | 1,2,3-TRIHIDROXI-9,10-ANTRACENODIONA | 037 |
| ANTRAGALLOL,1,2-DIOME | 1,2-DIMETOXI-3-HIDROXI-9,10-ANTRACENODIONA | 055 |
| ANTRAGALLOL,1,3-DIOME | 1,3-DIMETOXI-2-HIDROXI-9,10-ANTRACENODIONA | 056 |
| ANTRAGALLOL,2,3-DIOME | 1-HIDROXI-2,3-DIMETOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 059 |
| ANTRAGALLOL,3-OME | 1,2-DIHIIDROXI-3-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 038 |
| ANTRAQUINONA,1-MEO | 1-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 146 |
| ANTRAQUINONA,1-MEO,2-ME | 1-METOXI-2-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 062 |
| ANTRAQUINONA,1-OH | 1-HIDROXI-9,10-ANTRACENODIONA | 047 |
| ANTRAQUINONA,1-OH,(x)CH2OH | 1-HIDROXI-(x)-HIDROXIMETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 172 |
| ANTRAQUINONA,1-OH,2-ME | 1-HIDROXI-2-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 048 |
| ANTRAQUINONA,1-OH,2-ME,5-MEO | 1-HIDROXI-2-METIL-5-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 063 |
| ANTRAQUINONA,1-OH,3-CH2OH | 1-HIDROXI-3-HIDROXIMETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 090 |
| ANTRAQUINONA,1-OH,3-COOH | ACIDO 9,10-DIHIIDRO-1-HIDROXI-9,10-DIOXO-3-ANTRACENOCARBOXÍLICO | 091 |
| ANTRAQUINONA,1-OH,6(7)-ME | 1-HIDROXI-6(7)-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 106 |
| ANTRAQUINONA,2,3-DIMEO,7-ME | 2,3-DIMETOXI-7-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 133 |

ANTRAQUINONAS NATURAIS - Lista dos nomes utilizados e respectivas denominações oficiais (*)

| NOMES UTILIZADOS | DENOMINAÇÕES OFICIAIS | NUM. |
|------------------------------------|---|------|
| ANTRAQUINONA, 2-ACETOXIMETIL | 2-ACETOXIMETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 086 |
| ANTRAQUINONA, 2-CH ₂ OH | 2-HIDROXIMETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 087 |
| ANTRAQUINONA, 2-CHO | 2-FORMIL-9,10-ANTRACENODIONA | 088 |
| ANTRAQUINONA, 2-COOH | ACIDO 9,10-DIHI-DRO-9,10-DIOXO-2-ANTRACENOCARBOXÍLICO | 089 |
| ANTRAQUINONA, 2-ME | 2-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 102 |
| ANTRAQUINONA, 2-ME, 3,5,6-TRIOH | 1,3,5-TRIHIDROXI-6-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 071 |
| ANTRAQUINONA, 2-ME, 3-MED | 2-METOXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 134 |
| ANTRAQUINONA, 2-ME, 3-OH | 2-HIDROXI-4-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 094 |
| ANTRAQUINONA, 2-ME, 3-OH, 4-MEO | 1-METOXI-2-HIDROXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 057 |
| ANTRAQUINONA, 2-MEO | 2-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 100 |
| ANTRAQUINONA, 2-OH | 2-HIDROXI-9,10-ANTRACENODIONA | 101 |
| ANTRARUFINA, 2-ME | 1,5-DIHI-DROXI-2-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 064 |
| ASPERTHECINA | 1,2,5,6,8-PENTAHIDROXI-3-HIDROXIMETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 073 |
| AURANTIO-OBTUSINA | 2,6,8-TRIHIDROXI-1,7-DIMETOXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 127 |
| AVERANTINA | 1,3,6,8-TETRAHI-DROXI-2-[1-HIDROXIHEXIL]-9,10-ANTRACENODIONA | 052 |
| AVERYTRINA | 1,3,6,8-TETRAHI-DROXI-2-[1-HEXENIL]-9,10-ANTRACENODIONA | 053 |
| AVERYTRINA, 6-OME | 1,3,8-TRIHIDROXI-2-[1-HEXENIL]-6-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 033 |
| CAJAQUINONA | 2,6-DIHI-DROXI-3-METIL-8-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 075 |
| CARVIOLINA | 1-METOXI-3-HIDROXIMETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 095 |
| CATENARINA | 1,4,6,8-TETRAHI-DROXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 074 |
| CINNALUTEINA | ACIDO 9,10-DIHI-DRO-1-HIDROXI-3-METIL-6,8-DIMETOXI-9,10-DIOXO 2-ANTRACENOCARBOXÍLICO | 138 |
| CITREOROSEINA | 1,6,8-TRIHIDROXI-3-HIDROXIMETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 029 |
| COELLULATINA | 1,3,8-TRIHIDROXI-2-HIDROXIMETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 103 |
| COPAREOLATINA | 1,2,3,5-TETRAHI-DROXI-6-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 072 |
| COPAREOLATINA, 1(2), 3,5, TRIOME | 1(2), 3,5-TRIMETOXI-1(2)-HIDROXI-6-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 077 |
| COPAREOLATINA, 2,5-DIOME | 1,3-DIHI-DROXI-2,5-DIMETOXI-6-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 078 |
| CRISAZINA | 1,8-DIHI-DROXI-9,10-ANTRACENODIONA | 044 |
| CRISAZINA, 3-MED | 1,8-DIHI-DROXI-3-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 045 |
| CRISO-OBTUSINA | 2-HIDROXI-1,6,7,8-TETRAMETOXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 001 |
| CRISOPANOL | 1,8-DIHI-DROXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 170 |
| CRISOPANOL, 6-GERANILOXI | 1,8-DIHI-DROXI-3-METIL-6-GERANILOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 030 |
| CYNDONTINA | 1,4,5,8-TETRAHI-DROXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 129 |
| DAMNACANTHAL | 2-HIDROXI-3-FORMIL-4-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 131 |
| DAMNACANTHOL | 2-HIDROXI-3-HIDROXIMETIL-4-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 132 |

ANTRAQUINONAS NATURAIS - Lista dos nomes utilizados e respectivas denominações oficiais (*)

| NOMES UTILIZADOS | DENOMINAÇÕES OFICIAIS | NUM. |
|---------------------------------|--|------|
| DAMNACANTHOL,2-CHZOET | 2-ETOXIMETIL-3-HIDROXIMETIL-4-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 135 |
| DEOXIERITROLACCINA | 1,3,6-TRIHIDROXI-8-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 168 |
| DERMOCYBINA | 1,5,7,8-TETRAHIDROXI-3-METIL-6-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 079 |
| DERMOGLAUCINA | 1,7,8-TRIHIDROXI-3-METIL-6-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 141 |
| DERMOLUTEINA | ACIDO 9,10-DIHIRO-1,6-DIHIROXI-3-METIL-8-METOXI-9,10-DIOXO 2-ANTRACENOCARBOXILICO | 139 |
| DERMORUBINA | ACIDO 9,10-DIHIRO-1,4,6-TRIHIDROXI-3-METIL-8-METOXI-9,10-DIOXO 2-ANTRACENOCARBOXILICO | 076 |
| DIFERROL | 1,4-DIHIROXI-3-HIDROXIMETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 107 |
| DIFERRUGINOL | 1-HIDROXI-2-HIDROXIMETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 049 |
| DIGITOLUTEINA | 1,3-DIMETOXI-2-HIDROXI-9,10-ANTRACENODIONA | 136 |
| DIGITOPURFONA | 1,4,5-TRIHIDROXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 130 |
| EMODINA | 1,6,8-TRIHIDROXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 002 |
| EMODINA,2,5,7-TRIOH | 1,2,5,6,7,8-HEXAHIDROXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 080 |
| EMODINA,2,7-DIOH,6,8-DIOME | 1,2,7-TRIHIDROXI-6,8-DIMETOXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 069 |
| EMODINA,2-ISOPRENIL | 1,6,8-TRIHIDROXI-2-ISOPRENIL-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 154 |
| EMODINA,2-OH,7-MEO,8-OME | 1,2,6-TRIHIDROXI-3-METIL-7,8-DIMETOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 070 |
| EMODINA,6,8-DIOME,7-OH | 1,7-DIHIROXI-3-METIL-6,8-DIMETOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 140 |
| ENDOCROCINA | ACIDO 9,10-DIHIRO-1,6,8-TRIHIDROXI-3-METIL-9,10-DIOXO 2-ANTRACENOCARBOXILICO | 155 |
| ERITROGLAUCINA | 1,4,8-TRIHIDROXI-3-METIL-6-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 143 |
| FALLACINAL | 1,8-DIHIROXI-3-FORMIL-6-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 150 |
| FALLACINOL | 1,8-DIHIROXI-3-HIDROXIMETIL-6-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 151 |
| FISCIONA | 1,8-DIHIROXI-3-METIL-6-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 006 |
| HELMINTHOSPORINA | 1,5,8-TRIHIDROXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 081 |
| HEMEROCAL | 1-METOXI-2,8-DIHIROXI-3-HIDROXIMETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 162 |
| HISTAZARINA,3-OME | 2-HIDROXI-3-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 169 |
| IBERICINA | 1,3-DIHIROXI-4-METOXIETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 083 |
| ISLANDICINA | 1,4,8-TRIHIDROXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 144 |
| ISOCRISOPANOL | 1,8-DIHIROXI-2-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 156 |
| ISOCRISOPANOL 3,5,7-TRIMEO | 1,8-DIHIROXI-2-METIL-3,5,7-TRIMETOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 157 |
| ISOCRISOPANOL 3,6-DIMEO | 1,8-DIHIROXI-2-METIL-3,6-DIMETOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 034 |
| ISOCRISOPANOL 3,6-DIMEO,7-VINIL | 1,8-DIHIROXI-2-METIL-3,6-DIMETOXI-7-VINIL-9,10-ANTRACENODIONA | 142 |
| ISOCRISOPANOL 3-OH | 1,3,8-TRIHIDROXI-2-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 104 |
| ISOCRISOPANOL 3-OH,4-MEO | 1,3,8-TRIHIDROXI-2-METIL-4-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 105 |

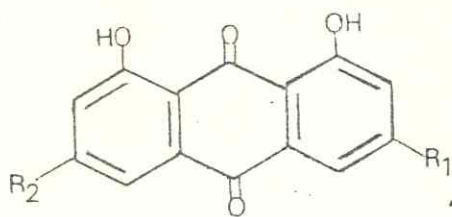
ANTRAQUINONAS NATURAIS - Lista dos nomes utilizados e respectivas denominações oficiais (*)

| NOMES UTILIZADOS | DENOMINAÇÕES OFICIAIS | NUM. |
|------------------------------|--|------|
| ISOCRISOPANOL,4-MEO | 1,8-DIHIIDROXI-2-METIL-4-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 158 |
| ISOCRISOPANOL,5-OH,6,7-DIMEO | 1,5,8-TRIHIDROXI-2-METIL-6,7-DIMETOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 160 |
| JUZUNAL | 1-METOXI-2-FORMIL-3,5-DIHIIDROXI-9,10-ANTRACENODIONA | 116 |
| JUZUNOL | 1-METOXI-2-HIDROXIMETIL-3,5-DIHIIDROXI-9,10-ANTRACENODIONA | 117 |
| LUCIDINA | 1,3-DIHIIDROXI-2-HIDROXIMETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 060 |
| LUCIDINA,5,6-DIOH | 2,4,5,6-TETRAHIIDROXI-3-HIDROXIMETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 159 |
| LUCIDINA,w-ETIL ÉTER | 1,3-DIHIIDROXI-2-METOXIETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 084 |
| LUCIDINA,w-METIL ÉTER | 1,3-DIHIIDROXI-2-METOXIMETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 108 |
| MACROSPORINA | 2,8-DIHIIDROXI-3-METIL-6-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 163 |
| MADAGASCINA | 1,8-DIHIIDROXI-3-METIL-6-ISOPRENÓXI-9,10-ANTRACENODIONA | 152 |
| MADEIRINA | 1-HIDROXI-2-METIL-4-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 112 |
| MAJORONAL | 1,3,4-TRIHIDROXI-2-FORMIL-5-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 085 |
| MORINDAPARVINA-B | 1,5-DIHIIDROXI-2-HIDROXIMETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 164 |
| MORINDONA | 1,5,6-TRIHIDROXI-2-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 165 |
| MORINDONA,3-OH | 1,3,5,6-TETRAHIIDROXI-2-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 166 |
| MORINDONA,5-OME | 1,6-DIHIIDROXI-2-METIL-5-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 175 |
| MUNJISTINA | ACIDO 9,10-DIHIIDRO-2,4-DIHIIDROXI-9,10-DIOXO-3-ANTRACENOCARBOXÍLICO | 061 |
| NALGIOVENSINA | 1,8-DIHIIDROXI-3-[2-HIDROXIPROPIL]-6-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 153 |
| NORDAMNACANTHAL | 2,4-DIHIIDROXI-3-FORMIL-9,10-ANTRACENODIONA | 109 |
| NORJUZUNAL | 1,3,5-TRIHIDROXI-2-FORMIL-9,10-ANTRACENODIONA | 110 |
| OBTUSIFOLINA | 2,8-DIHIIDROXI-1-METOXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 098 |
| OBTUSIFOLINA,2-MEO | 1,2-DIMETOXI-3-METIL-8-HIDROXI-9,10-ANTRACENODIONA | 099 |
| OBTUSINA | 2,8-DIHIIDROXI-1,6,7-TRIMETOXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 128 |
| PACHYBASINA | 1-HIDROXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 092 |
| PACHYBASINA METIL ÉTER | 1-METOXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 137 |
| PHOMARINA | 1,6-DIHIIDROXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 122 |
| PHOMARINA,1,6-DIDME,2-OH | 1,6-DIMETOXI-2-HIDROXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 176 |
| PHOMARINA,6-OME | 1-HIDROXI-6-METOXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 123 |
| PSEUDOPURPURINA | ACIDO 9,10-DIHIIDRO-1,2,4-TRIHIDROXI-9,10-DIOXO-3-ANTRACENOCARBOXÍLICO | 042 |
| PURPURINA | 1,2,4-TRIHIDROXI-9,10-ANTRACENODIONA | 113 |
| QUESTINA | 1,6-DIHIIDROXI-3-METIL-8-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 097 |
| QUINISARINA | 1,4-DIHIIDROXI-9,10-ANTRACENODIONA | 114 |
| QUINIZARINA,2-ME | 1,4-DIHIIDROXI-2-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 115 |
| RHEINA | ACIDO 9,10-DIHIIDRO-1,8-DIHIIDROXI-9,10-DIOXO-3-ANTRACENOCARBOXÍLICO | 046 |
| RUBIADINA | 1,3-DIHIIDROXI-2-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 111 |

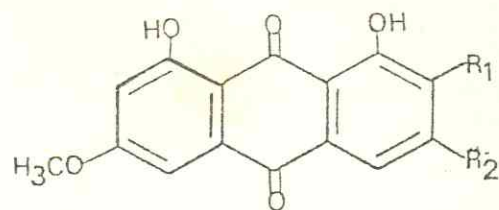
ANTRAQUINONAS NATURAIS - Lista dos nomes utilizados e respectivas denominações oficiais (*)

| NOMES UTILIZADOS | DENOMINAÇÕES OFICIAIS | NUM. |
|-------------------------------|--|------|
| RUBIADINA, 1-OME | 1-METOXI-3-HIDROXI-2-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 118 |
| SKIKIZARINA | 1,4-DIHIIDROXI-5-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 173 |
| SORANGIDIDL | 1,6-DIHIIDROXI-2-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 067 |
| TECTOQUINONA | 2-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 177 |
| TECTOQUINONA, 1-OH | 1-HIDROXI-2-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 065 |
| TECTOQUINONA, 3,8-DIOH, 4-MEO | 3,8-DIHIIDROXI-2-METIL-4-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 119 |
| TECTOQUINONA, 4-MEO, 8-OH | 2-METIL-4-METOXI-8-HIDROXI-9,10-ANTRACENODIONA | 120 |
| TECTOQUINONA, 4-OH | 2-METIL-4-HIDROXI-9,10-ANTRACENODIONA | 124 |
| TECTOQUINONA, 5-MEO, 8-OH | 2-METIL-4-METOXI-8-HIDROXI-9,10-ANTRACENODIONA | 121 |
| TRITISPORINA | 1,4,6,8-TETRAHIIDROXI-3-HIDROXIMETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 161 |
| VENTIMALINA | 1,2,4,7,8-PENTAHIDROXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 145 |
| VIMALINA | 2,4,7-TRIHIIDROXI-1,8-DIMETOXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 171 |
| XANTHOPURPURINA | 1,3-DIHIIDROXI-9,10-ANTRACENODIONA | 093 |
| XANTHOPURPURINA, 1-OME | 1-METOXI-3-HIDROXI-9,10-ANTRACENODIONA | 147 |
| XANTHOPURPURINA, 2-BENZIL | 1-HIDROXI-3-BENZIL-9,10-ANTRACENODIONA | 148 |
| XANTHOPURPURINA, 3-OME | 1-HIDROXI-3-METOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 149 |
| XANTHOPURPURINA, 3-OME, 6-ME | 1-HIDROXI-3-METOXI, 6-METIL, 9,10-ANTRACENODIONA | 125 |
| XANTHOPURPURINA, 6-ME | 1,3-DIHIIDROXI-6-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 126 |
| XANTHOPURPURINA, DIOME | 1,3-DIMETOXI-9,10-ANTRACENODIONA | 174 |
| XANTHORINA | 1,5,8-TRIHIIDROXI-6-METOXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 082 |
| ZIGANEINA | 1,5-DIHIIDROXI-3-METIL-9,10-ANTRACENODIONA | 180 |
| ZIGANEINA, n-OH | 1,5-DIHIIDROXI-3-HIDROXIMETIL-9,10-ANTRACENODIONA | 167 |

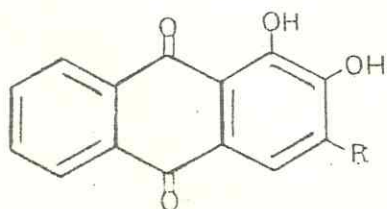
(*) NOMENCLATURA SEGUNDO CHAPMAN AND HALL (ED.), DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUNDS, NY, (USA), 5TH.ED., 1982.



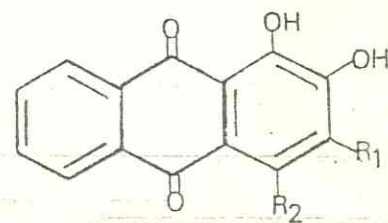
- 27 : $R_1 = \text{CO}_2\text{H}$; $R_2 = \text{OH}$
 28 : $R_1 = \text{CO}_2\text{H}$; $R_2 = \text{OCH}_3$
 29 : $R_1 = \text{CH}_2\text{OH}$; $R_2 = \text{OH}$
 30 : $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{geraniloxi}$



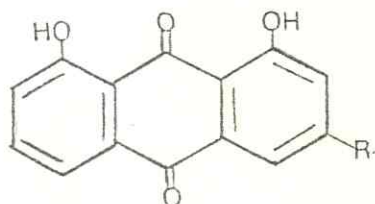
- 31 : $R_1 = \text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$; $R_2 = \text{OH}$
 32 : $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = \text{CH}_3$
 33 : $R_1 = \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$; $R_2 = \text{OH}$
 34 : $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{OCH}_3$



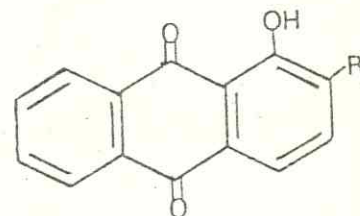
- 35 : $R = \text{H}$
 36 : $R = \text{CH}_3$
 37 : $R = \text{OH}$
 38 : $R = \text{OCH}_3$



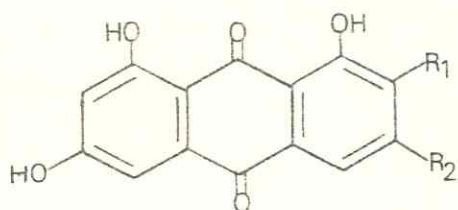
- 39 : $R_1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$; $R_2 = \text{CH}_3$; $R_3 = \text{OH}$
 40 : $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{OH}$; $R_3 = \text{OH}$
 41 : $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{OH}$; $R_3 = \text{H}$
 42 : $R_1 = \text{CO}_2\text{H}$; $R_2 = \text{OH}$; $R_3 = \text{H}$



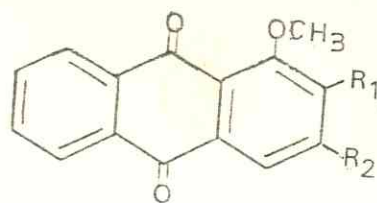
- 43 : $R = \text{CH}_2\text{OH}$
 44 : $R = \text{H}$
 45 : $R = \text{OCH}_3$
 46 : $R = \text{CO}_2\text{H}$



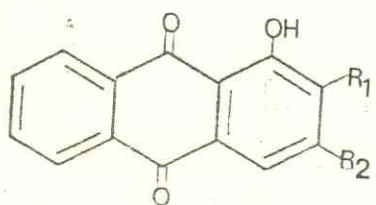
- 47 : $R = \text{H}$
 48 : $R = \text{CH}_3$
 49 : $R = \text{CH}_2\text{OH}$



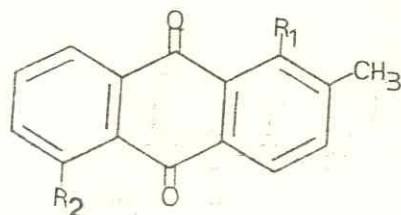
- 50 : $R_1 = \text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$; $R_2 = \text{OH}$
 51 : $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = \text{CH}_3$
 52 : $R_1 = \text{CHOH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$; $R_2 = \text{OH}$
 53 : $R_1 = \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$; $R_2 = \text{OH}$



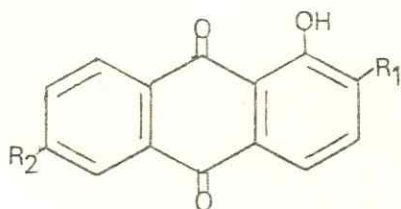
- 54 : $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = \text{H}$
 55 : $R_1 = \text{OCH}_3$; $R_2 = \text{OH}$
 56 : $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = \text{OCH}_3$
 57 : $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = \text{CH}_3$



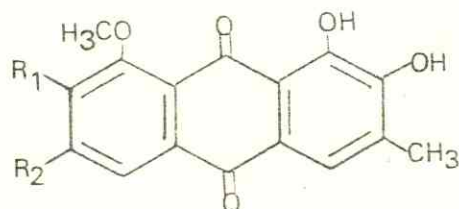
- 58 : $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{OCH}_3$
 59 : $R_1 = \text{OCH}_3$; $R_2 = \text{OCH}_3$
 60 : $R_1 = \text{CH}_2\text{OH}$; $R_2 = \text{OH}$
 61 : $R_1 = \text{CO}_2\text{H}$; $R_2 = \text{OH}$



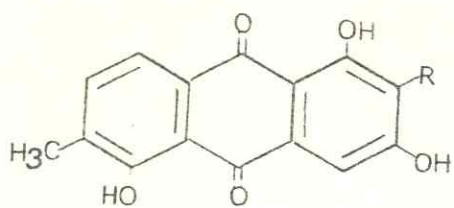
- 62 : $R_1 = \text{OCH}_3$; $R_2 = \text{H}$
 63 : $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = \text{OCH}_3$
 64 : $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = \text{OH}$
 65 : $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = \text{H}$



- 66 : $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = \text{CH}_3$
 67 : $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{OH}$

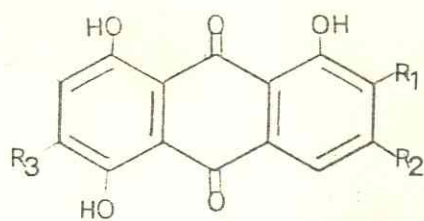


- 68 : $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = \text{OH}$
 69 : $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = \text{OCH}_3$
 70 : $R_1 = \text{OCH}_3$; $R_2 = \text{OH}$



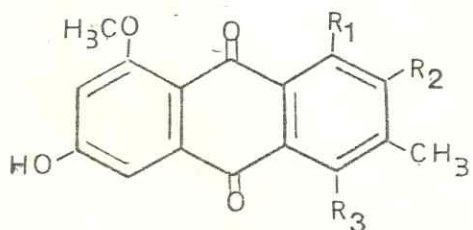
71 : R=H

72 : R=OH



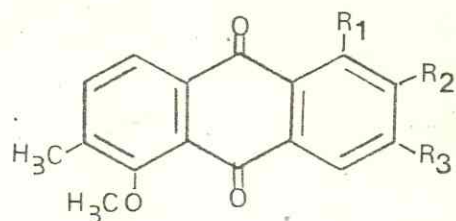
73 : R₁=R₃=OH; R₂=CH₂OH

74 : R₁=H ; R₂=OH R₃=CH₃



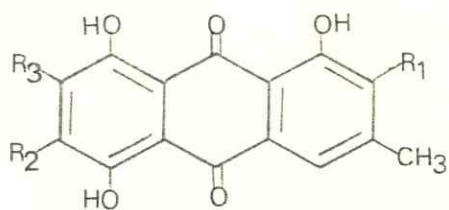
75 : R₁=R₃=H ; R₂=OH

76 : R₁=R₃=OH; R₂=CO₂H



77 : R₁, R₂=OCH₃, OH; R₃=OCH₃

78 : R₁=R₃=OH ; R₂=OCH₃

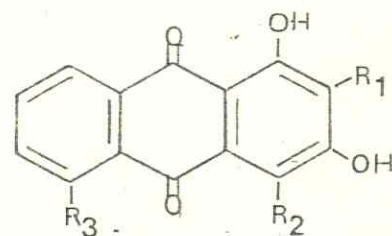


79 : R₁=H ; R₂=OCH₃; R₃=OH

80 : R₁=OH; R₂=R₃=OH

81 : R₁=R₂=R₃=H

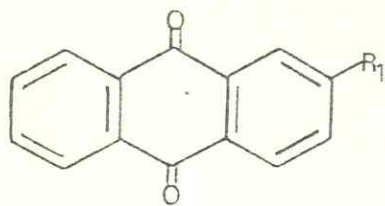
82 : R₁=R₃=H; R₂=OCH₃



83 : R₁=R₃=H; R₂=CH₂OCH₂CH₃

84 : R₁=CH₂OCH₂CH₃; R₂=R₃=H

85 : R₁=CHO; R₂=OH; R₃=OCH₃

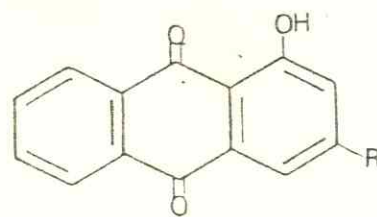


86 : $R = \text{COCH}_3\text{OCH}_3$

87 : $R = \text{CH}_2\text{OH}$

88 : $R = \text{COH}$

89 : $R = \text{CO}_2\text{H}$

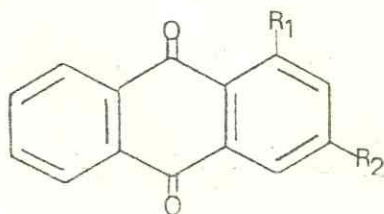


90 : $R = \text{CH}_2\text{OH}$

91 : $R = \text{CO}_2\text{H}$

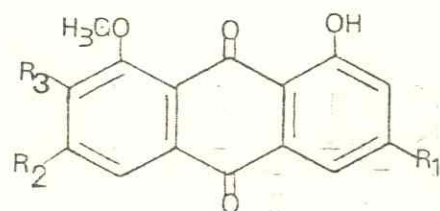
92 : $R = \text{CH}_3$

93 : $R = \text{OH}$



94 : $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{OH}$

95 : $R_1 = \text{OCH}_3$; $R_2 = \text{CH}_2\text{OH}$

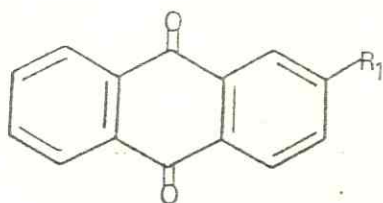


96 : $R_1 = \text{CH}_2\text{OH}$; $R_2 = \text{OCH}_3$; $R_3 = \text{H}$

97 : $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{OH}$; $R_3 = \text{H}$

98 : $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{CH}_3$; $R_3 = \text{OH}$

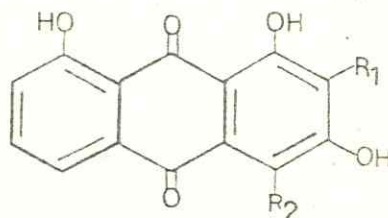
99 : $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{CH}_3$; $R_3 = \text{OCH}_3$



100 : $R = \text{OCH}_3$

101 : $R = \text{OH}$

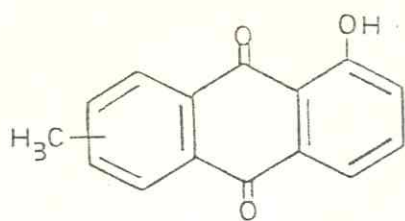
102 : $R = \text{CH}_3$



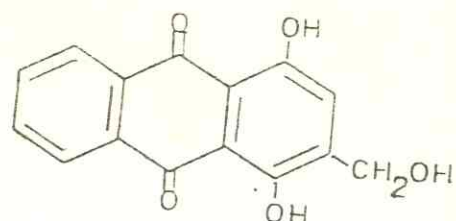
103 : $R_1 = \text{CH}_2\text{OH}$, $R_2 = \text{H}$

104 : $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$

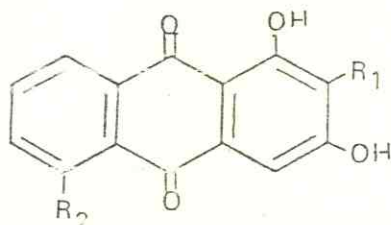
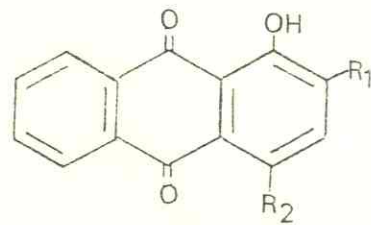
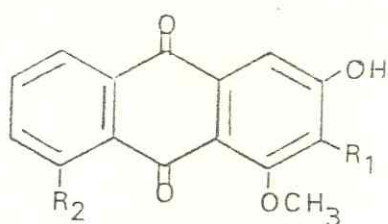
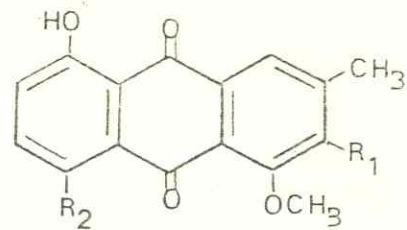
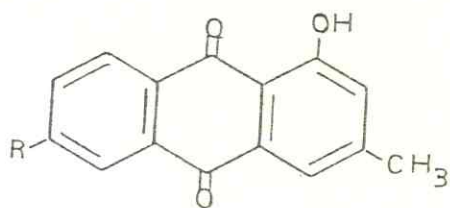
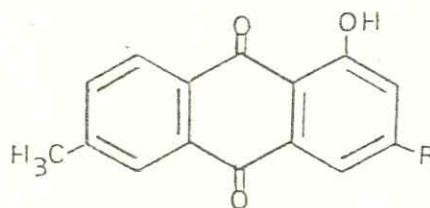
105 : $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{OCH}_3$

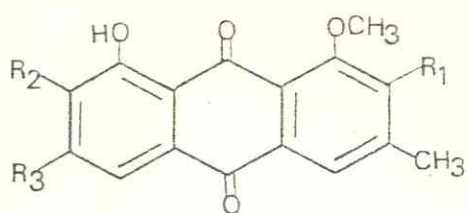


106



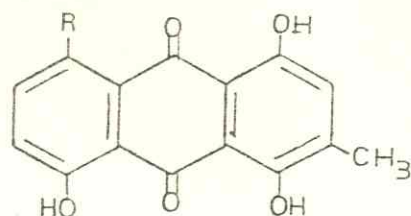
107

108 : $R_1 = \text{CH}_2\text{OCH}_3$; $R_2 = \text{H}$ 109 : $R_1 = \text{CHO}$; $R_2 = \text{H}$ 110 : $R_1 = \text{CHO}$; $R_2 = \text{OH}$ 111 : $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$ 112 : $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{OCH}_3$ 113 : $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = \text{OH}$ 114 : $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{OH}$ 115 : $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{OH}$ 116 : $R_1 = \text{CHO}$; $R_2 = \text{OH}$ 117 : $R_1 = \text{CH}_2\text{OH}$; $R_2 = \text{OH}$ 118 : $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$ 119 : $R_1 = \text{OCH}_3$; $R_2 = \text{H}$ 120 : $R_1 = R_2 = \text{H}$ 121 : $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{OCH}_3$ 122 : $R = \text{OH}$ 123 : $R = \text{OCH}_3$ 124 : $R = \text{H}$ 125 : $R = \text{OCH}_3$ 126 : $R = \text{OH}$



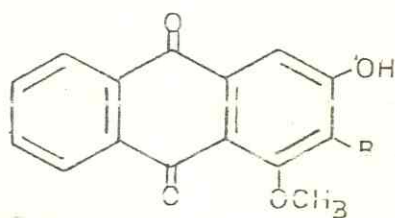
127 : $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = \text{OH}$; $R_3 = \text{OCH}_3$

128 : $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = R_3 = \text{OCH}_3$



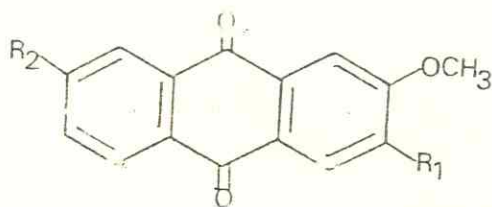
129 : $R = \text{OH}$

130 : $R = \text{H}$



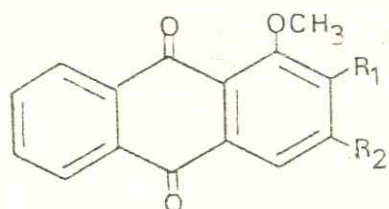
131 : $R = \text{CHO}$

132 : $R = \text{CH}_2\text{OH}$



133 : $R_1 = \text{OCH}_3$; $R_2 = \text{CH}_3$

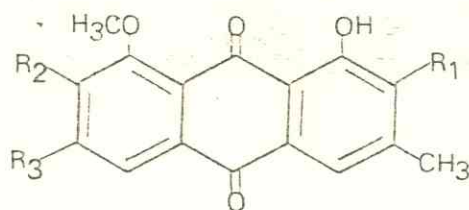
134 : $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$



135 : $R_1 = \text{CH}_2\text{OH}$; $R_2 = \text{CHOCH}_2\text{CH}_3$

136 : $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = \text{OCH}_3$

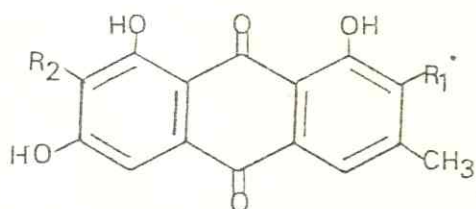
137 : $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{CH}_3$



138 : $R_1 = \text{CO}_2\text{H}$; $R_2 = \text{OCH}_3$; $R_3 = \text{H}$

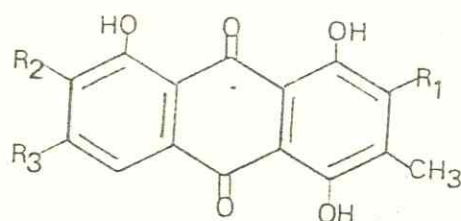
139 : $R_1 = \text{CO}_2\text{H}$; $R_2 = \text{OH}$; $R_3 = \text{H}$

140 : $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{OCH}_3$; $R_3 = \text{OH}$



141 : $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{CH}=\text{CH}_2$

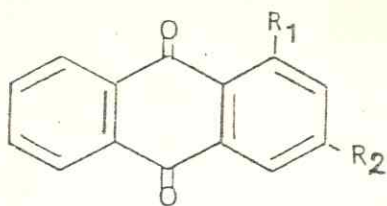
142 : $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{OH}$



143 : $R_1 = R_3 = \text{H}$; $R_2 = \text{OCH}_3$

144 : $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$

145 : $R_1 = R_3 = \text{OH}$; $R_2 = \text{H}$

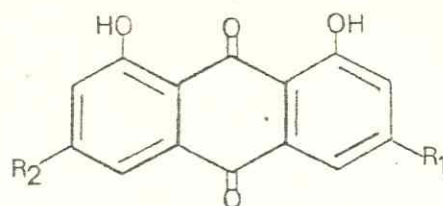


146: R₁ = OCH₃; R₂ = H

147: R₁ = OCH₃; R₂ = OH

148: R₁ = OH; R₂ = ∅

149: R₁ = OH; R₂ = OCH₃

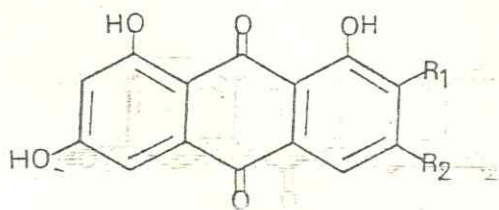


150: R₁ = COH; R₂ = OCH₃

151: R₁ = CH₂OH; R₂ = OCH₃

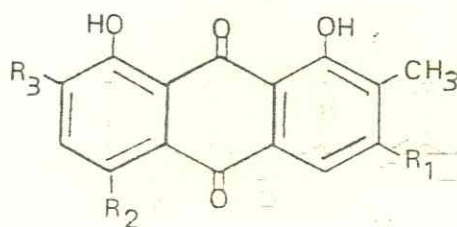
152: R₁ = CH₃; R₂ = preniloxi

153: R₁ = CHOHCCH₃; R₂ = OCH₃



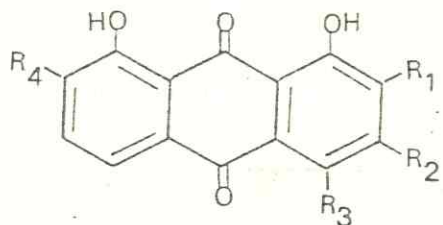
154: R₁ = (CH₂)₂CH(CH₃)₂; R₂ = CH₃

155: R₁ = CO₂H; R₂ = CH₃



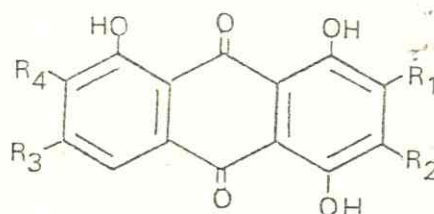
156: R₁ = R₂ = R₃ = H

157: R₁ = R₂ = R₃ = OCH₃



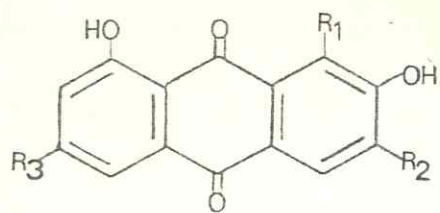
158: R₁ = CH₃; R₂ = R₄ = H; R₃ = OCH₃

159: R₁ = CH₂OH; R₂ = R₄ = OH; R₃ = H



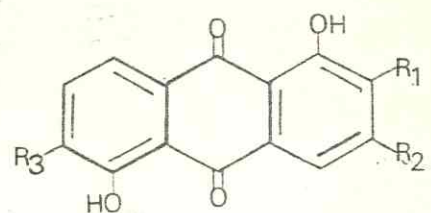
160: R₁ = CH₃; R₂ = H; R₃ = R₄ = H

161: R₁ = R₄ = H; R₂ = CH₂OH; R₃ = OH



162 : R₁ = OCH₃ ; R₂ = CH₂OH ; R₃ = H

163 : R₁ = H ; R₂ = CH₃ ; R₃ = OCH₃

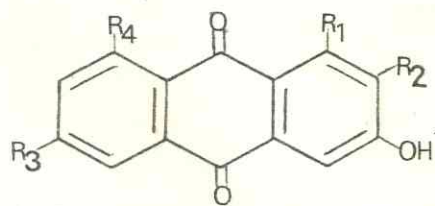


164 : R₁ = CH₂OH ; R₂ = R₃ = H

165 : R₁ = CH₃ ; R₂ = H ; R₃ = OH

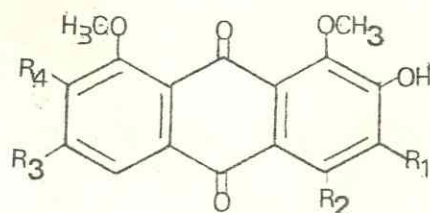
166 : R₁ = CH₃ ; R₂ = R₃ = OH

167 : R₁ = R₃ = H ; R₂ = CH₂OH



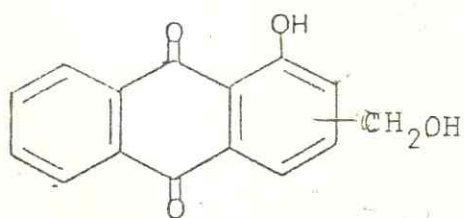
168 : R₁ = R₃ = OH ; R₂ = H ; R₄ = CH₃

169 : R₁ = R₃ = R₄ = H ; R₂ = OCH₃

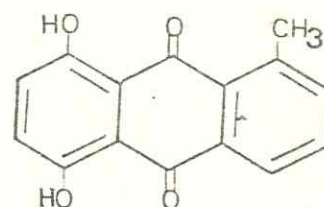


170 : R₁ = R₂ = H ; R₃ = R₄ = OCH₃

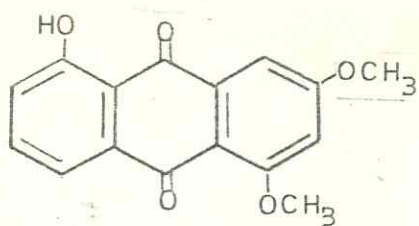
171 : R₁ = R₂ = R₄ = OH ; R₃ = H



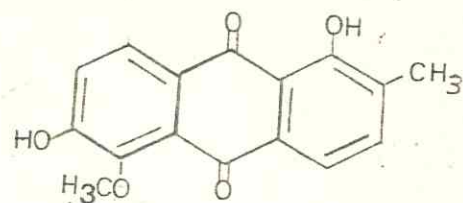
172



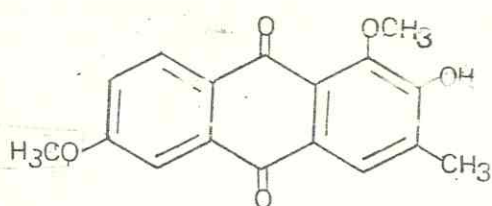
173



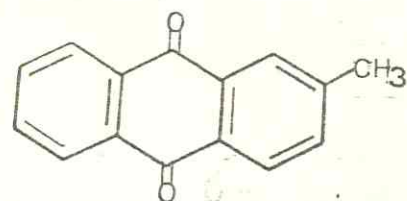
174



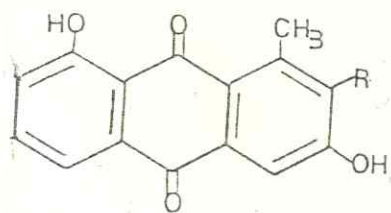
175



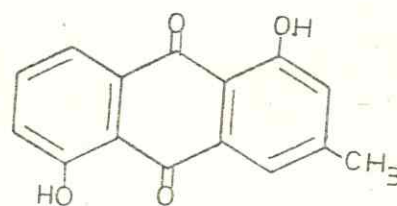
176



177



178: R=CO₂CH₃
 179: R=OH



180

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

| REF. | AUTORES | PUBLICAÇÃO | ANO |
|------|--|---|------|
| 001 | UNCTAD/GATT (ITC) | MARK-SEL.MED.PLANTS & DERIV.,ITC., GENEVA | 1974 |
| 002 | COSTA, A.F. | FARMACOGNOSIA, GULBENKIAN, LISBOA, VOL.2, 221 | 1967 |
| 003 | THOMPSON, R.H.. | NAT.OCURR.QUINONES,ACAD.,NY.,2nd ED.,459 | 1971 |
| 004 | LEISTNER, E. & ZENK, M.H.. | TETRAHEDRON LETT.,20, 1677-81 | 1971 |
| 005 | DAVIES, J.S., DAVIES, V.H. & HASSLAS, C.H.. | CHEM.COMM., 23, 1555 | 1968 |
| 006 | SUI MING WONG, TEH CHANG CHIANG & HSON MOU CHANG. | PLANTA MED., 46(3), 191-2 | 1982 |
| 007 | SEELKOPF, C. & TUAN, L.R.. | ARCH.PHARM., 293, 639-45 | 1960 |
| 008 | VIDARI, G., VITAFINZI, P. & BERNARDI, M.. | PHYTOCHEM., 10(12), 3335-9 | 1971 |
| 009 | RHEEDLE VAN OUDTHOORN, M.C.B. VAN. | PLANTA MED., 11, 332-7 | 1963 |
| 010 | SIQUEIRA, S.N., SANT'ANA, B.M.S., SILVA, G.A.A.B. & ALICE, C.B.. | REV.BRAS.FARM., 56(1), 27-32 | 1976 |
| 011 | HOFFENBERG, P.. | SEIFEN,DELE,FETTE,WACHSE, 105(17), 499-502 | 1979 |
| 012 | RHEEDLE VAN OUDTHOORN, M.C.B. VAN. | PHYTOCHEM., 3(03), 382-90 | 1964 |
| 013 | CHAPMAN & HALL (ED.). | DICT.ORGAN.COMP., C.HALL., NY., 5th ED., 1964 | 1982 |
| 014 | CHAPMAN & HALL (ED.). | DICT.ORGAN.COMP., C.HALL., NY., 5th ED., 1063 | 1982 |
| 015 | CHAPMAN & HALL (ED.). | DICT.ORGAN.COMP., C.HALL., NY., 5th ED., 5507 | 1982 |
| 016 | VILLATORO, G., GONZALEZ, G., POLONSKY, J. & BASKEVIICH-CARON, Z.. | PHYTOCHEM., 13(09), 2018-9 | 1974 |
| 017 | ZHONG WU MA, GUANFU HE & WANFEN YIN. | ZHIWU XUEBAO(CHINA), 26(3), 340-2 | 1984 |
| 018 | MARQUINA, J.M.G. & VILLA, M.G.. | FARMACOGNOSIA, 9, 255-9 | 1949 |
| 019 | THOMPSON, R.H.. | NAT.OCURR.QUINONES,ACAD.,NY.,2nd ED.,373 | 1971 |
| 020 | THOMPSON, R.H.. | NAT.OCURR.QUINONES,ACAD.,NY.,2nd ED.,375 | 1971 |
| 021 | THOMPSON, R.H.. | NAT.OCURR.QUINONES,ACAD.,NY.,2nd ED.,370 | 1971 |
| 022 | THOMPSON, R.H.. | NAT.OCURR.QUINONES,ACAD.,NY.,2nd ED.,380 | 1971 |
| 023 | THOMPSON, R.H.. | NAT.OCURR.QUINONES,ACAD.,NY.,2nd ED.,408 | 1971 |
| 024 | THOMPSON, R.H.. | NAT.OCURR.QUINONES,ACAD.,NY.,2nd ED.,407 | 1971 |
| 025 | THOMPSON, R.H.. | NAT.OCURR.QUINONES,ACAD.,NY.,2nd ED.,379 | 1971 |
| 026 | THOMPSON, R.H.. | NAT.OCURR.QUINONES,ACAD.,NY.,2nd ED.,399 | 1971 |
| 027 | THOMPSON, R.H.. | NAT.OCURR.QUINONES,ACAD.,NY.,2nd ED.,389 | 1971 |
| 028 | ABDEL-GAWAD, M., RAYNAUD, J. & NETIEN, G.. | PLANTA MED., 30(3), 232-6 | 1976 |
| 029 | BHANUMATI, S., CHARBRA, S.C. & GUPTA, S.R.. | INDIAN J.CHEM., SECT.B, 17B(1), 88-9 | 1979 |
| 030 | ROMANOVA, A.S. & BAN' KOVSKII, A.I.. | KHIM.PRIR.SOEDIN.AKAD.NAUK.USSR, 4, 294 | 1965 |
| 031 | SABER, HIFNY A., BALBAR, S.T. & AWAD, A.T.. | BULL.FAC.PHARM.(CAIRO), 1(1), 7-21 | 1962 |
| 032 | EL-SAYYAD, S.H. & ROS, S.A.. | J.NAT.PROD., 46(3), 431-2 | 1983 |
| 033 | VALENZUELA, R.L., WILKOMIRSKY, F. & HOFFMAN, F.M.T.. | REV.REAL AC.CIEN.EXAT.MADRID, 65(3), 627-39 | 1971 |

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

| REF. | AUTORES | PUBLICAÇÃO | ANO |
|------|--|--|------|
| 034 | HATA, K., BABA, K. & KOZAWA, M.. | CHEM. PHARM. BULL., <u>26</u> (12), 3792-7 | 1978 |
| 035 | BHUTANI, S., LHIBER, J. & SESHADRI, T.R.. | CURR. SCI., <u>35</u> (14), 363-4 | 1966 |
| 036 | DUGGAL, J.K. & MISRA, K.. | PLANTA MED., <u>45</u> (1), 48-50 | 1982 |
| 037 | ANTON, R. & DUQUENOIS, P.. | C.R.ACAD.SCI.PARIS, SER.D, <u>266</u> (14), 1523-5 | 1968 |
| 038 | MIICHIU TAKIDO. | CHEM. PHARM. BULL. (TOKYO), <u>6</u> , 356-400 | 1958 |
| 039 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 506 | 1971 |
| 040 | KUDAV, N.A. & KULKARNI, A.V.. | INDIAN J. CHEM., <u>12</u> (10), 1042-4 | 1974 |
| 041 | PARIS, R. & CHARTIER, J.. | ANN. PHARM. FRANC., <u>6</u> , 30-5 | 1948 |
| 042 | SHARMA, K.N. & GUPTAR, R.K.. | INDIAN J. PHARM. SCI., <u>45</u> (6), 253-5 | 1983 |
| 043 | TIWARI, R.D. & RICHARDS, A.. | PLANTA MED., <u>36</u> (1), 91-4 | 1979 |
| 044 | YOUNGKEN, H.W. & WALSH, R.A.. | J. AM. PHARM. ASSOC., <u>43</u> , 139-40 | 1954 |
| 045 | HAAS-BERRURIER, M., GARNIER, P. & ANTON, R.. | PLANTA MED., <u>31</u> (3), 201-11 | 1977 |
| 046 | RAI, P.P., TURNER, T.D. & GREENSMITH, S.L.. | J. PHAM. PHARMACOL., <u>26</u> (9), 722-6 | 1974 |
| 047 | ROQUE, A.S., COSTA, A.C. & ALVES, A.C.. | GARCIA DE ORTA (PORTUGAL), <u>16</u> (2), 193-204 | 1968 |
| 048 | SWASDESH, T. & KRISHNA, M.. | PHYTOCHEM., <u>21</u> (1), 197-9 | 1982 |
| 049 | DASS, A., JOSHI, T. & SHUKLA, S.. | PHYTOCHEM., <u>23</u> (11), 2689-91 | 1984 |
| 050 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 507 | 1971 |
| 051 | FARADOK, M.O., AZIS, M.A. & AHMAD, U.S.. | J. AM. OIL CHEMIST SOC., <u>10</u> , 21-3 | 1956 |
| 052 | TAKAHASHI, S., TAKIDO, M., SANKAWA, U. & SHIBATA, S.. | PHYTOCHEM., <u>15</u> (8), 1295-6 | 1976 |
| 053 | MULDER-KRIGER, T., VERPOORTE, R., WALTER, A., BESSEL, M., DEVER EN, B.C.J.A. & SVENDSEN, A.B. | PLANTA MED., <u>46</u> (1), 19-24 | 1982 |
| 054 | CHAPMAN & HALL (ED.). | DICT. ORGAN. COMP., C. HALL., NY., 5th ED., 3732 | 1982 |
| 055 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 381 | 1971 |
| 056 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 382 | 1971 |
| 057 | CHAPMAN & HALL (ED.). | DICT. ORGAN. COMP., C. HALL., NY., 5th ED., 5501 | 1982 |
| 058 | HOCQUEMILLER, R., FOUNET, A., BOUQUET, A., BRUMETON, J. & CAVE, A.. | PLANTA MED. PHYTOTER., <u>10</u> (4), 248-50 | 1976 |
| 059 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 371 | 1971 |
| 060 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 386 | 1971 |
| 061 | CHAPMAN & HALL (ED.). | DICT. ORGAN. COMP., C. HALL., NY., 5th ED., 5250 | 1982 |
| 062 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 452 | 1971 |
| 063 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 410 | 1971 |
| 064 | BROOCKER, E.S.. | J. CHEM. SOC., 470 | 1959 |
| 065 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 405 | 1971 |
| 066 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 377 | 1971 |

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

| REF. | AUTORES | PUBLICAÇÃO | ANO |
|------|---|--|------|
| 067 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 378 | 1971 |
| 068 | CHAPMAN & HALL (ED.). | DICT. ORGAN. COMP., C. HALL., NY., 5th ED., 5505 | 1982 |
| 069 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 415 | 1971 |
| 070 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 414 | 1971 |
| 071 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 455 | 1971 |
| 072 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 384 | 1971 |
| 073 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 372 | 1971 |
| 074 | IMRE, S. & SAR, S.. | PHYTOCHEM., 15(2), 317-20 | 1976 |
| 075 | CHAPMAN & HALL (ED.). | DICT. ORGAN. COMP., C. HALL., NY., 5th ED., 3108 | 1982 |
| 076 | CHAPMAN & HALL (ED.). | DICT. ORGAN. COMP., C. HALL., NY., 5th ED., 3100 | 1982 |
| 077 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 451 | 1971 |
| 078 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 387 | 1971 |
| 079 | CHAPMAN & HALL (ED.). | DICT. ORGAN. COMP., C. HALL., NY., 5th ED., 5508 | 1982 |
| 080 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 409 | 1971 |
| 081 | KOMURA, H., MIZUKAWA, K., MINAKATA, H., HUANG, H., AIN, G. & XU, R.. | CHEM. PHARM. BULL., 31(11), 4206-8 | 1983 |
| 082 | KNAPP, J.E.; FARNSWORTH, N.R., THEINER, M. & SCHIFF JR, P.L.. | PHYTOCHEM., 11(10), 3091-2 | 1972 |
| 083 | ANTONIO, V.T. & PINTO, M.S.V.. | RES. CONG. LUSO-HISP. FARM., 3, 197-207 | 1952 |
| 084 | ULLOA, NORA HENRIQUEZ. | AN. FAC. QUIM. FARM. (CHILE), 12, 113-20 | 1960 |
| 085 | TAI, DAR-FU, LIN, YUH-MEEI & CHEN, FA-CHIN. | HUA HSUEH (TAIWAN), 3, 60-1 | 1979 |
| 086 | XIANGUO HE, AILONG YU, ZHIYAN ZHAO & GUOJIANG SONG. | ZHIWU XUEBAO (CHINA), 24(2), 154-8 | 1982 |
| 087 | MISCHENKO, N.P. & KRIVOSCHEKOVA, D.E.. | KHIM. PRIR. SOEDIN. (USSR), 6, 829-30 | 1980 |
| 088 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 383 | 1971 |
| 089 | YUEH HSIUNG KUD, TSEN RONG WU & YANG TANIN LIN. | J. CHIN. CHEM. SOC., 29(3), 213-5 | 1982 |
| 090 | DREYER, D.L., ARAI, I., BASHMAN, C., ANDERSON JR, W.R., SMITH, R. & DAVES JR, G.D.. | J. AM. CHEM. SOC., 97(17), 4985-90 | 1975 |
| 091 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 402 | 1971 |
| 092 | DGANE, E. & STEGLICH, W.. | PHYTOCHEM., 23(8), 1729-31 | 1984 |
| 093 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 419 | 1971 |
| 094 | BARRETO, A.L.H., MACHADO, M.I.L. & BRAZ FILHO, R.. | CIENC. CULT., 36(7)SUPL., 533 | 1984 |
| 095 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 504 | 1971 |
| 096 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 447 | 1971 |
| 097 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCURR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 479 | 1971 |
| 098 | GOTTLIEB, D.R., MARTINS, H. & MAGALHAES, M.T.. | AN. ACAD. BRASIL CIENC., 42(SUPL.), 73-6 | 1970 |

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

| REF. | AUTORES | PUBLICAÇÃO | ANO |
|------|---|--|------|
| 099 | CHAPMAN & HALL (ED.). | DICT. ORGAN. COMP., C. HALL., NY., 5th ED., 5506 | 1982 |
| 100 | KENICHIISO, I., HIBERKARZU, N., INOMYE, H. & ZENK, M.. | PHYTOCHEM., 20(7), 1693-700 | 1981 |
| 101 | CHAPMAN & HALL (ED.). | DICT. ORGAN. COMP., C. HALL., NY., 5th ED., 1908 | 1982 |
| 102 | PONG CHANG & KUO-HSIUNG LEE. | PHYTOCHEM., 23(8), 1733-6 | 1984 |
| 103 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 368 | 1971 |
| 104 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 385 | 1971 |
| 105 | MARTINOD, P. & DE GALLARDO, L.G.. | CIENC. NAT., 14(1), 2-10 | 1973 |
| 106 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 375 | 1971 |
| 107 | DEY, A.K., MUKHERJEE, A., DAS, P.C. & CHATTERJEE, H.. | INDIAN J. CHEM., SECT B, 16B(11), 1042 | 1978 |
| 108 | POPINIGIS, I., MOREIRA, E., NARASHIMA, T., KRAMBECK, R. & ABDULTO, M.. | TRIBUNA FARMACEUTICA, 48(1-2), 24-43 | 1980 |
| 109 | GONZALEZ, A.G., CARDONA, R.J., DORTA, M.L., MEDINA, J.M. & LUIZ, F.R.. | AN. QUIMICA (TENERIFE), 73(6), 869-71 | 1977 |
| 110 | DAE SUK HAN & HI JAE CHO. | SANGUAK HAKHOE CHI, 12(4), 221-6 | 1981 |
| 111 | KIYOSHI TSUKIDA & MICHIKO YONESHIGE. | J. PHARM. SOC. (JAPAN), 74, 379-82 | 1954 |
| 112 | SAM SIK KANG & WON SICK WOO. | SAENGYAK HAKHOE CHI, 13(1), 79 | 1982 |
| 113 | LEE, HIOK HUANG. | PHYTOCHEM., 8(2), 501-3 | 1969 |
| 114 | DIANTUN, T.M., ZUHUAN, P. & NINGBI, B.. | YAOXUE XUEBAO, 16(8), 631-4 | 1981 |
| 115 | BOTTA, B., DELLE MONACHE, F., DELLE MONACHE, G., MARINI-BETTOLD, G.B. & OGUKWA, J.V.. | PHYTOCHEM., 22(2), 539-42 | 1983 |
| 116 | GONZALEZ, A.G., CARDONA, R.J., MEDINA, J.M. & LUIZ, F.R.. | AN. QUIMICA (TENERIFE), 70(11), 858-9 | 1974 |
| 117 | FESTER, G.A.. | ISIS, 44, 13-16 | 1953 |
| 118 | KYOJI MINAMI & TOMOTAKA YOSHIMOTO. | NYPPON MOKUZAI GAKKAISHI, 9(5), 171-4 | 1983 |
| 119 | AKACIC, B. & POJE, B.. | ACTA PHARM. IUGOSLAV., 10, 57-71 | 1960 |
| 120 | KOVALEV, A.F., ATROPP, M.Y. & KOLESNIKOV, D.G.. | MED. PROM. (USSR), 16(3), 7-13 | 1962 |
| 121 | GARCIA, JAIR. | REV. COLOMB. CIENC. QUIM. FARM., 1(1), 105-16 | 1969 |
| 122 | GOTAIRIDZE, A.V. & KEMERTELIDZE, E.P.. | KHIM. PRIR. SOEDIN. (URSS), 7, 114-5 | 1971 |
| 123 | LACOMBE, N.R. & YOUNGKEN, H.W.. | J. AM. PHARM. ASSOC., 32, 193-202 | 1943 |
| 124 | TRIPATHI, V.D., AGARWAL, S.K. & RASTOGI, R.P.. | INDIAN J. CHEM., SECT. B, 17B(1), 89-90 | 1979 |
| 125 | CHAPMAN & HALL (ED.). | DICT. ORGAN. COMP., C. HALL., NY., 5th ED., 1047 | 1982 |
| 126 | LI CHENG-LIN & YU PO. | YAO HSUEH TUNG PAO, 15(6), 1-2 | 1980 |
| 127 | PAGANI, F.. | FARMAC. ED. PRAT., 20(11), 519-31 | 1965 |
| 128 | SEGAL, R., MILO-GOLDWEIS, I. & SAITSHECK, B.V.. | J. NAT. PROD. (LLOYDIA), 27(3), 237-42 | 1964 |
| 129 | SCHRATZ, E. & VETHACKE, H.J.. | PLANTA MED., 6, 44-69 | 1958 |
| 130 | TARASHINA, K.V. & CHIMBALOV, T.K.. | IZV. VYS. UCH. ZAV. KHIM. K. TEKHN., 6(2), 305-9 | 1963 |

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

| REF. | AUTORES | PUBLICAÇÃO | ANO |
|------|--|--|------|
| 131 | TARASHINA, K.V. & CHIMBALOV, T.K.. | IZV. AKAD. NAUK. KAZ. SSR., 2, 83-8 | 1962 |
| 132 | HO DAC AN & HO DAR KHAN. | DUOC HOC (VIETNAM), 3, 12-16 | 1979 |
| 133 | MURTI, V.V.S., SESHADRI, T.R. & SIVAKUMARAM, S.. | PHYTOCHEM., 11(4), 1524-5 | 1972 |
| 134 | STIKIN, V.A., BARIKOVSKII, A.I. & PEREL'SON, M.E.. | KHIM. PRIR. SOEDIN. AK. NAUK. (URSS), 2(1), 12-5 | 1966 |
| 135 | CHAPMAN & HALL (ED.). | DICTIONARY OF ORGANIC CHEMISTRY, C. HALL, NY., 5th ED., 3107 | 1982 |
| 136 | CHAPMAN & HALL (ED.). | DICTIONARY OF ORGANIC CHEMISTRY, C. HALL, NY., 5th ED., 1962 | 1982 |
| 137 | MUNALUM, R.M., MUDAMBA, L.D. & OGBA, J.A.. | PLANTA MED., 50(1), 111 | 1984 |
| 138 | FAIRBAIRN, J.W. & EL-MUHTADI, F.J.. | PHYTOCHEM., 11(1), 263-8 | 1972 |
| 139 | TUMANO, N. & KUKETSU, J.. | AGRIC. BIOL. CHEM., 46(7), 1913-4 | 1982 |
| 140 | MARTINOD, T., HIDALGO, J., GUEVARA, G., MEDINA, M. & ARTEAGA, M.. | POLITECNICA, 4(1), 34-44 | 1978 |
| 141 | LUKIC, L.B.. | PLANTA MED., 7, 400-5 | 1959 |
| 142 | FANG, Z. & YU, J.. | ZHONGCAOYAO, 13(7), 6-7 | 1982 |
| 143 | ZANOVICH, R.L.. | CHEM. ZENT., 1, 896 | 1942 |
| 144 | ELKERY, M.A., SAYED, M.D. & MONSTATA, M.A.. | J. PHARM. SCI. (U. ARAB. REP.), 5, 209-19 | 1964 |
| 145 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 429 | 1971 |
| 146 | TIWARI, R.D. & SINHA, K.S.. | INDIAN J. CHEM., SECT. B, 19B(6), 531-2 | 1980 |
| 147 | LABADIE, R.P., SCHEFFER, J.J. & SVENDSEN, A.B.. | PHARM. WEEKBLAD, 107(34), 535-9 | 1972 |
| 148 | ZHEN-WEN XU. | CHUNG YAO TUNG PAO, 6(2), 29-30 | 1981 |
| 149 | STARHOVA, H. & RADA, K.. | FARM. OBZOR., 34, 302-7 | 1065 |
| 150 | VYSOCHINA, G.I. & GOUTAR, E.M.. | RASTIT. RESUR., 13(1), 68-71 | 1977 |
| 151 | CUILEI, I. & ISTUDOR, V.. | FARMACIA (BUCHAREST), 21(2), 85-8 | 1973 |
| 152 | ZHAOQUAN WANG, XIARONG WANG & ZHIHUA YANG. | ZHONGCAOYAO, 13(3), 7-9 | 1982 |
| 153 | SUEMITSU, R., KITAGAWA, N. SHINDOMARU, H. & TOMOYOSHI, T.. | AGRIC. AND BIOL. CHEM., 41, 207 | 1957 |
| 154 | GEENEVANDA, Y.A., GUNAWARDANA, P., KUMAR, N.S. & SUTANBAMA, M.U.S.. | PHYTOCHEM., 18(6), 1017-9 | 1979 |
| 155 | ARAYNE, M.S. & ZAFAR, N.. | J. PHARM. (KARASHI), 2(1), 11-4 | 1983 |
| 156 | PASLARASU, N. & FEODOROV PINCIOG, E.. | FARMACIA (BUCHAREST), 24(4), 219-26 | 1976 |
| 157 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 369 | 1971 |
| 158 | MATOS, F.J.A., SILVA, M.G.V. & AGUIAR, M.L.B.A.. | RES. VII SIMP. PLANTA MEDIC. BRASIL, 79 | 1984 |
| 159 | PARENTE, J.P., SILVA, M.G.V. & MATOS, F.J.A.. | RESULTADOS NAO PUBLICADOS. | 1985 |
| 160 | COOKE, R.G. & JOHNSON, B.L.. | AUSTRALIAN J. CHEM., 16(4), 695-702 | 1963 |
| 161 | CAMELE, G., DELLE MONACHE, F., DELLE MONACHE, G., MARINI-BETTOLO, G.B. & LIMA, R.A.. | PHYTOCHEM., 21(2), 417-9 | 1982 |
| 162 | FOURNIER, G., BERCHT, C.A.L. & PARIS, R.R.. | PHYTOCHEM., 14(9), 2099 | 1975 |

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

| REF. | AUTORES | PUBLICAÇÃO | ANO |
|------|--|--|------|
| 163 | CHAPMAN & HALL (ED.). | DICT. ORGAN. COMP., C. HALL., NY., 5th ED., 1959 | 1982 |
| 164 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 472 | 1971 |
| 165 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 416 | 1971 |
| 166 | MISCHENKO, N.P., STEPANENKO, L.S., KRIVOSHCHKOVA, O.E. & MAKSIMOV, O.B.. | KHIM. PRIR. SOEDIN. (URSS), 2, 160-5 | 1980 |
| 167 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 440 | 1971 |
| 168 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 502 | 1971 |
| 169 | THOMAS MICHAEL FARLEY (UNIV. WISC., USA). | DISSERTATION ABSTR., 25(11), 6193-4 | 1965 |
| 170 | SIMON, A.V.. | WEST AFRIC. J. BIOL. APPL. CHEM., 10(1), 1-10 | 1967 |
| 171 | YUSURU YAMAMOTO, NORIKI KIRYAMA & SUSUMU ARAHATA. | CHEM. PHARM. BULL. (TOKYO), 16(2), 304-10 | 1968 |
| 172 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 510 | 1971 |
| 173 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 430 | 1971 |
| 174 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 482 | 1971 |
| 175 | ARKLEY, V., DEAN, F.M., JONES, P., ROBERTSON, A. & TETAZ, I.. | CROAT. CHEM. ACTA, 29, 141-51 | 1957 |
| 176 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 442 | 1971 |
| 177 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 511 | 1971 |
| 178 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 454 | 1971 |
| 179 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 497 | 1971 |
| 180 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 450 | 1971 |
| 181 | CHAPMAN & HALL (ED.). | DICT. ORGAN. COMP., C. HALL., NY., 5th ED., 472 | 1982 |
| 182 | VAN EIJK, G.W. & RDEYMANS, H.J.. | EXP. MYCOL., 5(4), 373-5 | 1981 |
| 183 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 494 | 1971 |
| 184 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 503 | 1971 |
| 185 | NAGO, HIROSHI & ISHIKAWA, HIRAO. | MOZUKAI GAKKAISHI, 16(6), 294-9 | 1970 |
| 186 | FEGYIN CAO, WENXIN LIU, YUESHENG WEN, ZHUANGRONG HE & WENJUAN QIN. | ZHONGCADIYAO, 14(6), 242 | 1983 |
| 187 | SHOJI SHIBATA, JUNZO SHGI, AKIHIRO OHTA & MITSUO WATANABE. | PHARM. BULL. (TOKYO), 5, 380-2 | 1957 |
| 188 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 438 | 1971 |
| 189 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 439 | 1971 |
| 190 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 436 | 1971 |
| 191 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 435 | 1971 |
| 192 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 445 | 1971 |
| 193 | BICK, I.R.C. & RHEE, C.. | BIOCHEM. J., 98(1), 112-6 | 1966 |

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

| REF. | AUTORES | PUBLICAÇÃO | ANO |
|------|--|---|------|
| 194 | VAN EIJK, G.W. & ROEYMANS, H.J.. | PHYTOCHEM., <u>17</u> (10), 1804-5 | 1978 |
| 195 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 437 | 1971 |
| 196 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 484 | 1971 |
| 197 | THOMPSON, R.H.. | NAT. OCCUR. QUINONES, ACAD., NY., 2nd ED., 513 | 1971 |
| 198 | CHAPMAN & HALL (ED.). | DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUNDS, C. HALL., NY., 5th ED., 2599 | 1982 |
| 199 | SIEGFRIED HUNECK & GERHARD FOLLMAN. | Z. NATURFORSCH, <u>20b</u> (10), 1012-3 | 1965 |
| 200 | GSTRAUMTHALER, G.J.A.. | BIOCHIM. BIOPHYS. ACTA, <u>750</u> /2, 424-7 | 1983 |
| 201 | CANNON, J.R., LANGFORD, J.H., SMITH, G.G. & WONG, L.C.H.. | J. SCI. SOC. THAILAND, <u>8</u> (3), 163-6 | 1982 |
| 202 | KRIVOSCHEKOVA, D.E., MAKSIMOV, B., STEPANENKO, L.S. & MISCHENKO, N.P.. | PHYTOCHEM., <u>21</u> (1), 193-6 | 1982 |

DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DAS ANTRAQUINONAS

4. Determinação estrutural das antraquinonas

A partir do extrato clorofórmico do cerne de *V. macrocarpa* foram isoladas três substâncias de cor amarela, codificadas por VM-S1, VM-S5 e VM-S10. O teste de Borntraeger indicou a natureza antraquinônica destas substâncias.

Os espectros no infravermelho das três substâncias mostram absorções em 1720, 1680 e 1620 cm^{-1} , características de carbonila de antraquinonas contendo hidroxilas vicinais a carbonilas⁽¹⁾. As hidroxilas queladas originam absorções na faixa de 3200-2500 cm^{-1} como bandas largas que geralmente passam despercebidas. Assim, não existindo bandas nítidas nos espectros de VM-S1 e VM-S10 em torno de 3200 cm^{-1} , como nos espectros de RMN¹H aparecem picos atribuídos a hidroxila fenólica, deve existir pelo menos uma hidroxila quelada em cada uma destas substâncias. Figs. 2 e 11. O espectro de VM-S5 apresenta uma banda larga em 3370 cm^{-1} devido as vibrações de estiramento característico de -OH não quelada fig. 7. A natureza aromática destas substâncias é evidenciada por absorções em 1600, 1490 e 1450 cm^{-1} enquanto as absorções em 2980, 2960 e 2920 cm^{-1} são devidas as vibrações de C-H alifático. Aparece porém no espectro de VM-S10, um pico forte em 1260 cm^{-1} proveniente de vibrações de estiramento da ligação C-O.

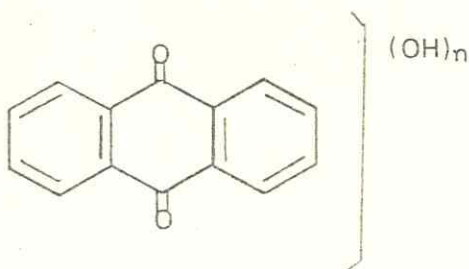
Os dados de absorções no U.V. contidos na Tabela 2 sugere tratar-se de substâncias com esqueleto antraquinônico, o que vem em apoio as conclusões da análise do espectro no I.V.

Tabela 2 . Absorções no U.V. das antraquinonas isoladas

| Antraquinona | EtOH | | | |
|--------------|------|------------------|-----|-----|
| | U.V. | λ_{\max} | nm | |
| VM-S1 | 259 | 275 | 286 | 432 |
| VM-S5 | 253 | 274 | 290 | 449 |
| VM-S10 | 251 | - | 286 | 435 |

Após a adição de hidróxido de sódio, observou-se deslocamento batocrômico dos máximos de absorção indicando a presença de hidroxila fenólica. A regeneração da curva após a adição de ácido clorídrico permite estabelecer a ausência de sistemas orto ou para dihidroxilados nos compostos.

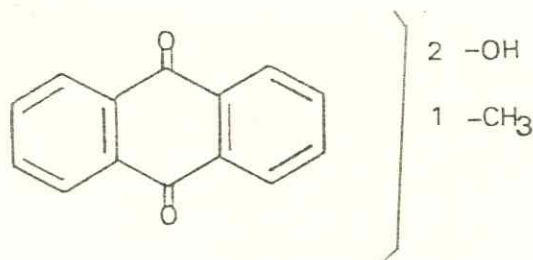
Assim, a estrutura parcial das substâncias seria portanto correspondente à representação feita a seguir:



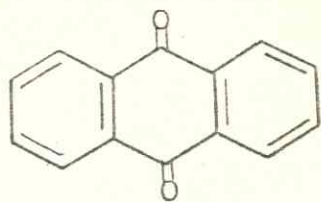
O espectro de ressonância magnética nuclear protônica a 60MHz das três antraquinonas revela a existência de duas hidroxilas fenólicas (evidenciadas por acetilação), queladas, cujos sinais em forma de singlete se localizam a 11,90 e 12,00 δ para VM-

S1; 12,40 e 12,20 δ para VM-S5 e 12,40 e 12,00 δ para VM-S10. As três substâncias apresentam também em comum um singlete forte em torno de 2,37 δ correspondendo a um grupamento metila o qual, de acordo com sua biossíntese deve estar ligado no carbono C-3. O espectro de RMNH de VM-S1 indica a existência de cinco protons de natureza aromática como se pode deduzir pela integração do espectro. Com o grupamento metila localizado em C-3 tem-se dois hidrogênios em posição meta entre si cujos sinais se apresentam como doubletos largos em 7,18 e 6,95 δ . Relativos aos outros três protons aromáticos, observa-se picos em 7,21 δ , 7,5 δ e 7,6 δ na forma de picos largos.

Quantos aos protons aromáticos de VM-S5 e VM-S10 são em número de quatro de acordo com a integração das absorções nesta região do espectro de RMNH de ambos. Percebe-se duas constantes de acoplamento que podem ser calculadas como $J=2\text{Hz}$ e $J=3\text{Hz}$ guardando então estes protons uma relação meta entre si, dois a dois. Fig. 8 e Fig.12. Observa-se ainda no espectro de RMNH de VM-S10, um singlete em 3,86 δ compatível com a existência de uma metoxila em sua estrutura. Com base nos dados dos três espectros analisados, as estruturas parciais das antraquinonas seriam correspondente as seguintes representações:

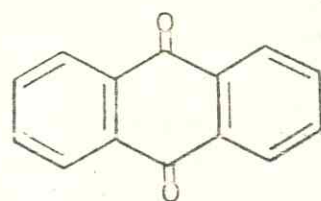


VM-S1



3 -OH
1 -CH₃

VM-S5

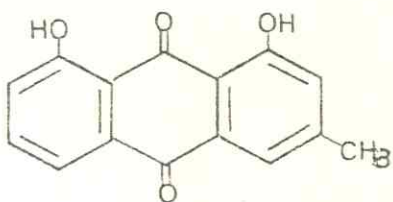


2 -OH
1 -CH₃
1 -OCH₃

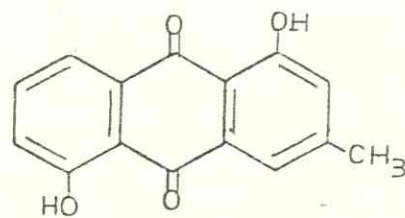
VM-S10

VM-S1

Para a estrutura de VM-S1 pode-se, formular a hipótese desta substância corresponder a 1,8-dihidroxi-3-metil antraquinona ou 1,5-dihidroxi-3-metil antraquinona, de acordo com os espectros de RMN¹H e U.V.. O sistema de numeração adotado foi o convencional, que começa pelo anel que contém o grupo CH₃.



1



180

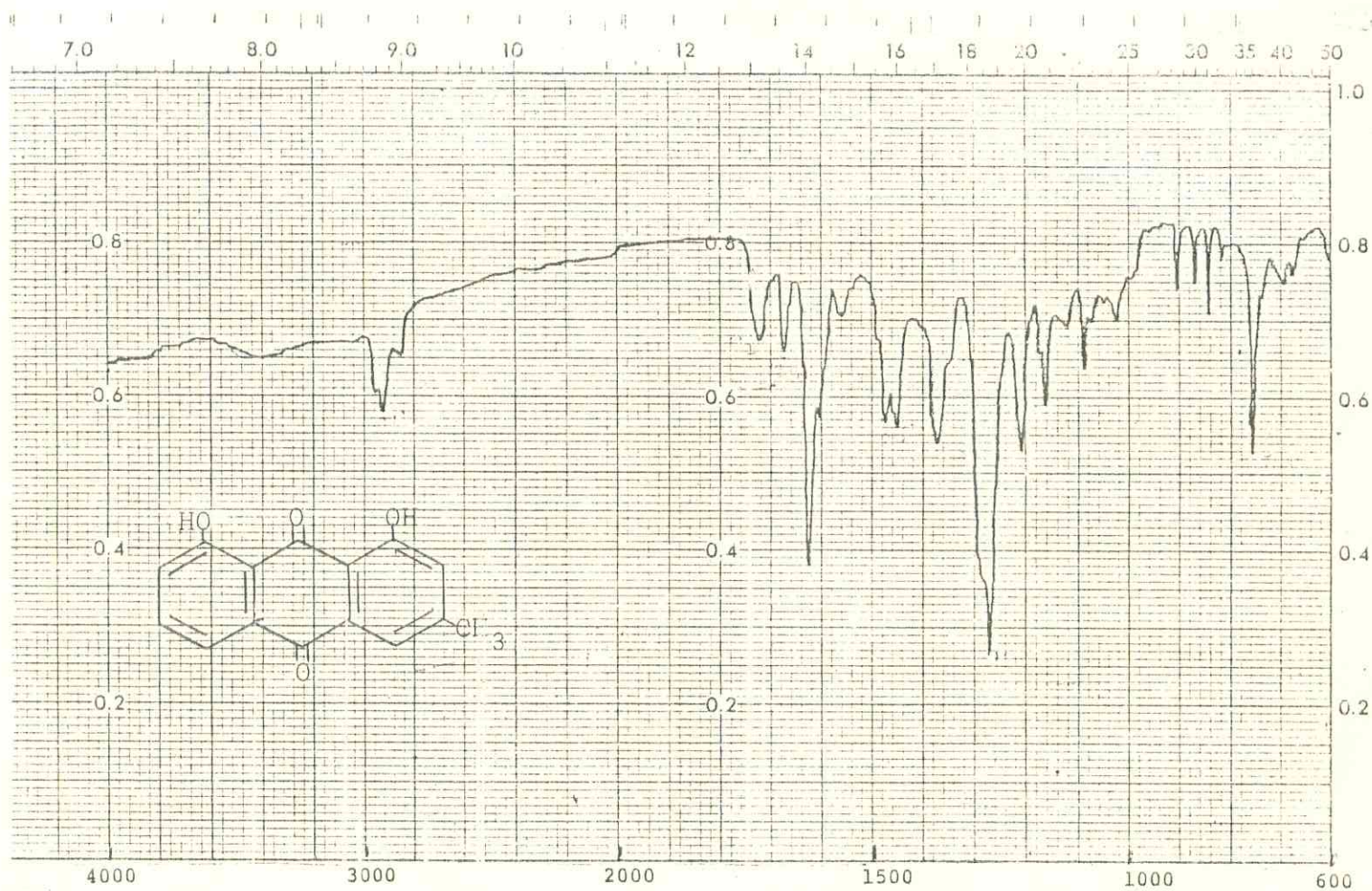


FIGURA 2. Espectro no I.V. de VM-S1.

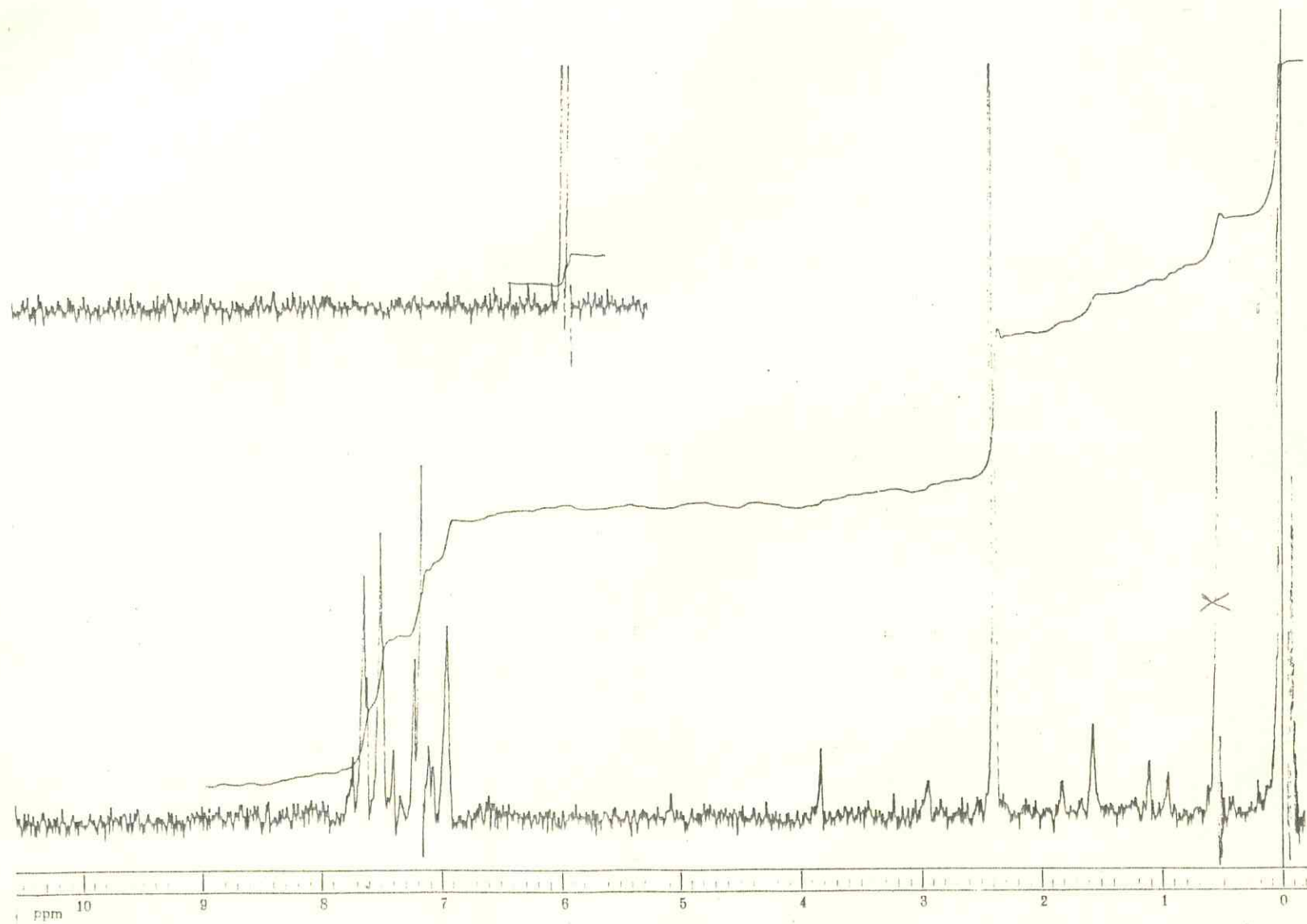


FIGURA 3. Espectro de RMN ^1H de VM-S1.

Os dados registrados referentes as 1,5 e 1,8-dihidroxi-3-metil antraquinonas e os obtidos experimentalmente estão colocados na tabela 3.

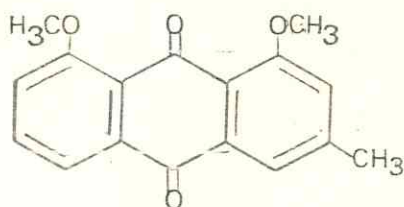
Tabela 3 - Algumas características físicas de 1,8 e 1,5-dihidroxi-3-metil antraquinona

| Nome | IV(cm^{-1}) | | EtOH U.V. nm | pf($^{\circ}\text{C}$) | pf($^{\circ}\text{C}$)ace tato |
|-----------------------------------|------------------------|---------------------|--------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| | C=O quelada | C=O não quela da | | | |
| 1,5-dihidroxi-3-metilantraquinona | 1611 | - | 255 281 290 | 227-8 | |
| 1,8-dihidroxi-3-metilantraquinona | 1621 | 1680 | 257 277 287 429 | 196 | 205-7 |
| VM-S1 | 1620 | 1680 | 257 276 290 | 192-4 | 210 |

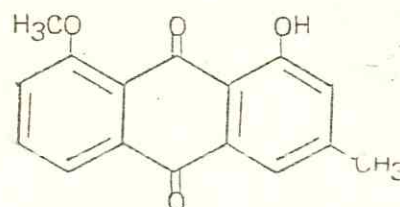
Comparando os dados experimentais espectrométricos e de ponto de fusão com os referidos na literatura para compostos 1,5 e 1,8-dihidroxi-3-metilantraquinônicos optou-se pela estrutura da 1,8-dihidroxi-3-metilantraquinona, conhecida como crisofanol(1), já isolada da *Vatairea guianensis* Aubl., *V. lundelli* (Standl) Kill e *Vataireopsis araroba* Ducke, todas da mesma família sendo duas do mesmo genero *Vatairea*.

O produto da metilação do crisofanol apresentou 3 manchas em placa cromatográfica de sílica gel. Uma dessas manchas correspondia ao crisofanol, por comparação com padrão. Através de uma coluna de sílica foi possível separar o crisofanol (115mg) dos dois outros componentes, os quais após eliminação do solvente apresen

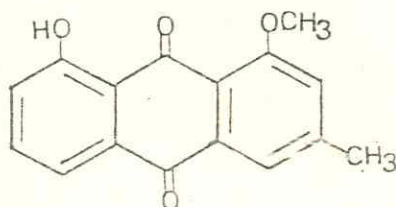
tou ponto de fusão 176-89°C e duas manchas em placa de sílica cor respondendo a mistura do derivado dimetoxilado do crisofanol (181) e seus monoéteres, o 1-hidroxi-3-metil-8-metoxi antraquinona (182) e o 1-metoxi-3-metil-8-hidroxi antraquinona (183).



181



182



183

A mistura dos monoéteres é citada⁽⁴⁾ como apresentando uma só mancha em placa de sílica em dezesseis sistemas de solvente diferentes, embora quando analisada em CLAE tenha apresentado três picos distintos correspondentes a seus três componentes. O comportamento cromatográfico do crisofanol em comparação a seus derivados metilados é aparentemente inesperado (Tabela 4). Em CCD observa-se uma acentuada variação do valor de Rf que passa de 0,77 para 0,001-0,004 (cerca de 95% de variação) diferença inver-

samente proporcional a diminuição aparente de polaridade. Esta menor polaridade aparente torna evidente a existência de dupla ligação entre a carbonila em C-9 com as hidroxilas em C-1 e C-8 o que parece impedir a interação das hidroxilas com a sílica. O mesmo efeito é observado com a fisciona (0,68). Em CLAE, observa-se que o tempo de retenção do crisofanol em MeOH é menor que dos derivados 1,8-di-O-metil(181), 8-O-metil(182) e maior que do 1-O-metil(183) figura 5, embora a ordem de saída dos três derivados metilados na coluna de fase reversa MicroPAK MCH-5 seja compatível como que se espera pelo exame das estruturas. Observa-se que sempre o derivado 8-O-metil(182) fica posicionado entre o 1-O-metil(183) e o 1,8-di-O-metil(181) nas comparações de CLAE embora o pico do crisofanol troque de posição com o 8-O-metil quando aumenta a polaridade da fase móvel pela adição de água (Fig. 6). Em relação as outras antraquinonas isoladas, o comportamento do crisofanol em sistema de fase reversa é inusitado, ficando sua polaridade aparente entre a da fisciona e da emodina (Fig.14). Os picos correspondentes aos monoéteres foram identificados por análise dos dados de RMN¹H (Fig. 4) especialmente quanto as absorções referentes aos protons do grupo metila e das hidroxilas fenólicas.

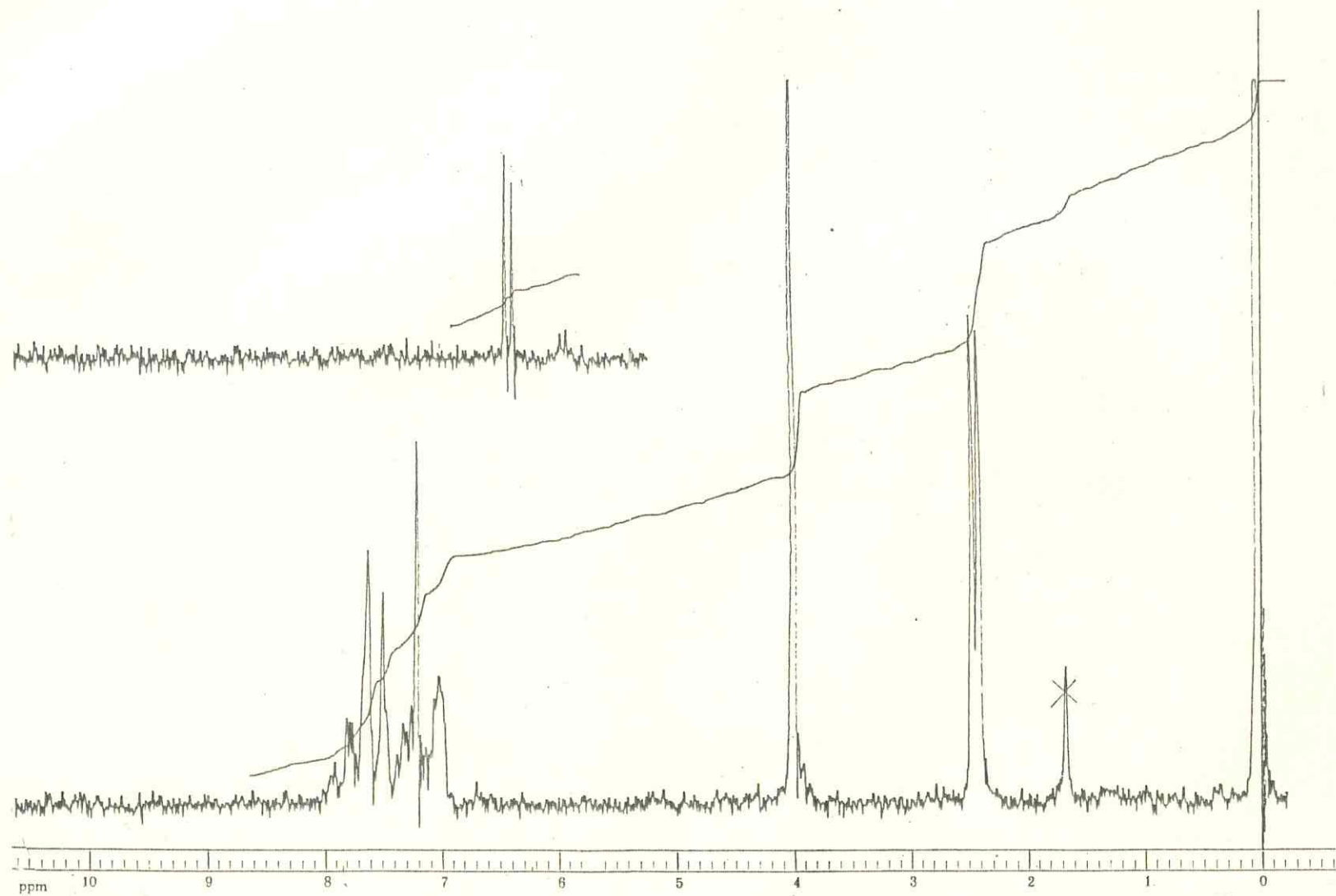


FIGURA 4. Espectro de RMN¹H dos monoêteres do crisofanol.

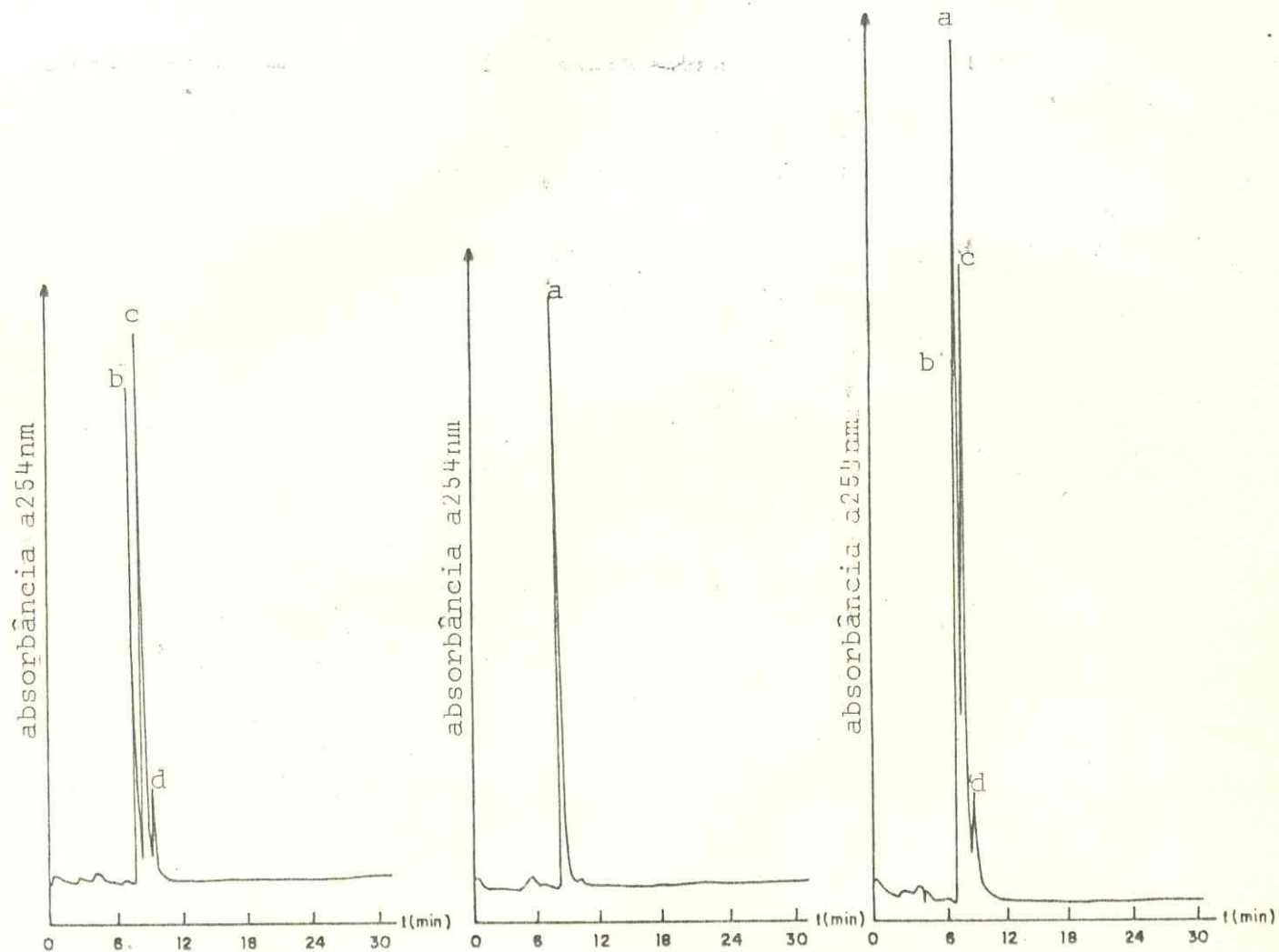


FIGURA 5. Cromatogramas em CLAE do crisofanol e seus éteres em MeOH.

a=crisofanol; b=1-OMe-crisofanol; c =8-OMe-crisofanol;
 d=1,8-di-OMe-crisofanol.

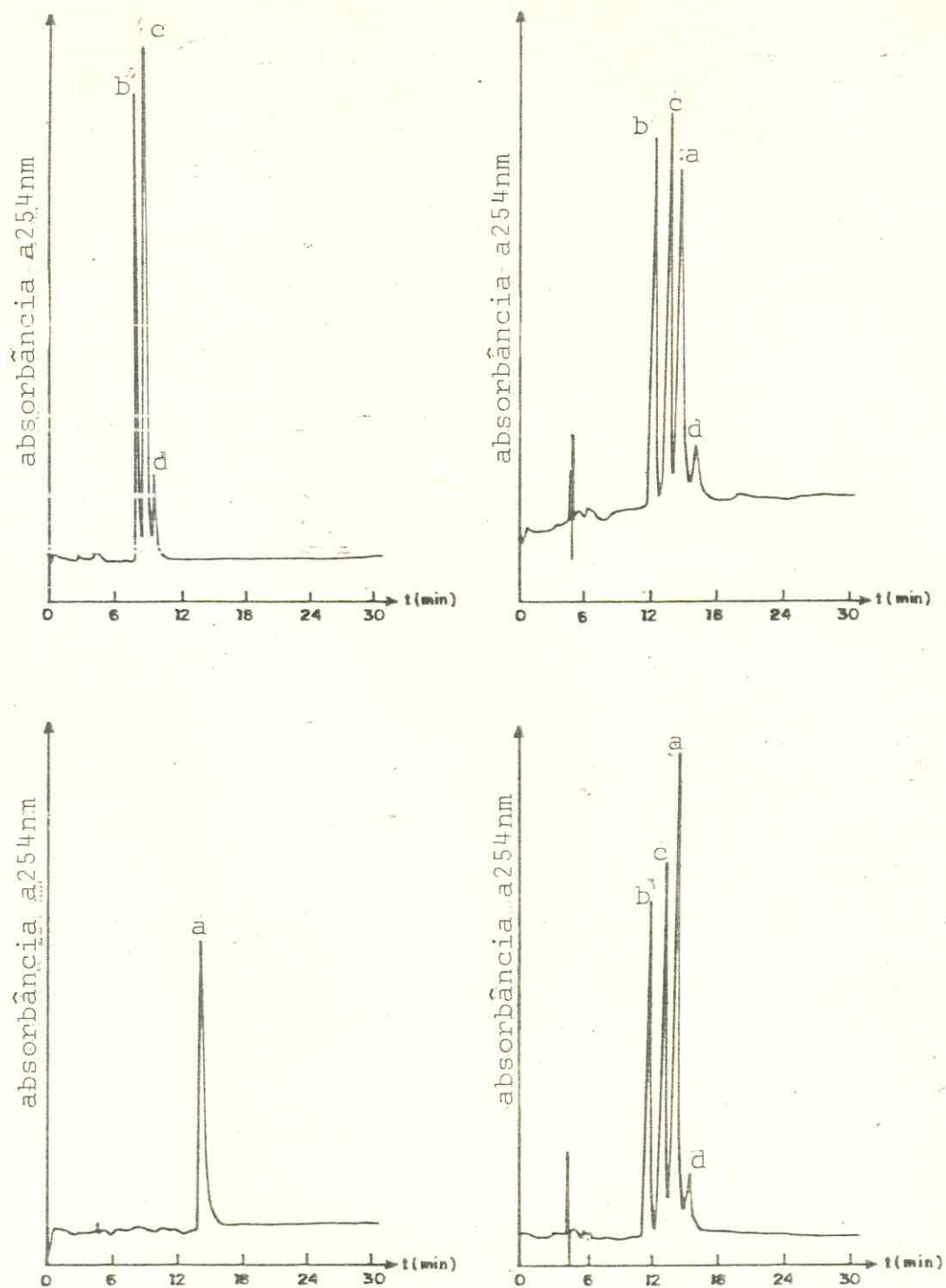


FIGURA 6. Cromatogramas em CLAE do crisofanol e seus éteres em MeOH+H₂O (9:1).

a= crisofanol; c=8-OMe-crisofanol;

b= 1-OMe-crisofanol; d=1,8-di-OMe-crisofanol

Tabela 4 - Valores de tempos de retenção (Tr) e de Razão frontal (Rf) do crisofanol e derivados metilados; emodina e fisciona.

| Nome | Tr ^(a) | Tr ^(b) | Rf ^(c) |
|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Crisofanol | 7,90 | 14,00 | 0,77 |
| 1-OMe-crisofanol | 8,70 | 12,80 | 0,10 |
| 8-OMe-crisofanol | 7,80 | 11,40 | 0,10 |
| 1,8-di-OMe-crisofanol | 9,60 | 15,50 | 0,40 |
| fisciona | 9,70 | 20,00 | 0,68 |
| emodina | 8,80 | 7,00 | 0,01 |

a - coluna de fase reversa - C₁₈, eluente = MeOH

b - coluna de fase reversa - C₁₈, eluente = MeOH+H₂O (9:1)

c - CCD; Meio: sílica, eluente: benzeno + éter de petróleo (1:1)

VM-S5

No espectro de massa de VM-S5 (Fig.10) tem-se o pico molecular que também é o pico base em 270 u.m.a.. Outros ions fragmentários tem $m/e = 242$ u.m.a. (5%) referente a perda de 28 u.m.a. (0) que depois perde mais 28 u.m.a. ($m/e = 214$ (4%) ou perde 1 u.m.a. fornecendo o fragmento de 241 u.m.a. (12,5%).

No Quadro I (pag. 91) propõe-se uma sequência de fragmentação para VM-S5 que explica a formação do fragmento 241 de modo diverso do sugerido por Evans et alli⁽¹¹⁾ (Ver Quadro II) considerando que a formação do anel de sete membros deve ter ocorrido logo após a descarbonilação que gerou o pico 242 u.m.a..

Os dados espectrais de VM-S5 reunidos levam a identificá-lo com a 1,6,8-trihidroxi-3-metil antraquinona conhecida por emodina (2). Seu ponto de fusão, 247-52°C, difere porém do citado na literatura 253-5°C⁽⁵⁾, 255-60°C⁽⁶⁾. Com o objetivo de comprovar a estrutura de VM-S5, submeteu-se uma amostra à metilação com diazo-metano⁽⁷⁾, com o fim de metilar a hidroxila não-quelada.

A análise do resultado da metilação foi feita em CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência). Fez-se primeiramente o cromatograma de VM-S5 em metanol (Tr=8,8min.) a seguir um cromatograma de VM-S5 metilada (Tr=9,7min.) e por último, de uma amostra autêntica da emodina metilada em C-6 (Tr=9,7min.). No cromatograma da co-injeção de VM-S5 metilada e a amostra autêntica, observa-se o aumento considerável no tamanho do pico (Tr=9,7min.), (Fig. 9). Deste modo, a estrutura da emodina, 1,6,8-trihidroxi-3-metil antraquinona para VM-S5 foi confirmada.

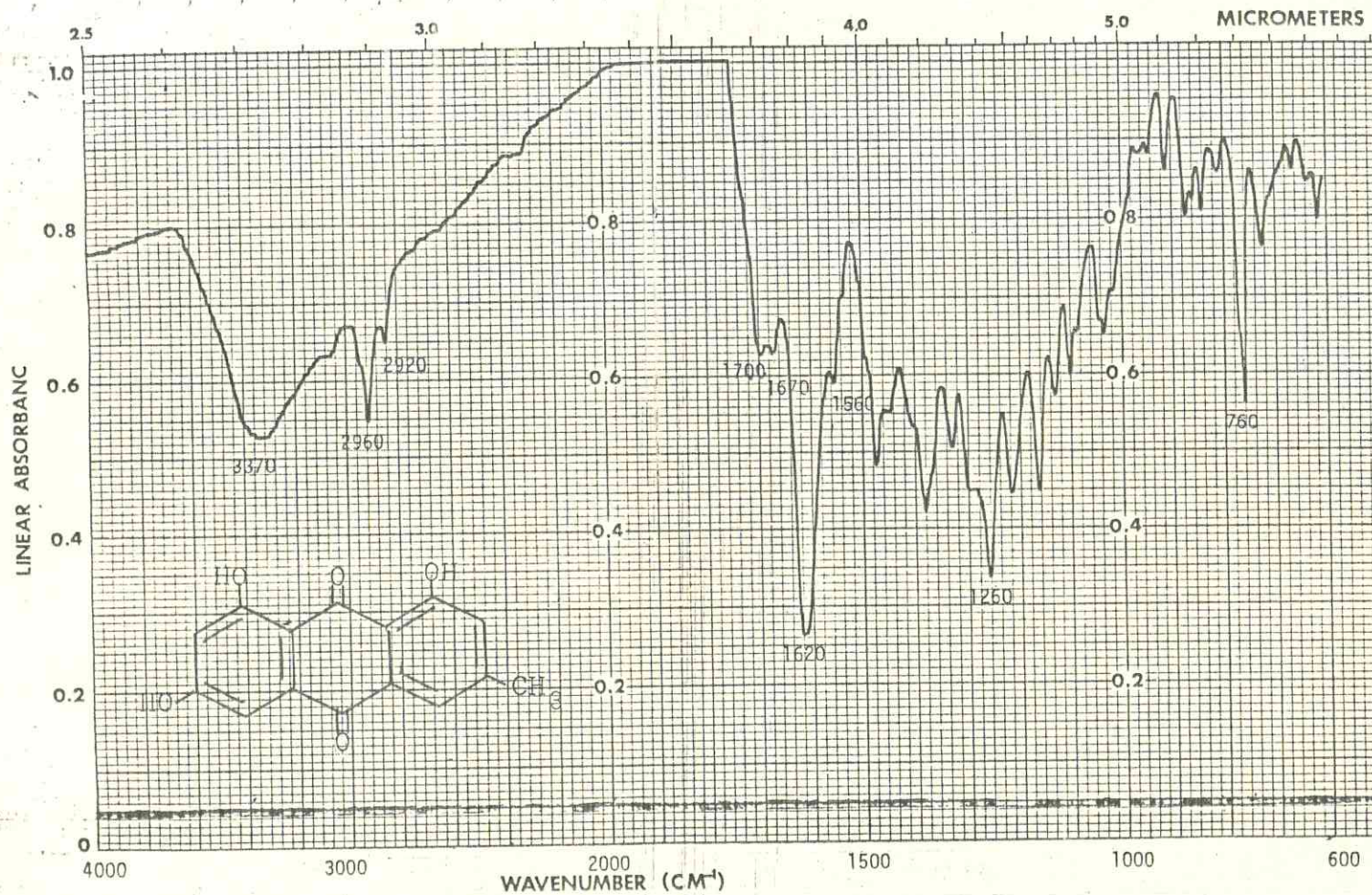


FIGURA 7. Espectro no I.V. de VM-S5.

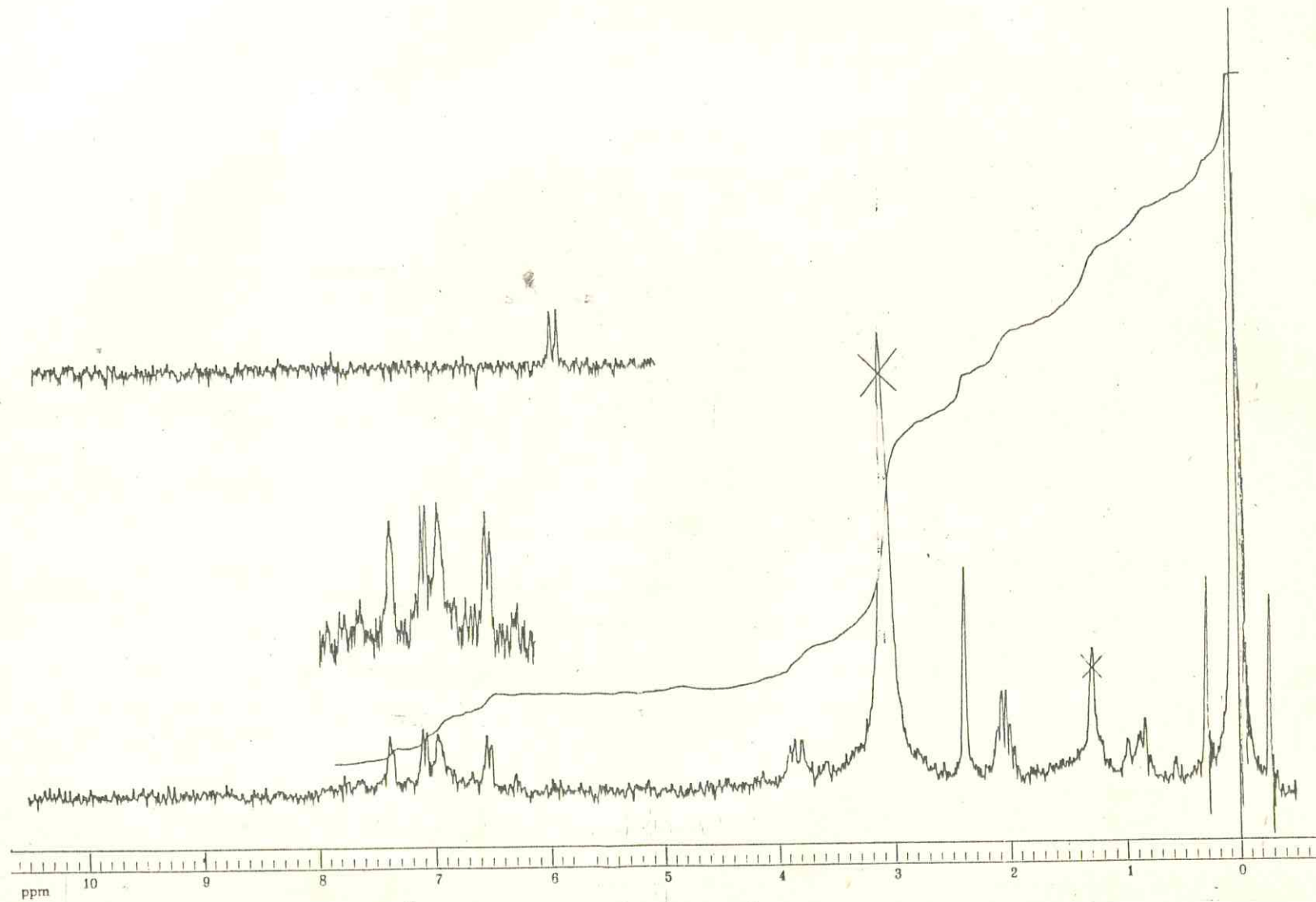


FIGURA 8. Espectro de RMN^1H da VM-S5.

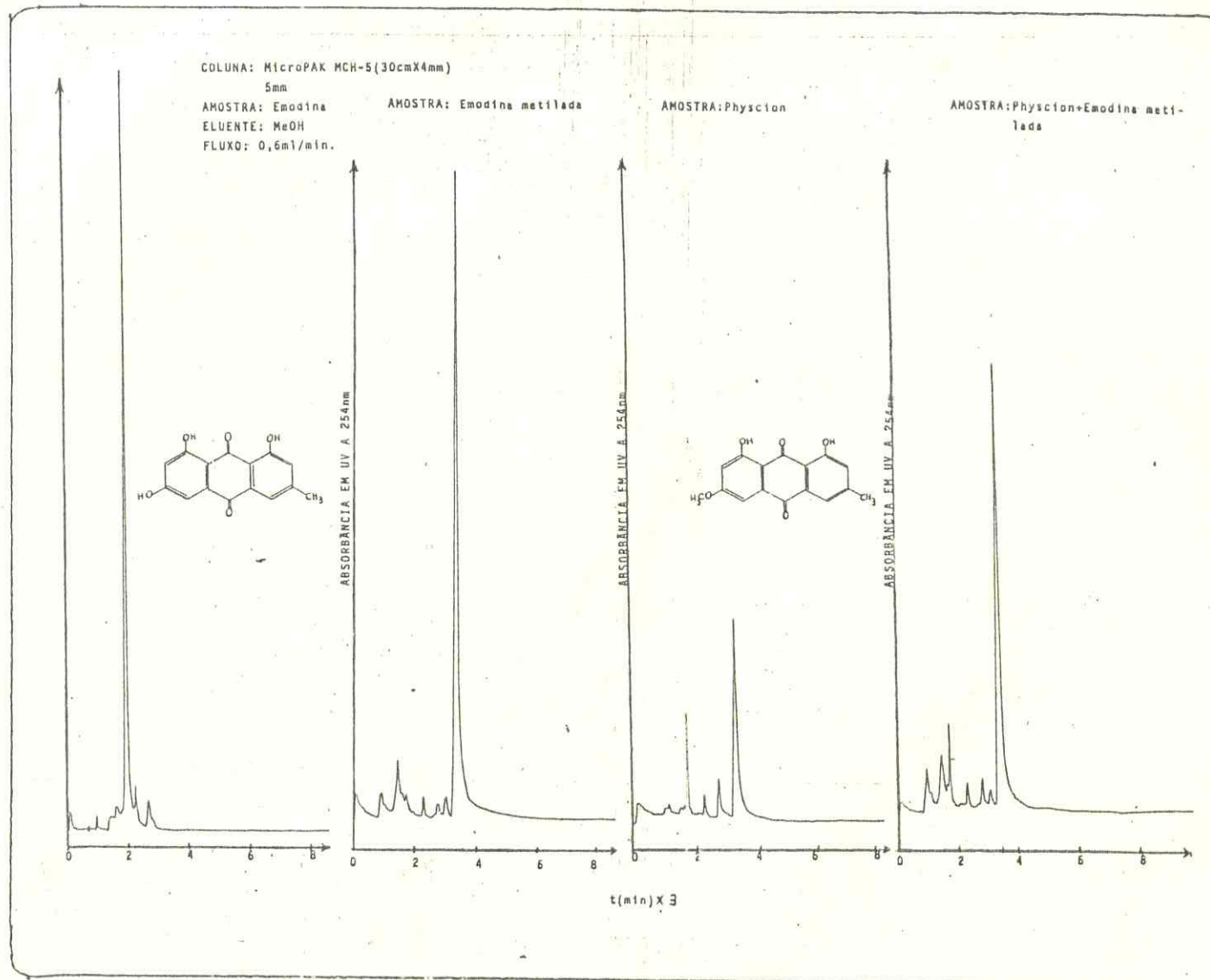


FIGURA 9. Cromatogramas em CLAE da emodina e emodina metilada.

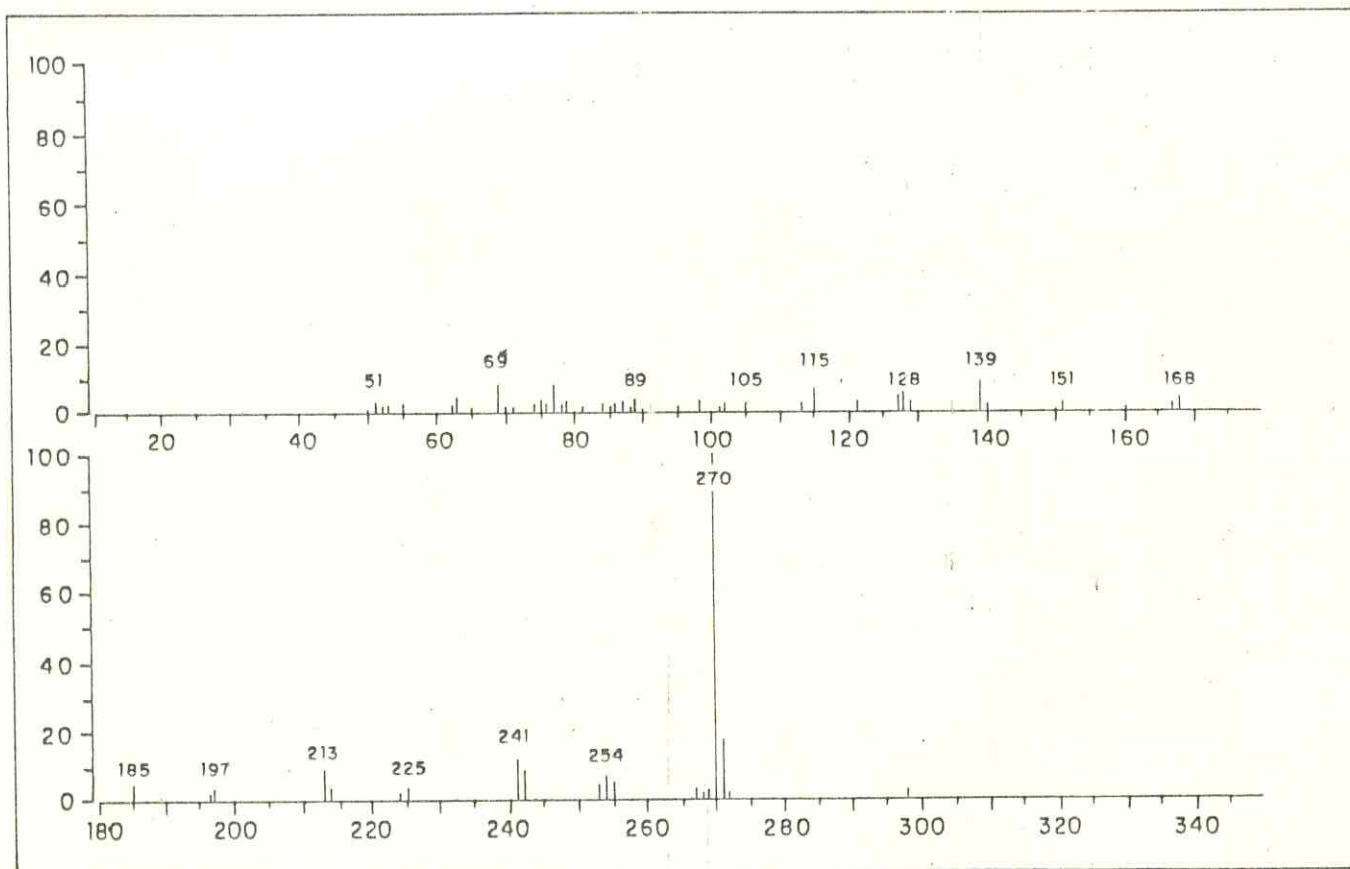
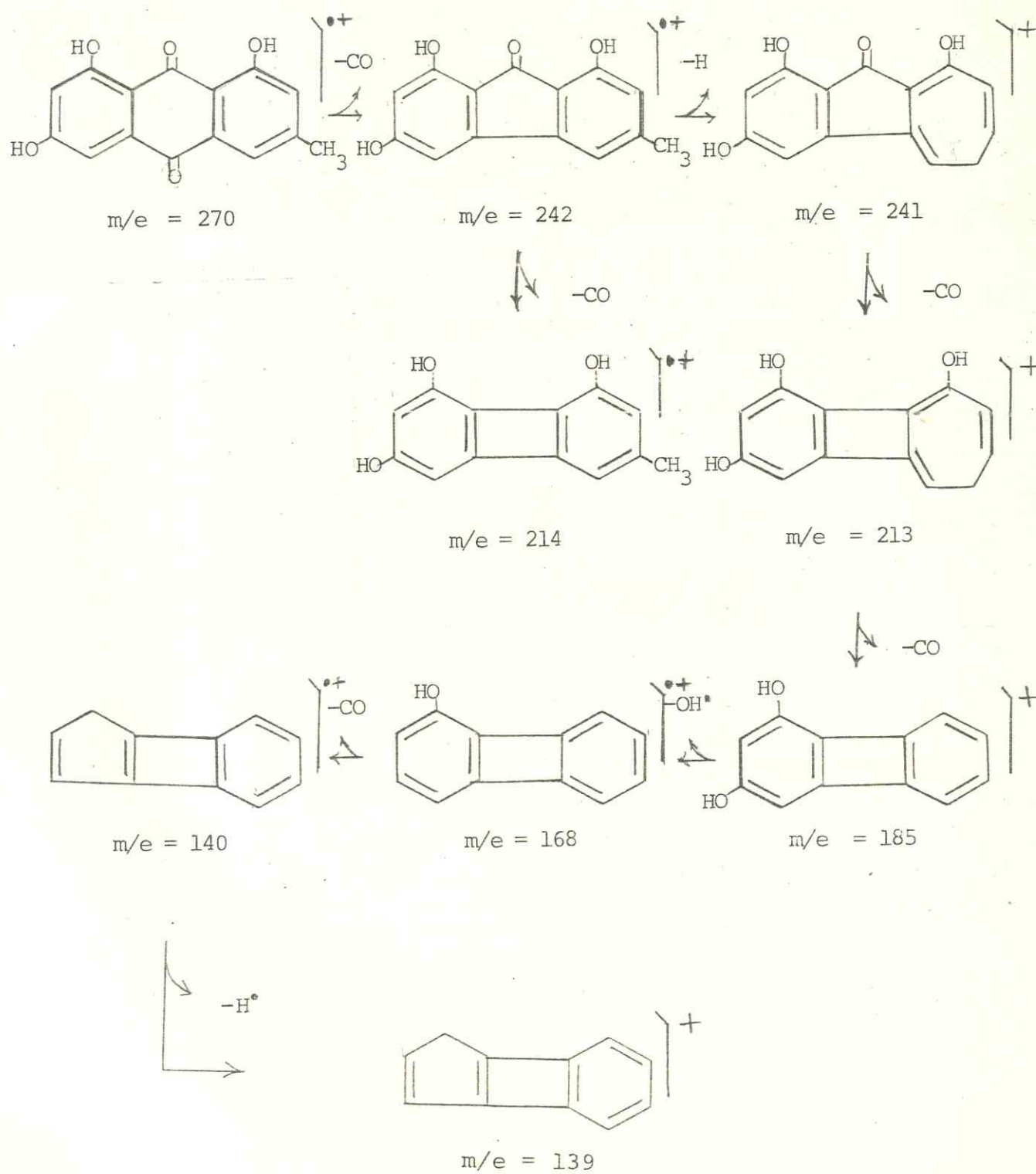
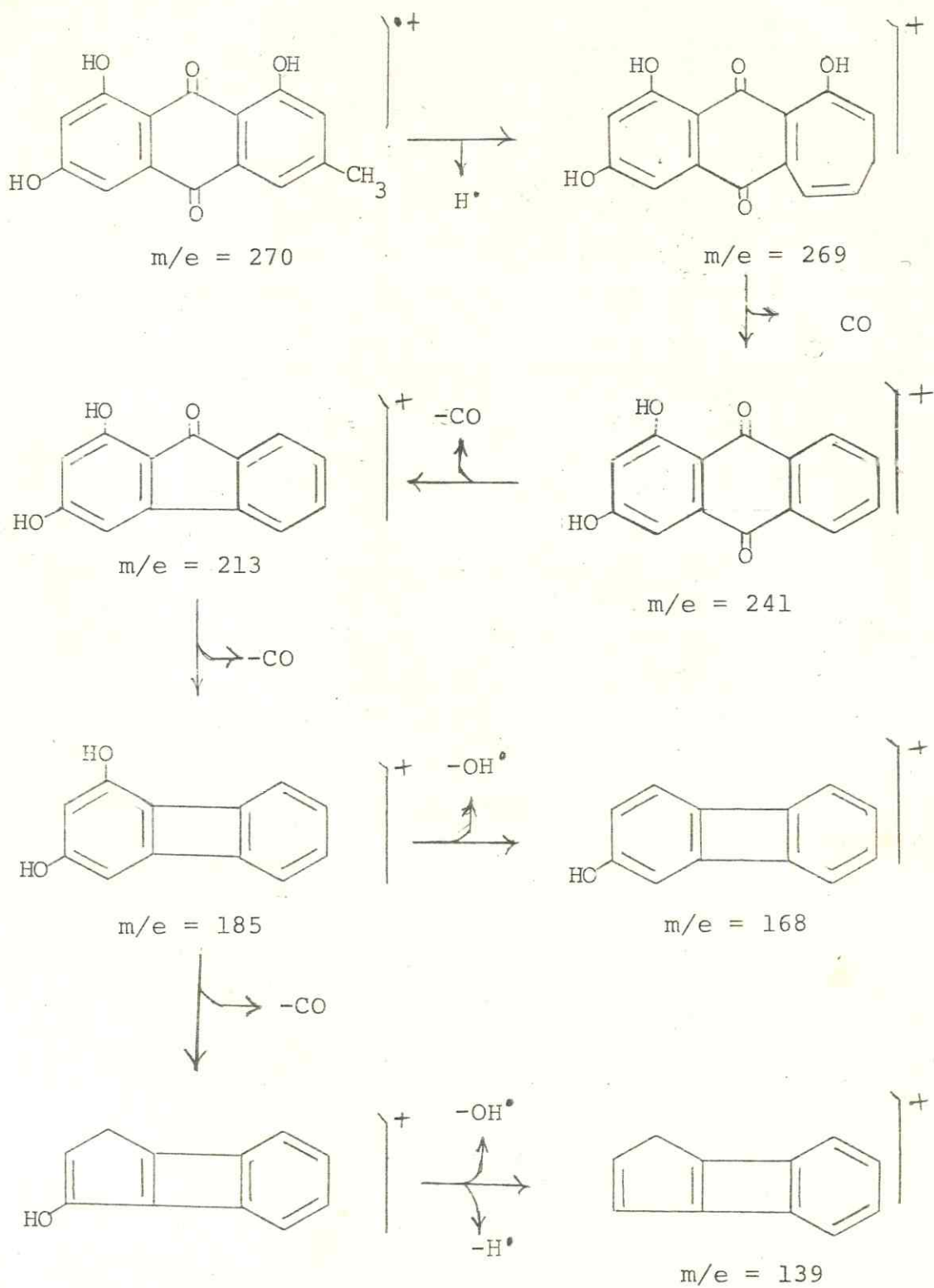


FIGURA 10. Espectro de Massa de VM-S5.

Quadro I - Fragmentação sugerida de VM-S5 no espectrômetro de massa.



Quadro II - Fragmentação de VM-S5 no espectrômetro de massa (11).



Emodina foi primeiramente isolada em 1858⁽⁸⁾ e é citada como possuidora de atividade cathártica⁽⁹⁾. Apresenta também atividade antimicrobiana contra os microorganismos *Artrobactes citreus*, *Bacillus brevis*, *B. subtilis*, *Nocardia brasiliensis*, *Streptomyces griseus* e *S. viridochromogenes* experimentalmente comprovada⁽¹⁰⁾.

Posteriormente, amostra autêntica de emodina foi comparada com VM-S5 em C.C.D. e CLAE.

VM-S10

O espectro de massa de VM-S10 (Fig.13) apresenta pico molecular em 284 u.m.a.(92,30%). O pico base aparece em $m/e = 128$ u.m.a.. Outros íons fragmentários tem $m/e=254$ u.m.a.(73,62%) correspondem a saída de 30 u.m.a. ($-CH_2O$) e $m/e= 242$ u.m.a. (70,30%) ($-CO, -CH_2$) (Quadro III).

Os dados espectrais reunidos de VM-S10 permitem chegar a estrutura de uma antraquinona já bastante conhecida que segue o mesmo caminho biossintético das outras duas isoladas. Trata-se da fisiona(6) 1,8-dihidroxi-3-metil-6-metoxi antraquinona, outra conhecida como parietina, que foi confundida várias vezes com crisofanol⁽¹²⁾ devido ao fato de terem valores de Rf muito próximos em placas de sílica.

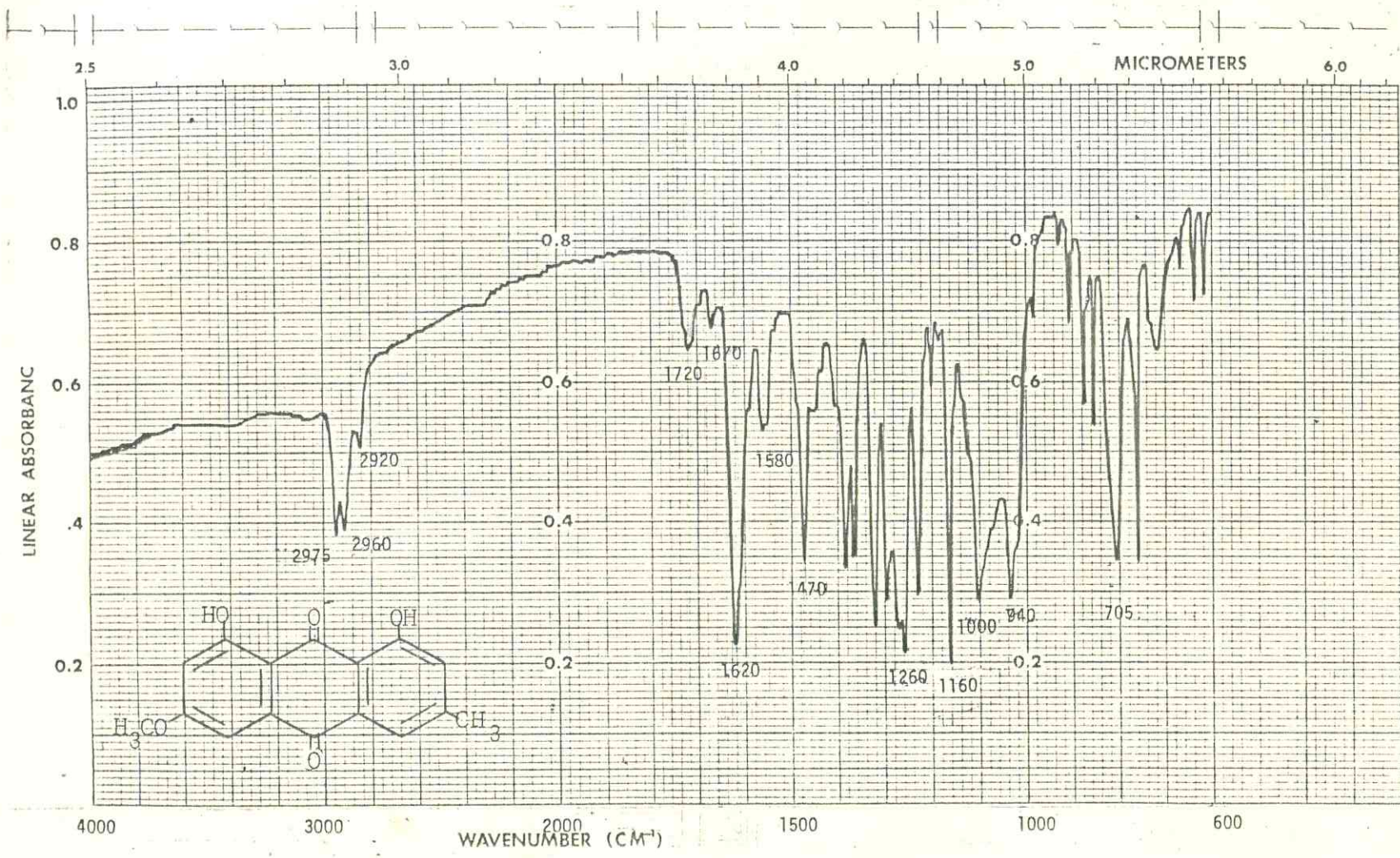


FIGURA 11. Espectro no I.V. de VM-S10.

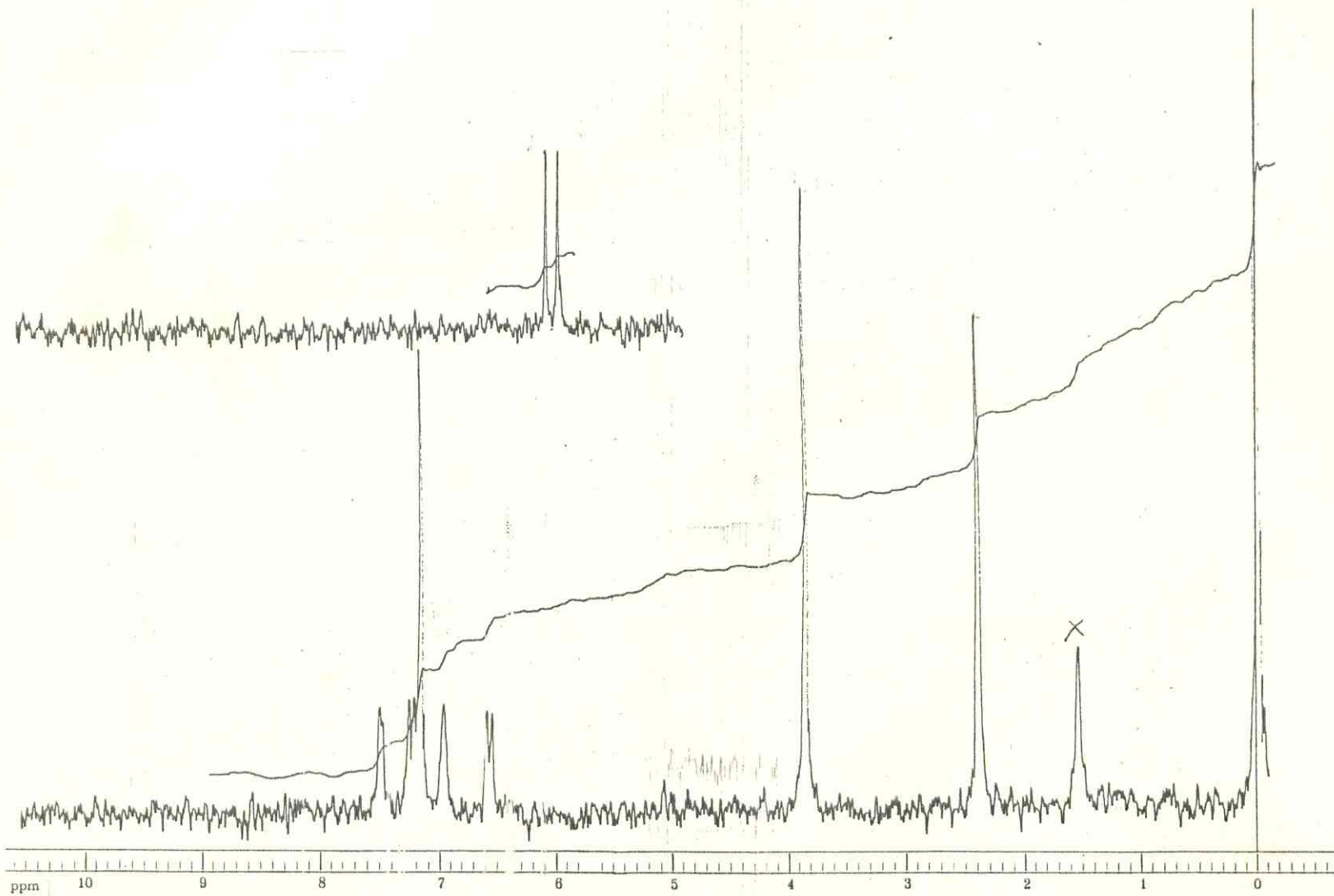


FIGURA 12. Espectro de RMN^1H de VM-S10.

MASS SPECTRUM
01/03/86 15:06:00 + 1:50
SAMPLE: MATOS S-10 MF 110

DATA: MATOSII #55
CALI: CAL010286 #6

BASE M/E: 128
RIC: 11550703.

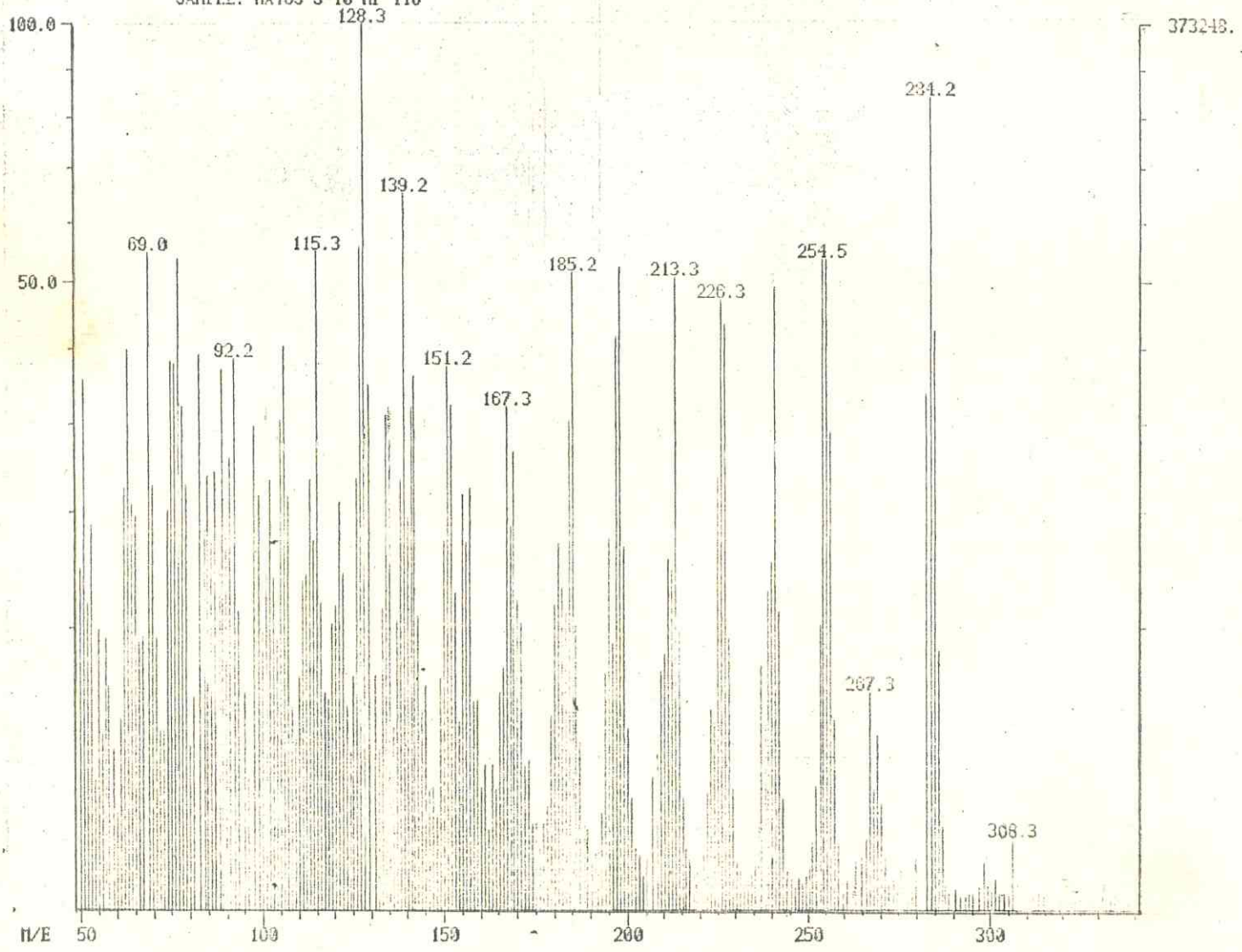


FIGURA 13. Espectro de massa de VM-S11.

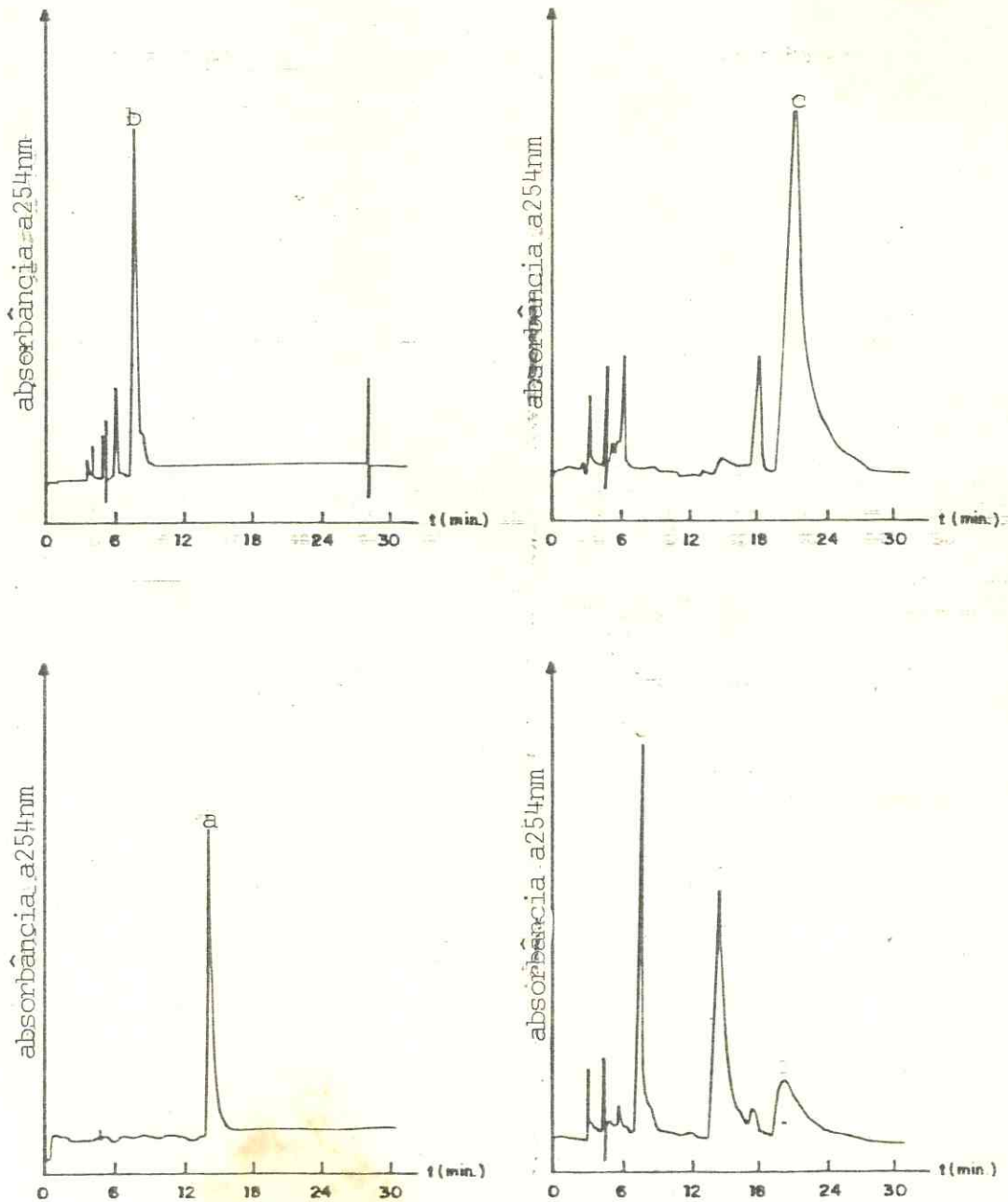


FIGURA 14. Cromatogramas em MeOH:H₂O (9:1) das antraquinonas isoladas.

a=crisofanol; b=emodina; c=fisciona.

VM-S8

O espectro de absorção na região do infravermelho da amostra VM-S8 indica a presença de uma hidroxila caracterizada pelo pico largo em 3410cm^{-1} bem como de protons aromáticos evidenciados por absorção discreta em 3050cm^{-1} . Em 1630 , 1610 e 1590cm^{-1} aparecem picos resultantes de vibrações de estiramento de carbonila. As outras absorções em 1520 , 1480 e 1450cm^{-1} são indicativas de núcleo aromático no composto. O pico de absorção em 1180cm^{-1} é oriundo das vibrações de estiramento da ligação C-O (Fig. 15).

O registro das absorções observado no espectro de VM-S8 obtido na região do ultravioleta indica natureza aromática do composto, provavelmente antraquinônico pelas absorbâncias medidas nos comprimentos de onda igual a 226 , 255 , 263 , 271 , 305 , 365 nm.

Seu espectro de ressonância magnética nuclear protônica revelou a existência de quatro hidroxilas fenólicas queladas com carbonila, como se pode deduzir pela presença dos singletos em $11,70$; $11,60$; $11,50$ e $11,04\delta$. Na região de prótons aromáticos observa-se a presença de vários picos cuja integração permite atribuir-se a existência de nove protons aromáticos na molécula, observando-se singletos e dubletos com constantes de acoplamento orto e meta ($7,35\delta$; $7,21$; $6,92$; $6,80$; $6,62\delta$; $6,60\delta$; $6,55\delta$; $6,25\delta$; $6,05\delta$). Em $5,60$ observa-se a presença de um singlete largo que desaparece quando a substância é acetilada devendo corresponder, portanto, a uma hidroxila (Fig. 16). O espectro de RMNH de VM-S8 apresenta também um singlete em $4,30\delta$, com integração correspondente a dois protons atribuídos aos hidrogênios metilênicos da antrona. Em $2,30\delta$

Tabela 5 - Dados físicos do pigmento D⁽¹³⁾ e de VM-S8 e seus derivados

| | Pigmento D | VM-S8 | Pigmento D' pentacetato | VM-S8 aceta to |
|--------------------------|------------|-------|----------------------------|-------------------|
| U.V. (nm) | 255 | 226 | | |
| | 263 | 264 | - | - |
| | 271 | 271 | | |
| | 370 | 365 | | |
| I.V. (cm ⁻¹) | 3590 | 3420 | | |
| | 2870 | 2920 | 1770 | |
| | 1630 | 1630 | 1755 | |
| | 1620 | 1610 | 1680 | |
| E.M. u.m.a. | 478 | 478 | | |
| | 254 | 254 | | |
| | 240 | 240 | | |
| pf(°C) | 190-5 | 196 | 150-6 | 157-9 |

Tabela 6 - Dados do espectro de RMN¹H de VM-S8 e pigmento D.

| | | | | | | | | | |
|---------------------------|------|------|------|------|---------|-----|-----|-----|-----|
| Pigmento D ^(a) | 12,3 | 12,2 | 12,0 | 11,4 | 8,5-6,6 | 5,7 | 4,5 | 2,3 | 2,2 |
| VM-S8 ^(b) | 11,7 | 11,6 | 11,5 | 11,4 | 7,4-6,0 | 5,6 | 4,3 | 2,3 | 2,2 |
| Pigmento D acetilado | - | - | - | - | 7,3-6,6 | - | - | 2,4 | 2,0 |
| VM-S8 ace- tilado | - | - | - | - | 7,3-6,3 | - | 4,1 | 2,5 | 2,1 |

a - Espectro registrado em sol. de $(CD_3)_2CO$.

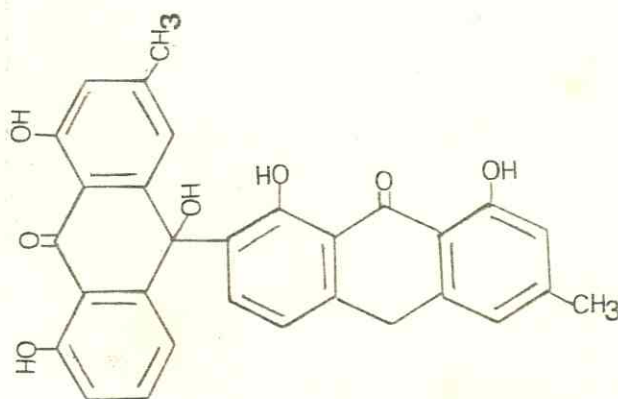
b - Espectro registrado em sol. de $CDCl_3$.

e 2,206 observa-se a presença de dois singletos correspondentes a dois grupos metila não-semelhantes ligados ao anel aromático.

Os espectros de VM-S8 obtidos nas regiões de infravermelho e ultravioleta comparados com os dados da crisofanol-antrona¹ indicam que esta substância faz parte da molécula de VM-S8. Seu estudo comparativo em cromatografia de camada delgada revelado com vapor de amônio mostra que ambas substâncias têm comportamento comum indicativo de sua semelhança estrutural.

A investigação do espectro de massa revela a natureza dimerica de VM-S8 mostrando um pico em 478 u.m.a. correspondendo a saída de um átomo de oxigênio e um pico base em 240 u.m.a. devido ao íon produzido pela clivagem da ligação internuclear (Fig. 17).

Com base na comparação de dados experimentais com os registrados (Tabela 5,6) propõe-se para VM-S8 a estrutura da 1,1',8,8',10-pentahidroxi-3,3'-dimetil-10,7'-biantraceno (10'H, 10'H)-9,9'-diona, pigmento D isolado de *Aloe saponaria*.⁽¹³⁾



VM-S8

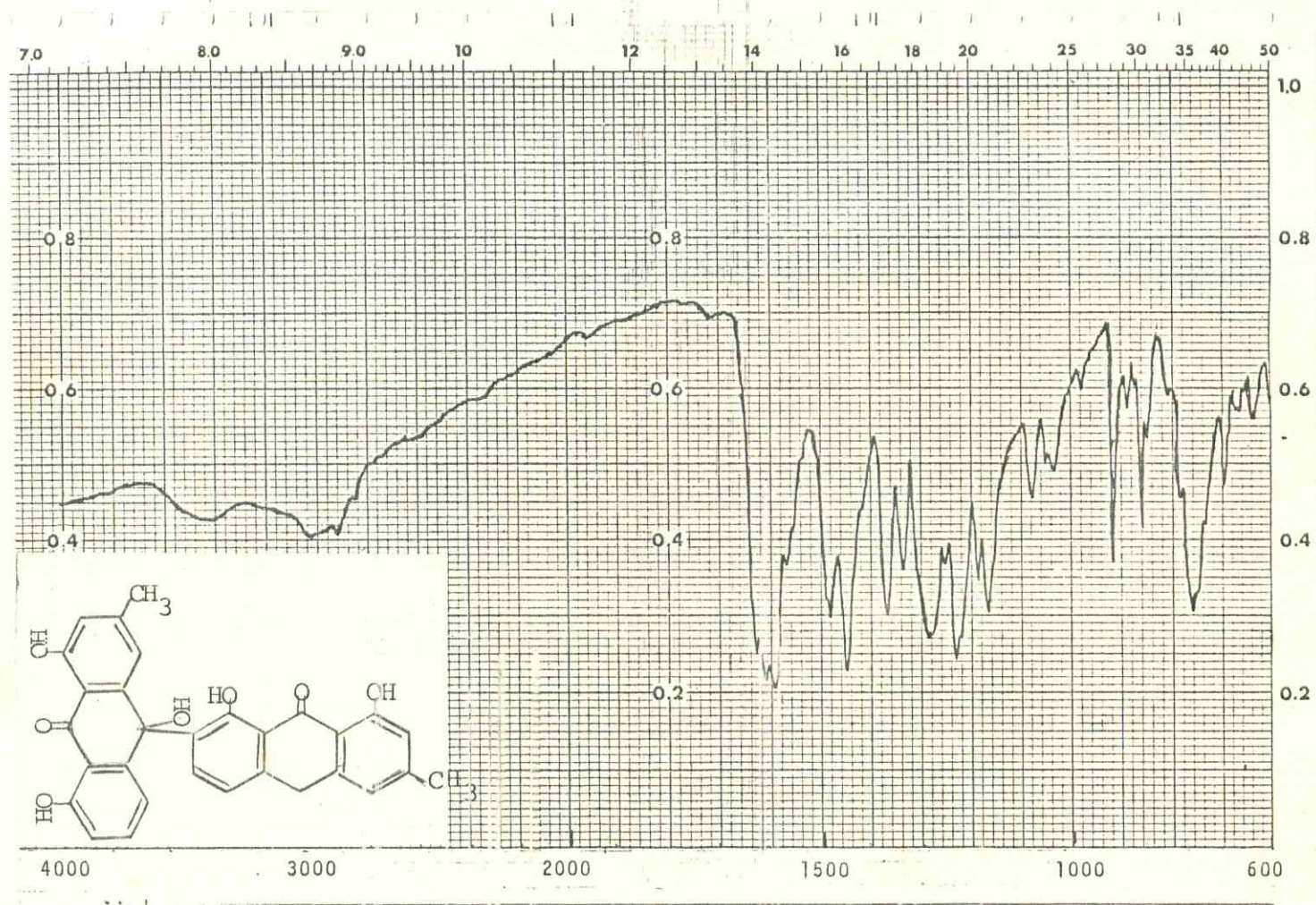


FIGURA 15. Espectro no I.V. de VM-S8.

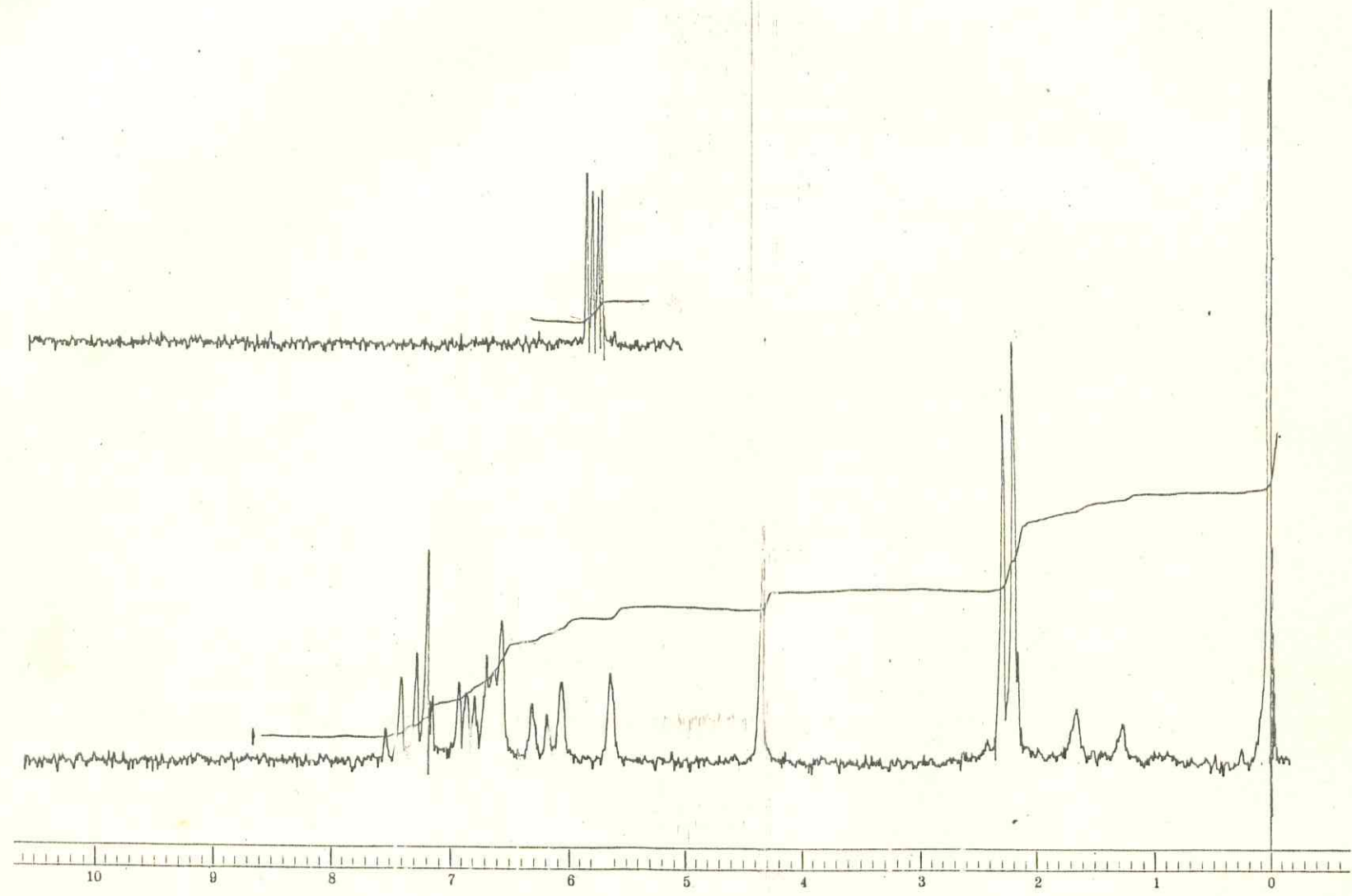


FIGURA 16. Espectro de RMN^1H de VM-S8.

MASS SPECTRUM
01/03/86 14:05:09 + 1:56
SAMPLE: MATOS S-8 HP 106

DATA: MATOS 158
CALI: CAL010186 #6

BASE M/E: 165
RIC: 15269883.

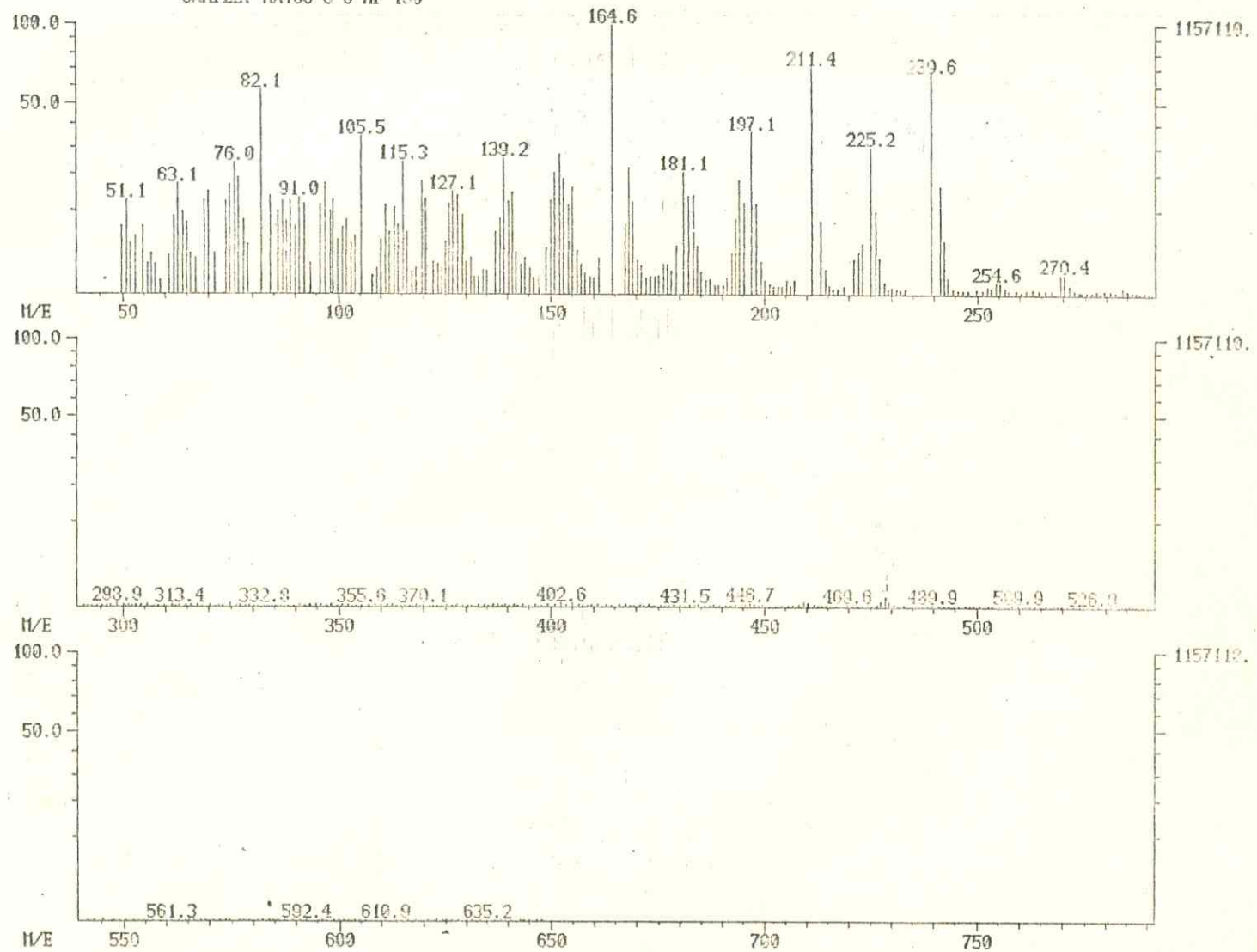


FIGURA 17. Espectro de massa de VM-S8.

DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DOS TRITERPENOS

4.2. Determinação estrutural dos triterpenos

Os triterpenos foram isolados do extrato hexânico do cerne de *Vatairea macrocarpa* e sua natureza indicada pelo teste positivo de Lieberman-Burchard.

VM-S3

O espectro de absorção na região do infravermelho obtido com a substância codificada VM-S3 apresenta em 3040cm^{-1} pico discreto correspondente a absorção de C-H insaturado. Em 2950 e 2840cm^{-1} observou-se absorções provenientes das vibrações de estiramento de C-H alifático. O espectro apresenta também em 1720cm^{-1} pico forte correspondente a um grupo carbonila de cetona, lactona α,β -insaturada ou éster α,β -insaturado¹⁴. Observa-se picos em 1640, 1380 e 1180cm^{-1} correspondente respectivamente as absorções de vibrações de: estiramento de ligações C=C, deformação de CH_3 geminado e estiramento de ligações C-O.

VM-S3 forneceu na região do ultra-violeta espectro que mostra uma única absorção com $\lambda_{\text{max}} = 220\text{nm}$ que corresponde ao cromóforo de lactona α - β -insaturada ($\lambda_{\text{max}} = 222\text{nm}$)¹⁵.

No seu espectro de ressonância magnética protônica percebe-se em 5,20 δ um tripleto de $J=3\text{Hz}$ com integração correspondente a um proton olefínico. Em 4,58 δ observa-se um dubleto largo de $J=2\text{Hz}$ com equivalente a dois átomos de hidrogênio oriundos de um grupo metileno terminal. Entre 2,20 e 0,80 δ , espectro de RMN^1H

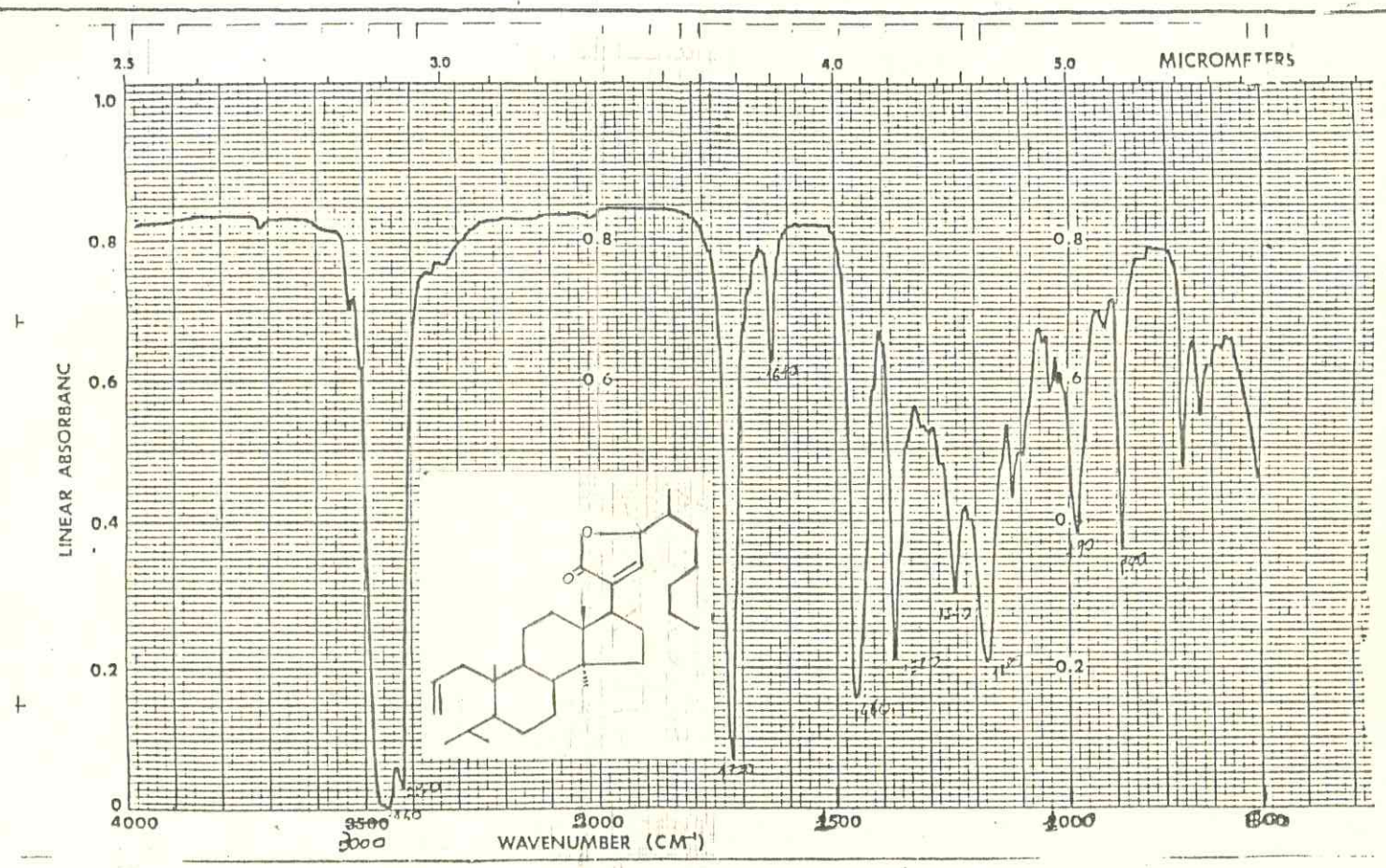
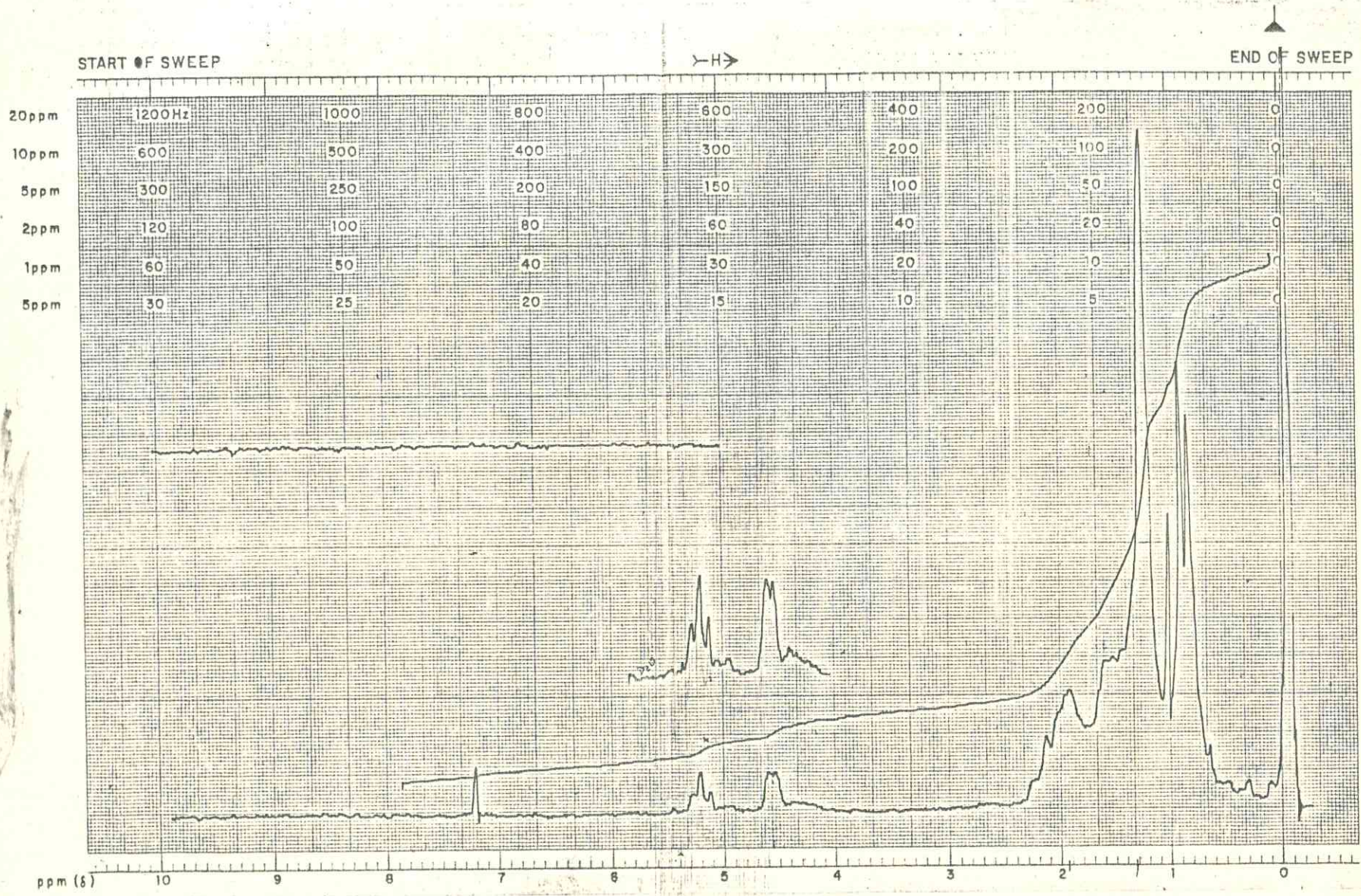


FIGURA 18. Espectro no I.V. de VM-S3

apresenta vários picos com deslocamentos químicos muito próximos demonstrando a presença de grupos metílicos, metilênicos e metínicos na molécula de VM-S3 (Fig.19).

O espectro de ressonância magnética nuclear de carbono¹³ de VM-S3, apresenta 34 linhas de maior intensidade (Fig.20). Uma das linhas centrada em 173,23δ corresponde ao deslocamento químico de uma carbonila, provavelmente de lactona α-β-insaturada, de acordo com os dados dos espectros de absorção no ultravioleta e no infravermelho. Em 156,51δ; 129,93δ; 129,71δ e 106,19δ observa-se picos oriundos de absorções de carbonos olefínicos que, pelos dados de APT (Attached Proton Test) são respectivamente um carbono quaternário, dois carbonos terciários e um carbono secundário, devendo existir portanto duas duplas ligações sendo uma delas terminal. O espectro mostra ainda em 78,31δ uma absorção de C-H ligado a oxigênio confirmando a hipótese desta substância possuir um grupo lactona como parte da molécula. Através do espectro de RMN¹³C em APT (Fig.21) pode-se determinar os diversos grupos metínicos, metilênicos e metílicos responsáveis pelos outros picos que são observados no espectro. A Tabela 7 trás uma comparação dos dados de RMN¹³C de VM-S3 com os obtidos na literatura¹⁶ para o 24-metileno-ciclo artanol obedecendo a numeração do esqueleto ciclo artano(185) em razão das analogias entre os fragmentos de massa de VM-S3 e os do 24-metileno ciclo artanol.

Considerando que o espectro de massa de VM-S3 hidrogenado mostrou pico molecular em 500 u.m.a. e que foi observado nos espectros de RMN¹H e RMN¹³C de VM-S3 a presença de sinais referen



EM-360 60 MHz NMR SPECTROMETER

FIGURA 19. Espectro de RMN^1H de VM-S3.

tes a duas duplas olefínicas, seu peso molecular deve ser portanto de 496 u.m.a. Os picos que se apresentam em 424 u.m.a., 410 u.m.a., 435 u.m.a. e 302 u.m.a. confirmam o esqueleto triterpenóide do tipo lanostano para VM-S3. (Fig.22).

A localização da lactona na estrutura está sendo proposta de acordo com os registros de compostos do tipo lanostano que situam a função oxigenada em quase todos os carbonos da cadeia lateral^{1b}. A escolha de uma destas posições foi efetuada com base nos dados espectrais que indicam ser a lactona α - β -insaturada e absorção referente ao carbono metínico em 129,93 δ corresponde a dupla trissubstituída conjugada a carbonila. A colocação da outra dupla em C2-C3 bem como a quebra incomum do anel A foram propostos por razões biossintéticas, encontrando-se vários exemplos de triterpenos apresentando este tipo de quebra na literatura⁽¹⁷⁾.

QUADRO IV. Tipos de quebras incomuns em esqueleto triterpênicos.

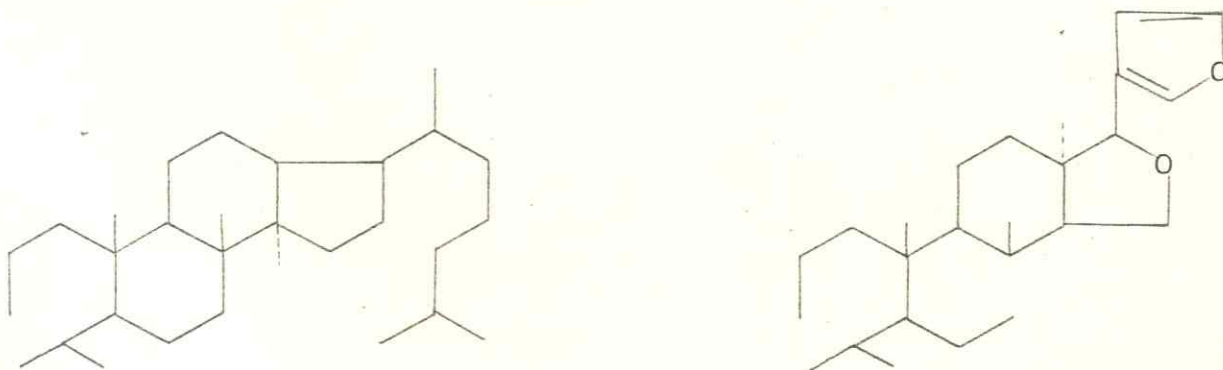


Tabela 7 - Comparação dos valores de (ppm) de VM-S3 de RMN¹³C

| Nº C | 24-metil-ciclo artanol | VM-S3 | Tipo de C.(APT) |
|------|------------------------|--------|-----------------|
| 1 | - | 34,74 | CH ₂ |
| 2 | - | 129,98 | CH |
| 3 | - | 106,19 | CH ₂ |
| 4 | - | 33,88 | CH |
| 5 | - | 43,51 | CH |
| 6 | 21,20 | 22,68 | CH ₂ |
| 7 | 28,20 | 29,18 | CH ₂ |
| 8 | 48,00 | 46,86 | CH |
| 9 | - | 41,63 | CH |
| 10 | - | 31,03 | C |
| 11 | - | 25,16 | CH ₂ |
| 12 | 35,60 | 35,19 | CH ₂ |
| 13 | 45,90 | 45,44 | C |
| 14 | 48,80 | 48,95 | C |
| 15 | 32,90 | 31,40 | CH ₂ |
| 16 | 26,50 | 27,10 | CH ₂ |
| 17 | 52,30 | 52,30 | CH |
| 18 | 18,10 | 18,39 | CH ₃ |
| 19 | - | 14,40 | CH ₃ |
| 20 | - | 156,51 | C |
| 21 | - | 178,23 | C |
| 22 | - | 129,71 | CH |
| 23 | - | 78,81 | CH |
| 24 | - | 29,81 | CH ₂ |
| 25 | - | 36,16 | CH |
| 26 | - | 17,75 | CH ₃ |
| 27 | - | 29,72 | CH ₂ |
| 28 | 19,30 | 19,16 | CH ₃ |
| 29 | - | 21,40 | CH ₃ |
| 30 | - | 21,07 | CH ₃ |
| 31 | - | 29,35 | CH ₂ |
| 32 | - | 29,57 | CH ₂ |
| 33 | - | 27,19 | CH ₂ |
| 34 | - | 14,07 | CH ₃ |

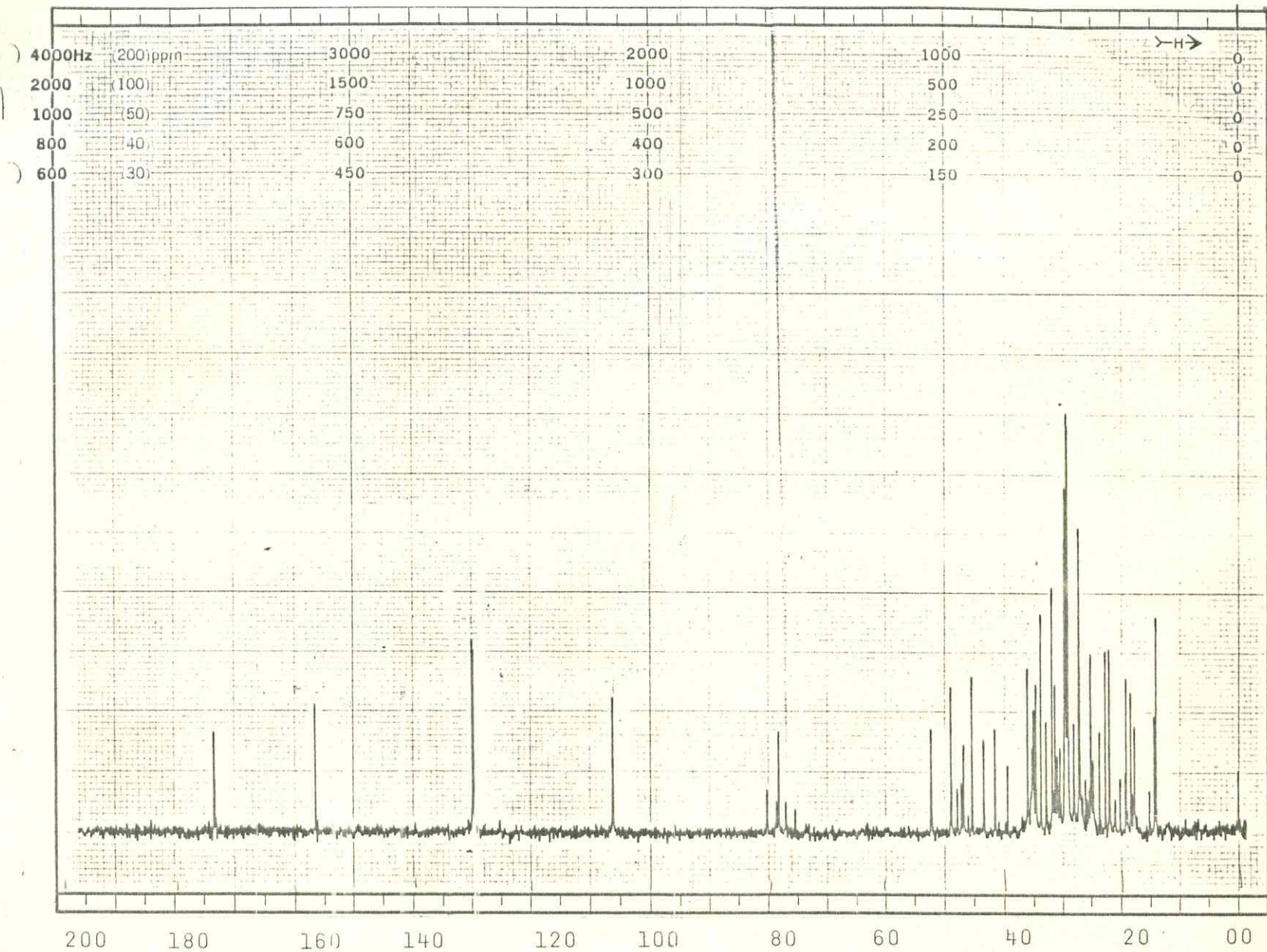


FIGURA 20. Espectro de RMN ^{13}C de VM-S3.

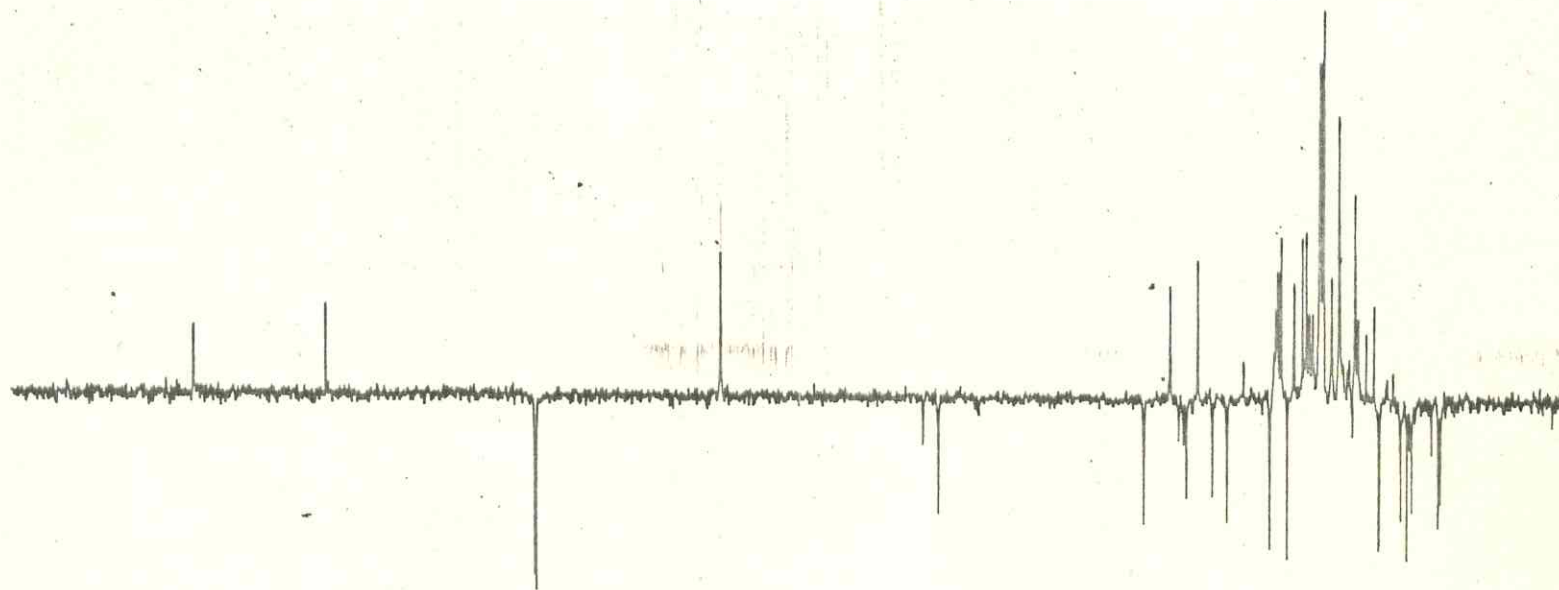


FIGURA 21. Espectro de RMN¹³C (APT) de VM-S3.

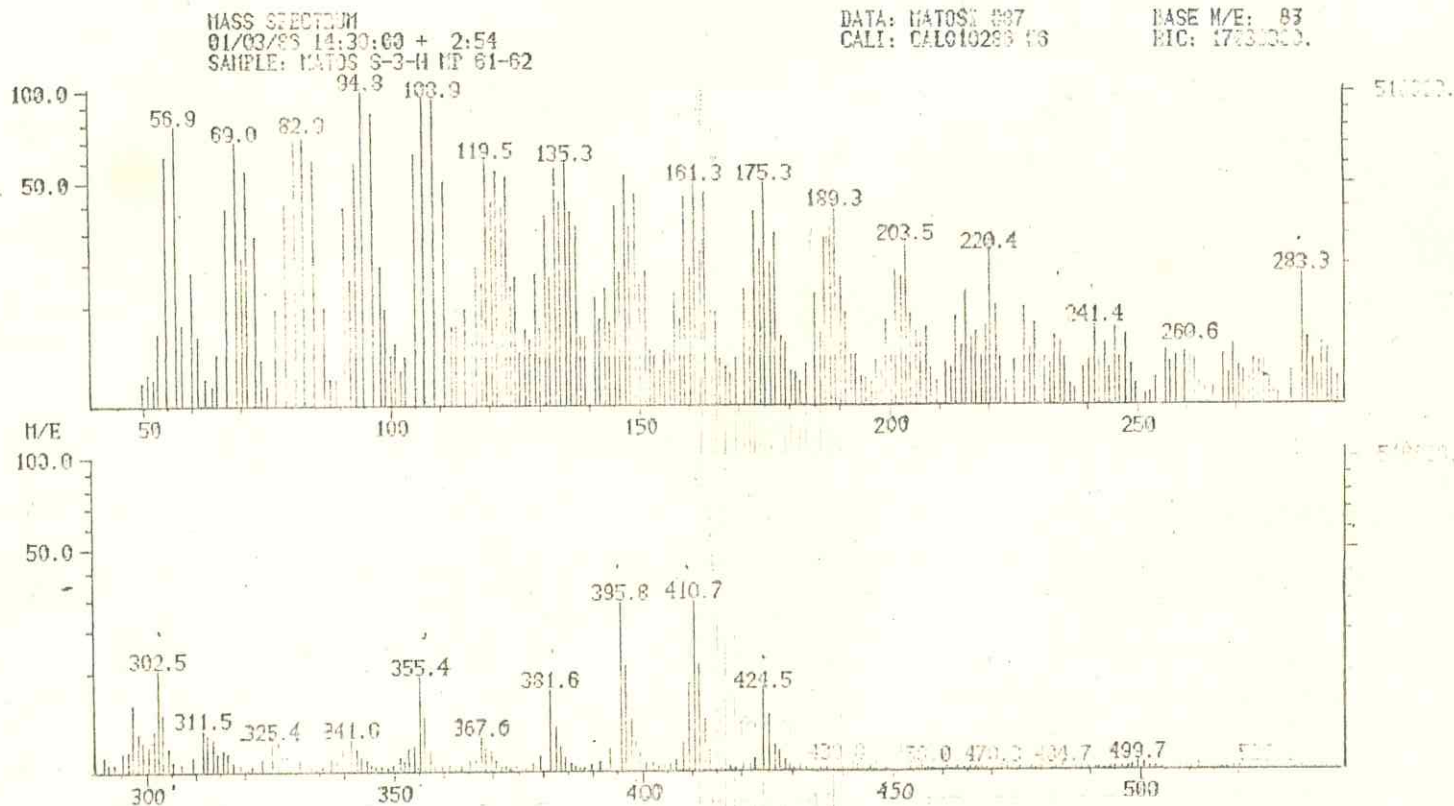
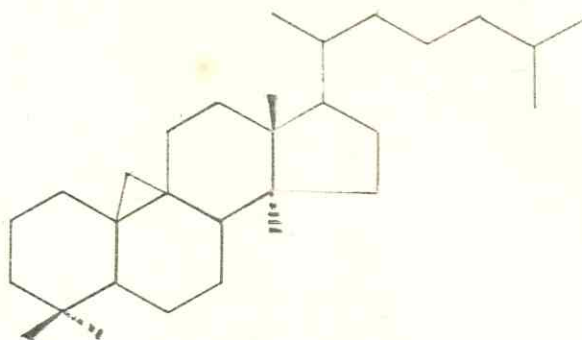
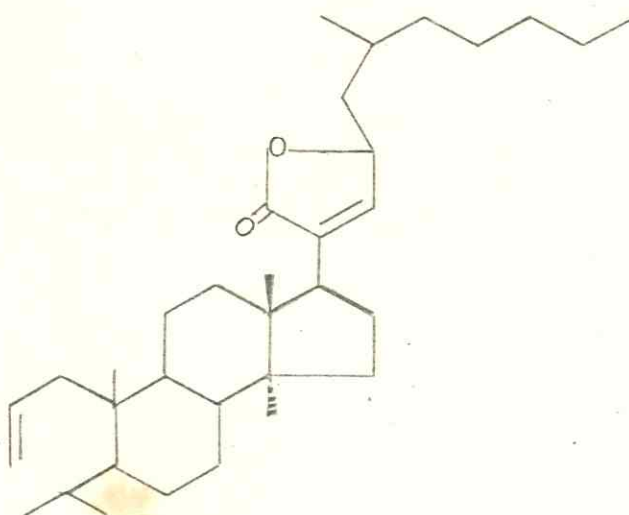


FIGURA 22. Espectro de massa de VM-S3 hidrogenado.

Com base nos dados analisados, a estrutura representada abaixo sob o numero 186, sem correspondencia na literatura consultada foi proposta para VM-S3. Tratando-se portanto de uma estrutura nova, são necessários dados adicionais de sintese e de técnicas espectrais mais ricos em informações para sua confirmação.



185



186

VM-S4

O espectro de VM-S4 obtido na região do infravermelho apresenta picos de absorção em 3350cm^{-1} referentes a presença do grupamento hidroxila na molécula. Em 3040cm^{-1} observa-se picos característicos de vibrações de estiramento de grupo metileno de anel propânico, confirmado pelo pico em 1020cm^{-1} oriundo das vibrações de deformação do grupo. Fortes absorções em 2980, 2960 e 2940cm^{-1} correspondentes ao estiramento simétrico e assimétrico de ligações C-H revelaram a existência de uma cadeia carbônica grande. O pico de fraca intensidade em 1640cm^{-1} indica a presença de uma ligação dupla alifática na molécula. O espectro mostra ainda a existência do grupo C=O na estrutura de VM-S4 pela presença dos picos observados em 1380 e 1050cm^{-1} devido respectivamente às vibrações de estiramento e deformação (Fig.23).

O espectro de ressonância magnética protônica revelou a existência de dois pares de dubletos centrados em 0,41 e 0,17 δ . Estas absorções pouco comuns foram atribuídas a hidrogênios do anel ciclopropânico característicos de triterpenos do tipo cicloartano (185). A constante de acoplamento de 4Hz indica que os dois átomos de hidrogênio do anel ciclopropânico devem estar geminados.

Observa-se a 4,64 δ um pico largo referente a prótons vinílicos com integração equivalente a dois átomos de hidrogênio. Na região entre 0,83 e 1,14 δ vários singletos com valores de deslocamento químico próximos indicam a existência de grupos metilênicos e metílicos da cadeia lateral (Fig.24).

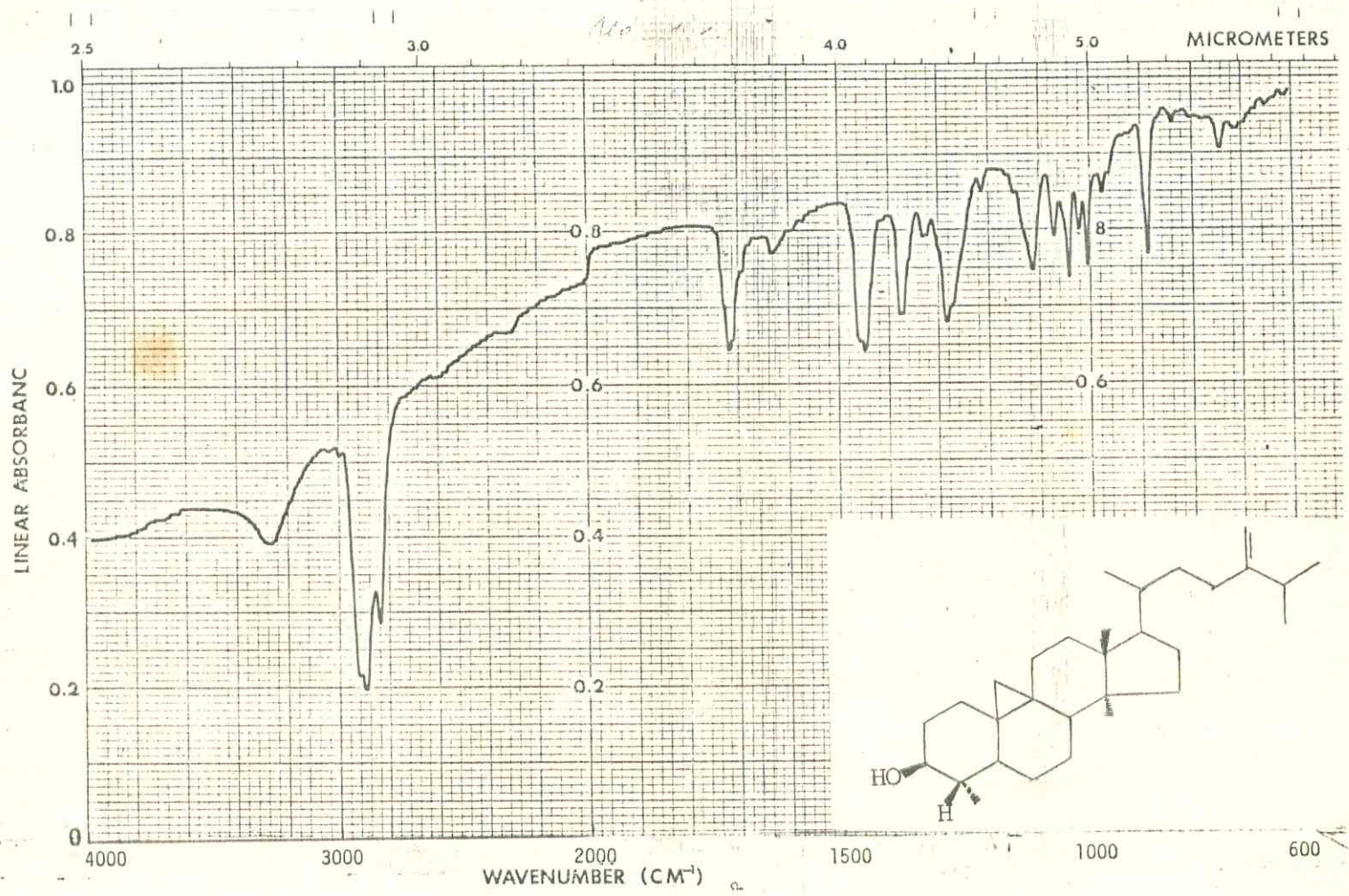
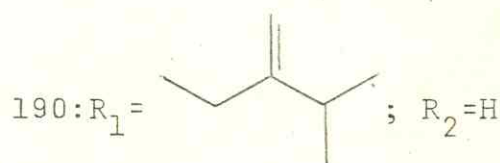
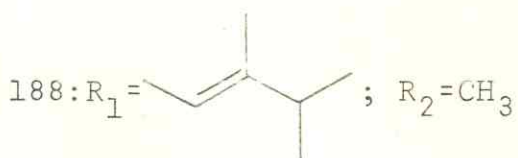
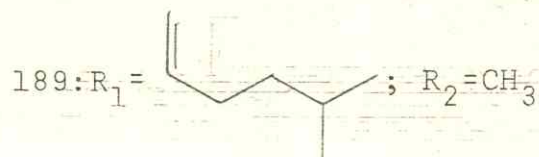
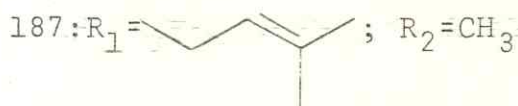
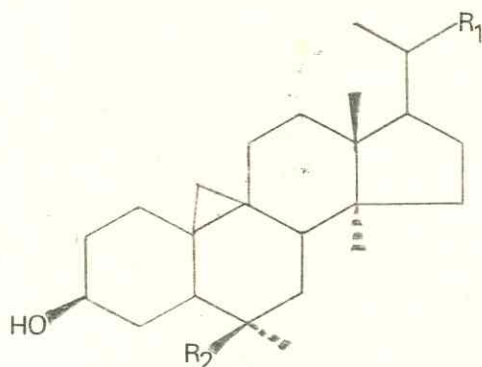


FIGURA 23. Espectro no I.V. do cicloeucaleol.

Os valores dos deslocamentos químico dos prótons ciclopropânicos vinílicos e dos grupos metila do cicloartenol (187) cicloswietenol (188) ciclosadol (189) e de cicloeucalenol acetilado (190) obtidos na literatura^(19,20) com aqueles de VM-S4 e VM-S4 acetilado estão registrados na tabela 8.



A análise da tabela e dos valores das absorções no infravermelho descritos anteriormente, permitiu concluir-se que os dados obtidos para VM-S4 são compatíveis com a estrutura do cicloeucalenol (190) já isolado de *Eucalyptus microcorys*⁽²¹⁾.

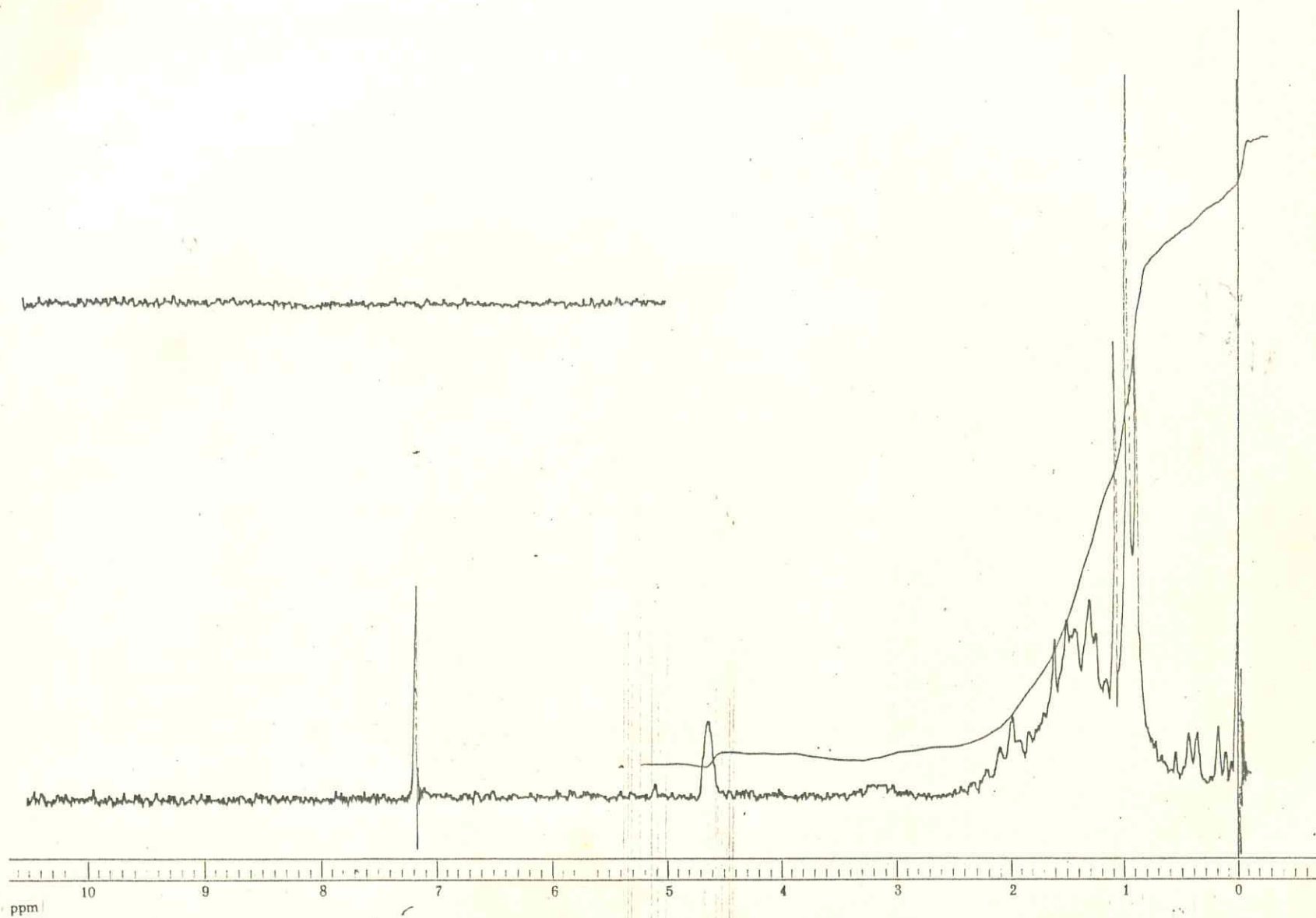


FIGURA 24. Espectro de RMN^1H do cicloeucaleol.

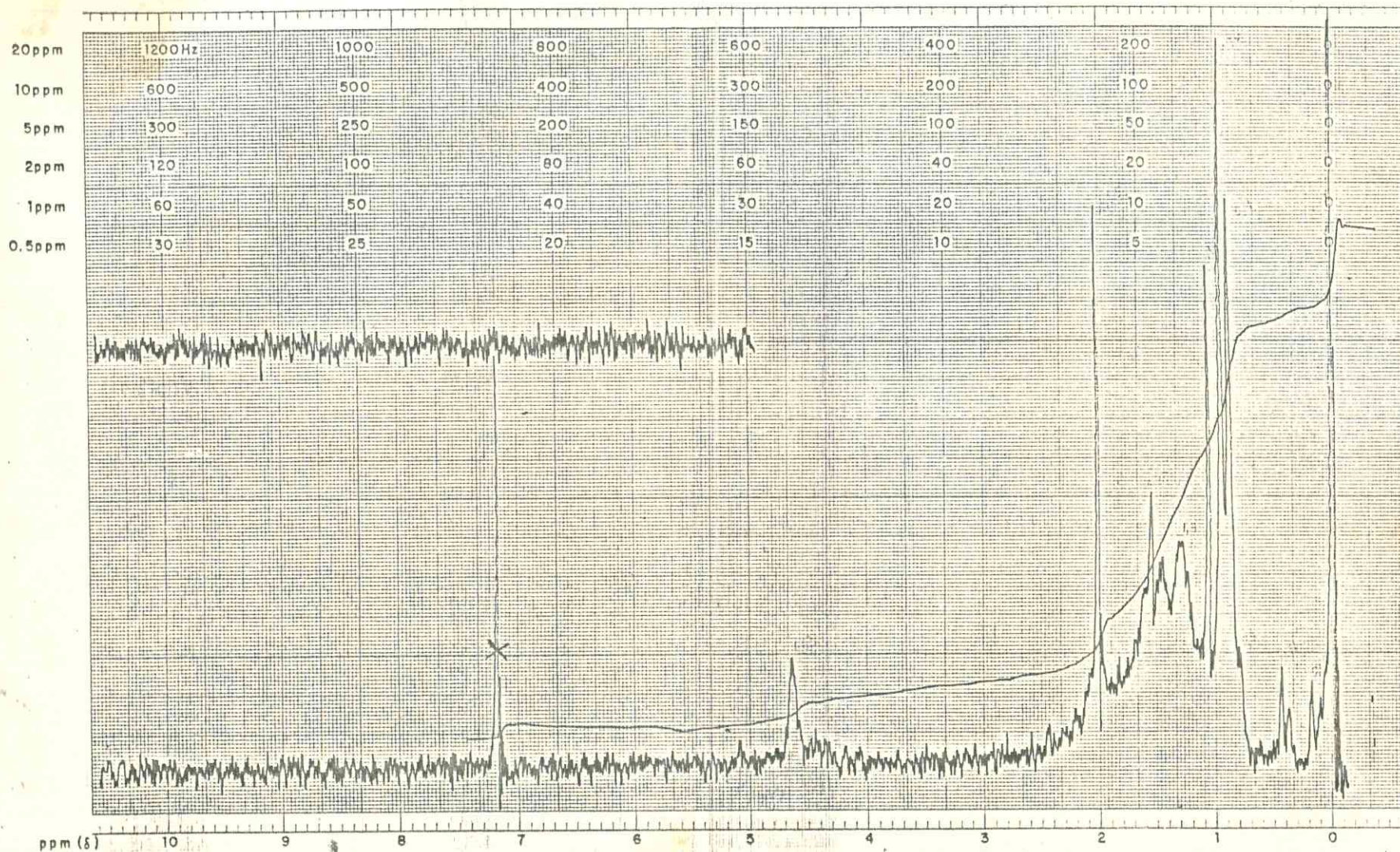


FIGURA 25. Espectro de RMN¹H do cicloecalenol acetilado.

Tabela 8 - Deslocamentos químicos dos protons de cicloartenol, cicloswietenol, ciclosadol, cicloeucalenol acetilado, VM-S4 e VM-S4 acetilado.

| Compostos | Hidrogênios do anel propânico | Hidrogênios vinílicos | Metilas da cadeia lateral | Ponto de fusão(°C) |
|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------|---------------------------|--------------------|
| Cicloartenol(187) | 0,30; 0,56 | 5,10 | 1,58-1,65 | 99 |
| Cicloswietenol(188) | 0,13; 0,40 | 4,71 | 0,85-1,15 | 143-5 |
| Ciclosadol(189) | 0,34; 0,40 | 5,16 | 0,90-1,55 | 132-4 |
| Cicloeucalenol(190) | - | - | - | 138 -9 |
| Cicloeucalenol(190) acetato | 0,16; 0,42 | 4,71 | 0,86-1,03 | - |
| VM-S4 | 0,17; 0,41 | 4,64 | 0,83-1,14 | 140-3 |
| VM-S4 acetato | 0,15; 0,42 | 4,65 | 0,81-1,10 | - |

DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DOS GLICOSÍDIOS

VM-S6

O espectro obtido na região do infravermelho de VM-S6 apresenta um pico largo, típico de hidroxila, em 3400cm^{-1} . Outros picos de absorção em 2960 e 2930cm^{-1} são indicativos da existência de ligações C-H alifáticas. Em 1620cm^{-1} observa-se um pico intenso correspondente às vibrações de estiramento de carbonila bastante desprotegida, como ocorre geralmente com carbonilas de compostos antraquinônicos. A natureza aromática da substância é confirmada pelos picos de absorção das vibrações de estiramento das ligações C=C em 1600 , 1570 e 1480cm^{-1} . Ocorre ainda no espectro, picos fortes em 1200 e 1080cm^{-1} originados respectivamente pelas absorções das vibrações de estiramento e deformação de ligações C-O (Fig. 26).

Através dos dois singletos com deslocamentos químicos em $11,50\delta$ e $11,30\delta$ no espectro de ressonância magnética protônica pode-se deduzir a existência de duas hidroxilas queladas à carbonila na estrutura de VM-S6. Na região de $6,20\delta$ a $7,50\delta$ observa-se picos múltiplos referentes aos prótons aromáticos cuja integração corresponde a nove átomos de hidrogênio. Na região de deslocamento químico entre $3,1\delta$ e $4,60\delta$ um conjunto de picos mal resolvidos originados por absorções referentes aos prótons carbinólicos, dão indicação da natureza glicosídica da substância. O singlete forte em $2,30\delta$ revela a existência de um grupamento metila ligado a um anel aromático, provavelmente em C-3 como ocorre em outras substâncias isoladas da mesma planta.

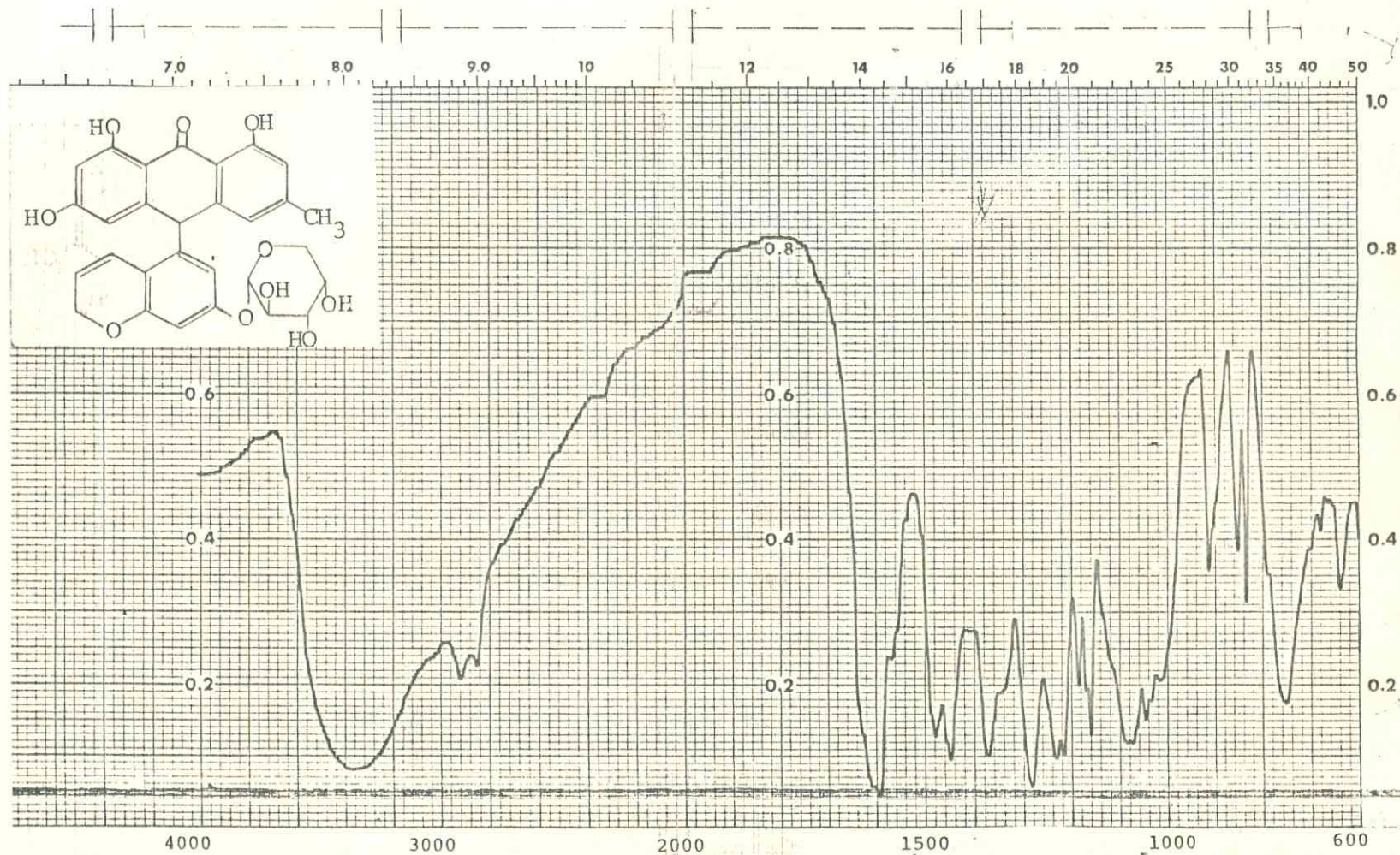


FIGURA 26. Espectro no I.V. de VM-S6.

No que concerne ao espectro de ressonância magnética de carbono-13 pode-se contar um total de vinte e nove átomos de carbono para a estrutura de VM-S6. A presença da carbonila é confirmada pela absorção em 194,84 δ valor este, concordante com os da literatura⁽²²⁾ para carbonila de antraquinona. Como se observa um único valor de deslocamento químico coerente com absorção de carbonila, VM-S6 deve ser uma antrona e não uma antraquinona. Esta dedução é fortalecida pelo comportamento da substância em placa semelhante ao de outras antronas, bem como pelo pico que se apresenta em 44,96 δ , atribuído a C-10, que desdobra como um duplete, devendo portanto, estar ligado a um proton. Três picos cujos deslocamentos químicos correspondem a 162,69; 162,49 δ e 162,36 δ revelam a existência de três hidroxilas fenólicas por comparação de valores registrados na literatura⁽²²⁾. Como duas dessas carbonilas estão queladas a hidroxila ou seja em C-1 e C-8 a terceira deve se localizar em C-6, proposta esta, feita com base em outras estruturas de substâncias semelhantes isoladas da planta onde as posições 1,6,8 são favorecidas⁽²³⁾. A localização do grupo metila em C-3 é confirmada pela presença de um pico com deslocamento químico de 148,53 δ absorção esta justificada pelo fato do grupamento metila desproteger em até 10 ppm o carbono α ⁽²⁴⁾. Os valores de deslocamento químico dos outros átomos de carbono aromáticos do esqueleto antrônico foram atribuídos de acordo com os registros encontrados na literatura para o esqueleto da 1,8 dihidroxiantraquinona, compatível com a influência dos substituintes diferentes (Tabela 9). Observa-se no mesmo espectro seis picos na região onde geralmente absorvem áto -

mos de carbono ligados a oxigênio sendo cinco deles referentes aos carbonos do açúcar identificado após hidrólise como arabinose.

A tabela 9 relaciona os dados espectrais obtidos para valores de deslocamento químico da arabinose e os registrados na literatura (25).

Tabela 09 - Valores de deslocamento químico de RMN¹³C da β-D-arabinose

| Carbono | δ (ppm) | |
|---------|-----------|-----------------|
| | arabinose | VM-S6 arabinose |
| C-1" | 93,3 | 85,76 |
| C-2" | 72,5 | 79,39 |
| C-3" | 73,9 | 80,63 |
| C-4" | 70,4 | 71,66 |
| C-5" | 62,1 | 62,95 |

Dos seis valores de deslocamento químico referidos, cinco são devidos ao açúcar e um, correspondente ao pico em 71,21δ corresponde a um carbono ligado a oxigênio que não pertence ao açúcar. Os outros sinais observados no espectro de RMN¹³C em número de oito, se referem sem dúvida a um outro grupo de átomos que deve estar ligado ao esqueleto antrônico por uma ligação C-C provavelmente em C-10, justificando o dubleto em 44,96δ. De acordo com estes valores de deslocamento químico foi proposto o núcleo

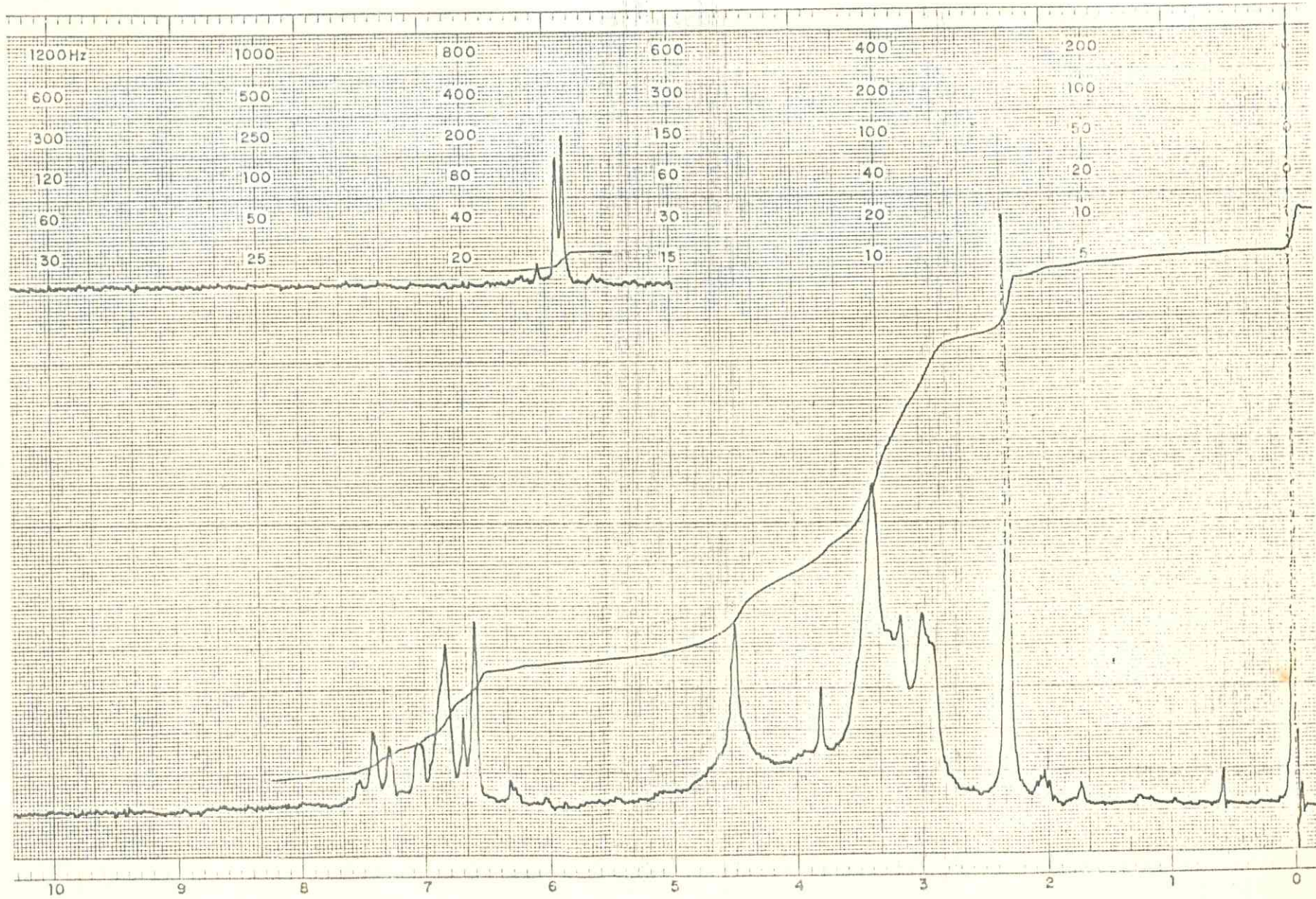


FIGURA 27. Espectro de RMN^1H de VM-S6.

MASS SPECTRUM
01/03/99 14:56:00 + 1:36
SAMPLE: VM-S9

DATA: MATOSI #18
CALI: CAL010293 #6

BASE M/E: 249
RIC: 10043309.

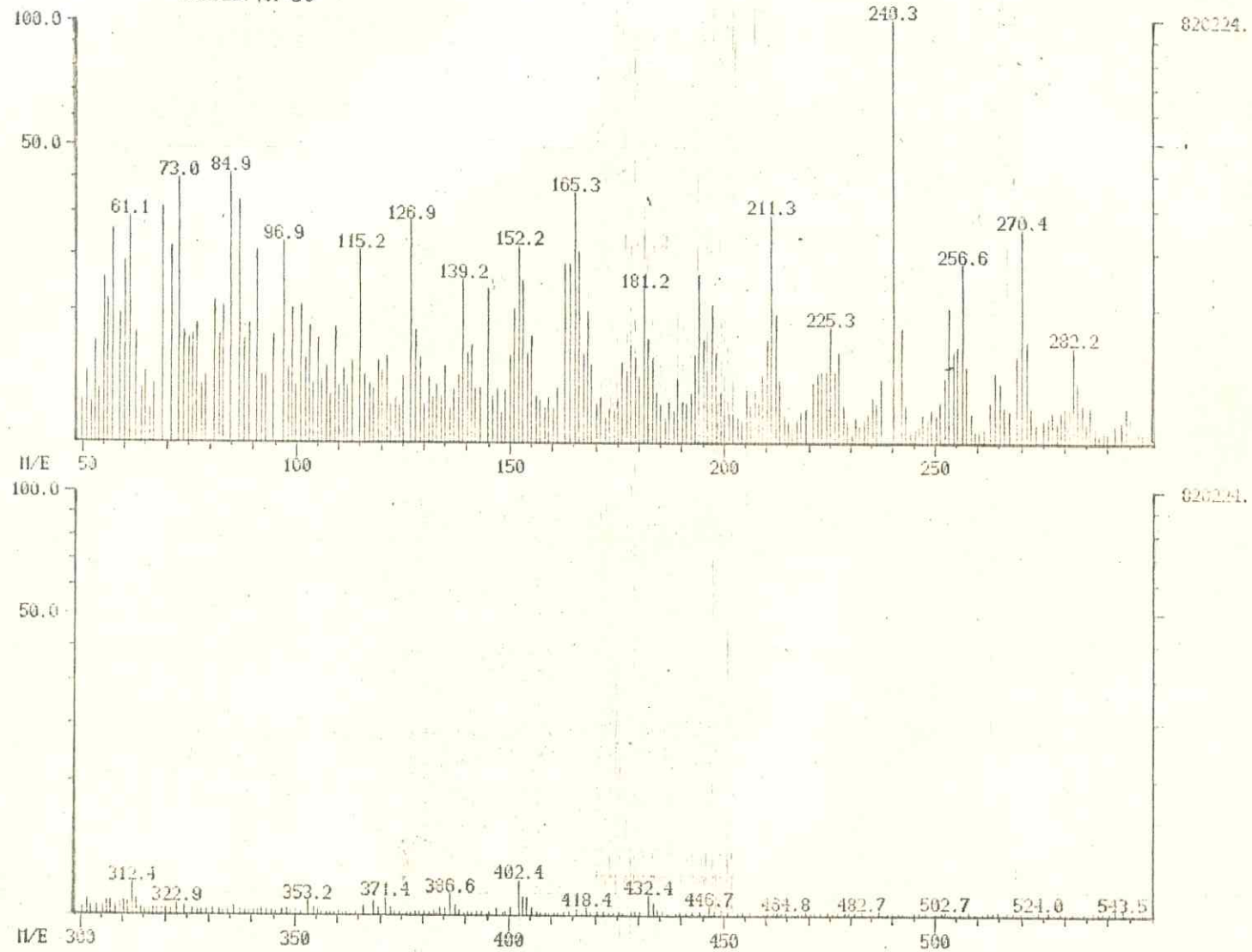


FIGURA 28, Espectro de massa de VM-S6.

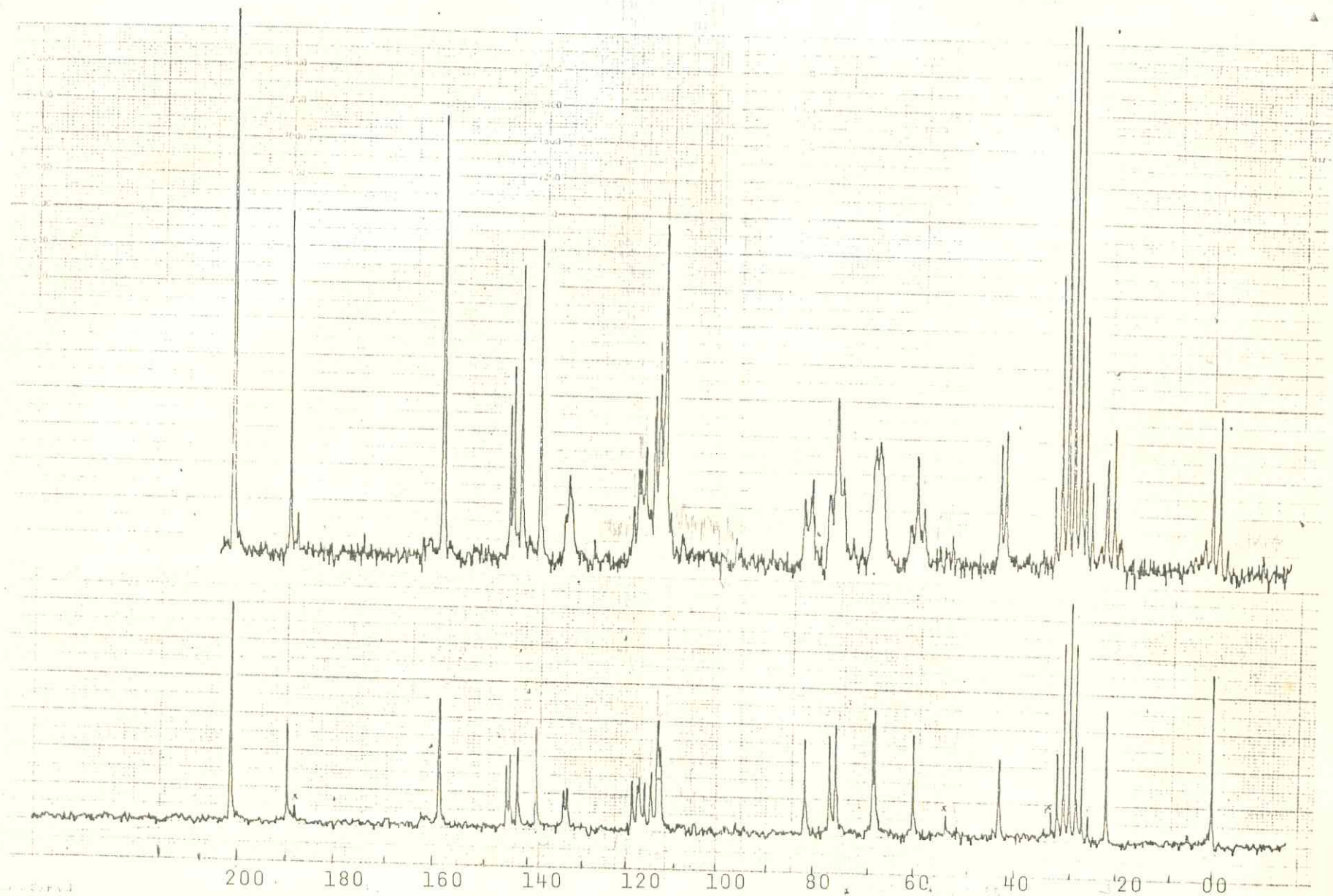


FIGURA 29. Espectro de RMN ^{13}C de VM-S6.

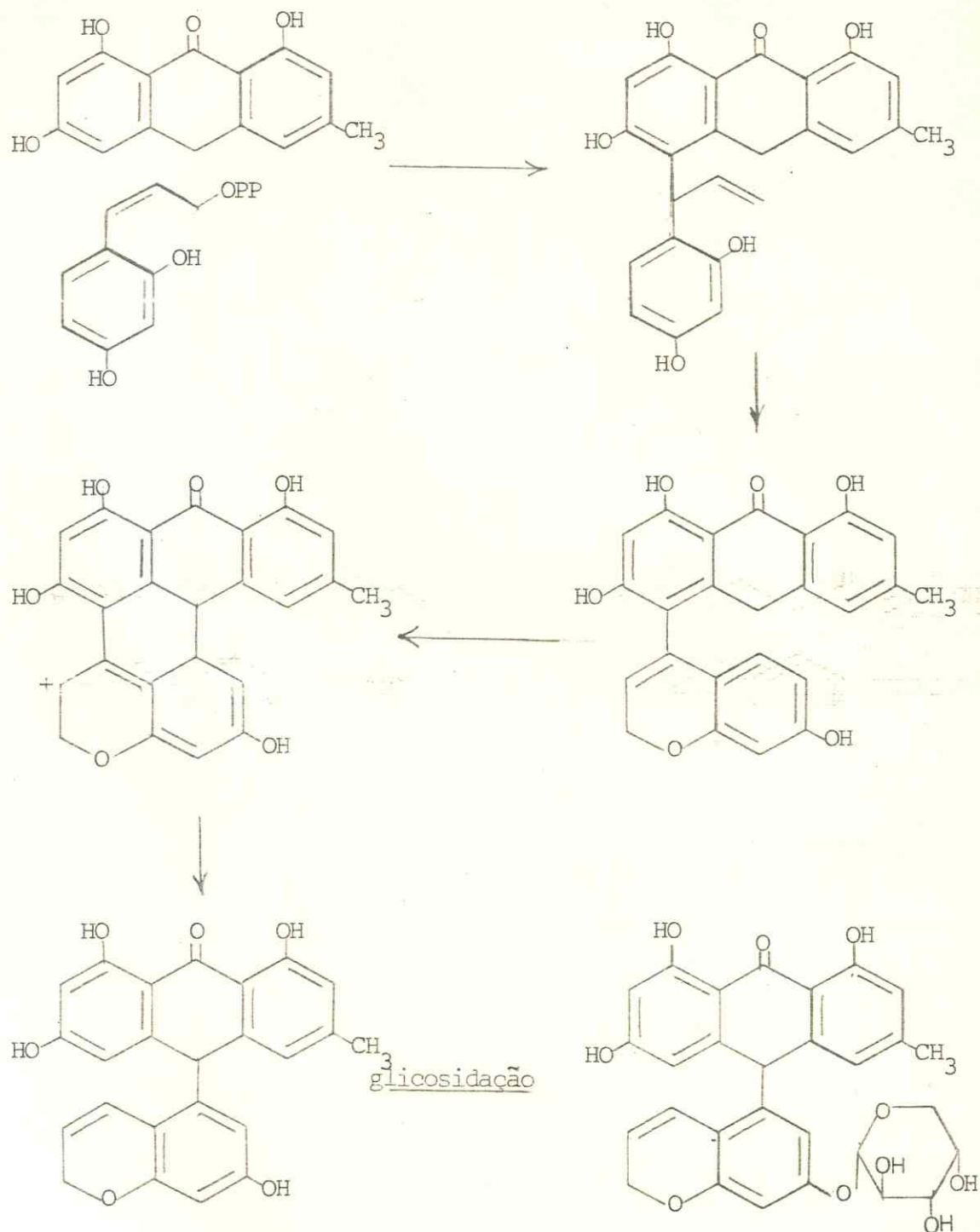
Tabela 10 - Valores de deslocamento químico de RMN¹³C da aglicona de VM-S6.

| Carbonos | (ppm) | Carbonos | (ppm) |
|----------|--------|----------|--------|
| C-1 | 162,69 | C-2' | 71,21 |
| C-2 | 122,08 | C-3' | 119,48 |
| C-3 | 148,53 | C-4' | 120,59 |
| C-4 | 120,98 | C-5' | 115,91 |
| C-5 | 116,36 | C-6' | 118,3 |
| C-6 | 162,36 | C-7' | 146,19 |
| C-7 | 115,91 | C-8' | 116,82 |
| C-8 | 162,49 | C-9' | 147,75 |
| C-9 | 194,84 | C-10' | 136,85 |
| C-10 | 44,96 | | |
| C-11 | 135,85 | | |
| C-12 | 116,62 | | |
| C-13 | 118,05 | | |
| C-14 | 142,35 | | |
| C-15 | 22,15 | | |

do cromeno como a outra parte constituinte da molécula. A natureza glicosídica e hidrolizável da substância, associada às evidências espectrais, permitem supor que a arabinose esteja ligada na molécula de VM-S6, através do núcleo cromênico e não do núcleo antrônico.

A localização da arabinose no carbono 7' do grupo cromeno, e deste na antrona foi referida por razões de ordem biossintética, propondo-se para a estrutura de VM-S6 (191) um caminho biossintético que se processa através de uma cinamilação da antrona semelhante a via de formação dos neo-flavonóides⁽²³⁾.

Esquema IV. Caminho biossintético proposto para VM-S6.



VM-S6

VM-S7

O espectro de VM-S7 na região do infravermelho apresenta um pico forte e largo em 3400cm^{-1} indicativo da presença de um número grande de hidroxilas. Picos de absorção em 2960 e 2920cm^{-1} representam vibrações de estiramento de ligações C-H alifáticas. A presença de pico forte em 1600 e em 1620cm^{-1} torna evidente a existência de mais de uma carbonila na substância que deve possuir provavelmente esqueleto antraquinônico. Esta hipótese é confirmada pela presença de absorções de vibrações de estiramento das ligações C=C do sistema aromático antraquinônico em $1600, 1570$ e 1480cm^{-1} bem como pelo resultado positivo do teste de Borntraeger. Ainda no espectro de infravermelho de VM-S7 encontram-se picos de absorção de vibrações de estiramento e deformação da ligação C-O respectivamente em 1380 e 1080cm^{-1} .

No espectro de ressonância magnética protônica de VM-S7 existe um pico largo de difícil resolução na faixa de $11,8-11,4\delta$, coerente com a região de deslocamento químico característico de hidroxilas fenólicas. Vários sinais na faixa de $7,5-6,2\delta$ que se apresentam na forma de dubletos e singletos correspondendo a diversos átomos de hidrogênio ligados a núcleo aromático. Entre $4,2\delta$ e $2,7\delta$ observa-se a presença de vários picos de alta complexidade resolutiva provenientes de um grande número de protons ligados a grupamento carbinólicos muito comuns em açúcares.

Vê-se ainda em $2,3$, $2,2$ e $2,1\delta$ confusos singletos de alta intensidade correspondentes a absorções de grupamento metila

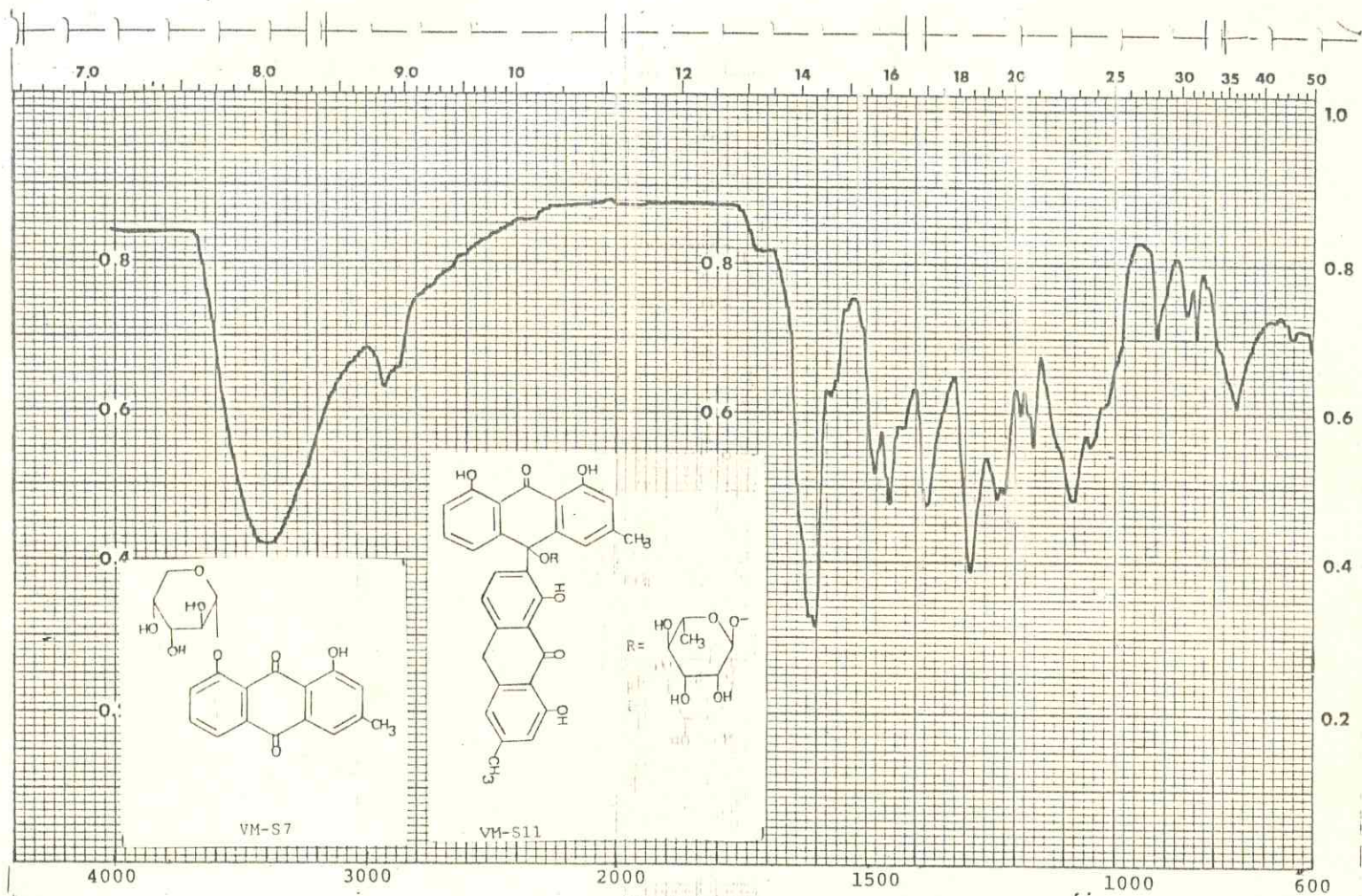


FIGURA 30. Espectro no I.V. da mistura de VM-S7 e VM-S11.

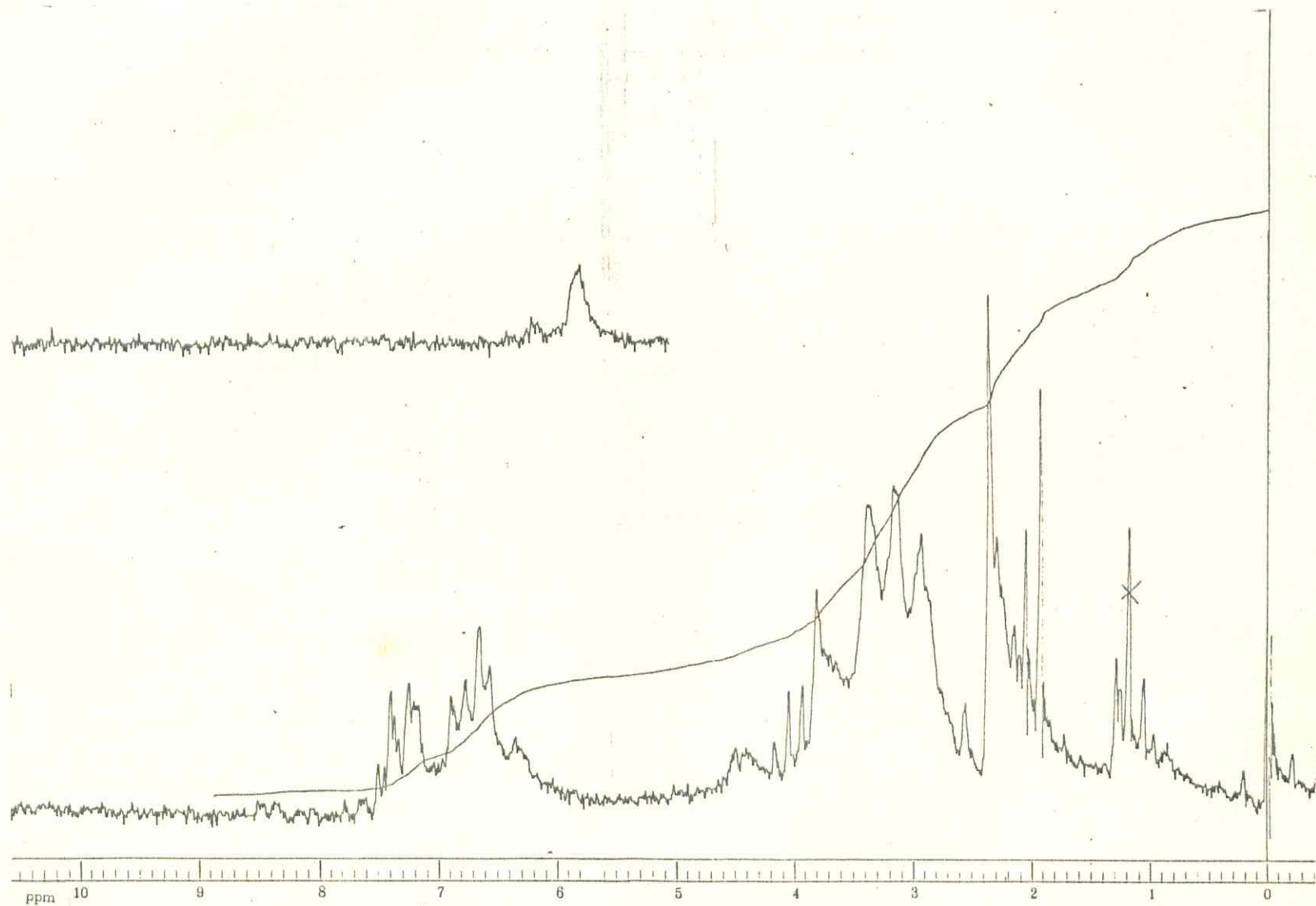


FIGURA 31. Espectro de RMN^1H da mistura de VM-S7 e VM-S11.

ligado a anel aromático.

Com o intuito de precisar a pureza da substância, submeteu-se uma amostra de VM-S7 à cromatografia em camada delgada pela qual observou-se com o uso de vários eluentes apenas uma mancha que, embora longa, sugere tratar-se de uma única substância.

Utilizando-se no entanto, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) como método mais resolutivo, pode-se concluir ser VM-S7 constituído de duas substâncias, sendo uma delas proeminente que permaneceu com a mesma denominação, e a outra de menor concentração denominada VM-S11.

Para confirmar a natureza glicosídica da mistura sugerida pela interpretação do espectro de RMN^1H efetuou-se a hidrólise ácida, cujos produtos foram analisados por cromatografia de partição em papel e em camada delgada onde se pode perceber a ocorrência de dois monossacarídeos. O que se apresenta em maior quantidade foi identificado por comparação com padrões como arabinose, sendo o menos predominante identificado como ramnose. Portanto, obedecendo-se a proporção que se observa na mistura não-hidrolisada VM-S7 deve ser um glicosídeo cuja aglicona está ligada a arabinose e VM-S11 um ramnosídeo.

O crisofanol(1) foi identificado através de CLAE e CCD como aglicona predominante por comparação com amostra autêntica (Fig. 32). Como a arabinose encontra-se em plantas geralmente sob a forma D-piranosídica e a ocorrência de glicosídeos do crisofanol com o açúcar ligado em C-8, descritos na literatura é mais frequente é que a estrutura (192) foi proposta para VM-S7. Não foi

encontrado na literatura a ocorrência de crisofanol ligado a arabinose devendo ser VM-S7 portanto uma substância inédita.

O espectro de RMNH da aglicona de VM-S11 (Fig.33) mostra picos referentes a protons aromáticos com quatro hidroxilas fenólicas queladas e dois grupamentos metila ligados a anel aromático. O singlete em 4,45 δ permite formular a hipótese da semelhança entre a aglicona de VM-S11 e VM-S8 anteriormente isolado de *V. macrocarpa* (Tabela 11).

Tabela 11 - Comparação dos valores de RMNH da aglicona de VM-S11 e VM-S8

| Tipos de protons | Deslocamento químico δ (ppm) | |
|-----------------------|-------------------------------------|---------------------|
| | Aglicona VM-S11 | VM-S8 |
| Ar-OH | 11,6;11,5;11,4;11,26 | 11,7;11,6;11,5;11,4 |
| Ar-H | 7,52-6,03 | 7,35-6,05 |
| (Ar) ₂ COH | 5,6 | 5,6 |
| (Ar) ₂ CH | 4,4 | 4,3 |
| Ar-CH ₃ | 2,3; 2,2 | 2,3; 2,2 |

A análise dos dados da Tabela 6 e 10, e a quase identidade dos valores dos pontos de fusão da aglicona de VM-S11 (195-8°C) e de VM-S8 (196°C) permitiu-nos propor para VM-S11 uma estrutura do tipo biantraceno-diona (193) com a parte osídica ligada provavelmente em C-10, por analogia com outras estruturas semelhantes.

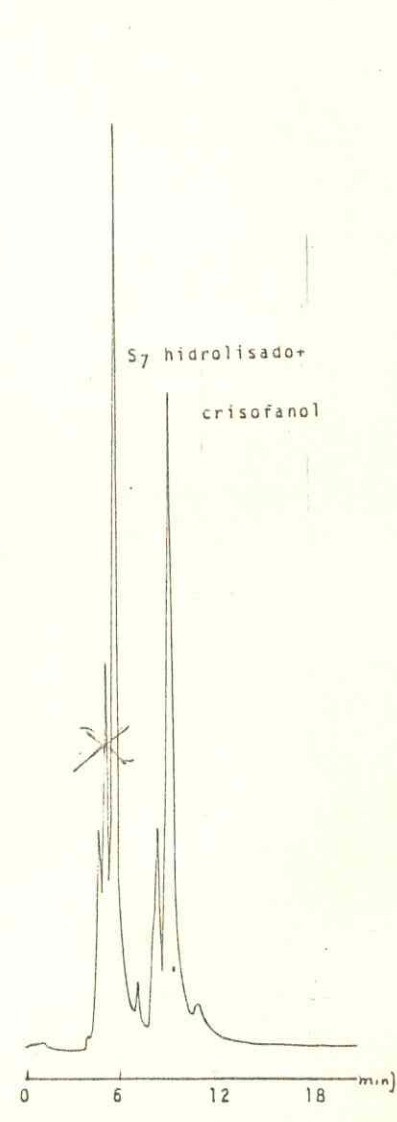
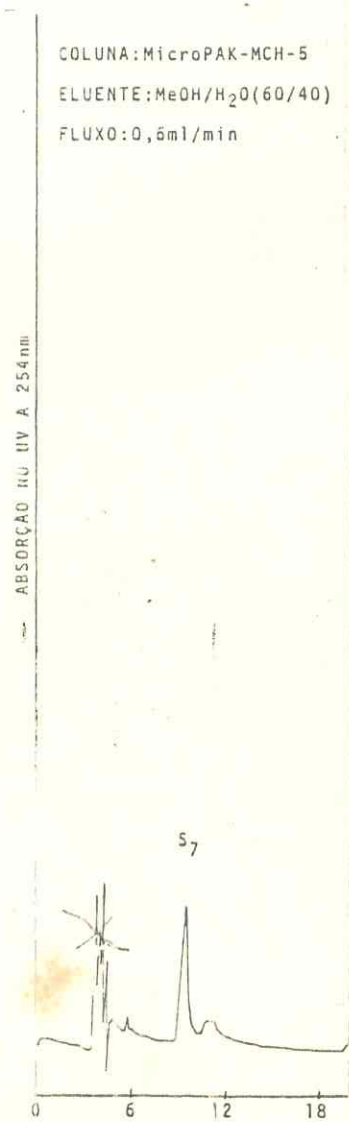
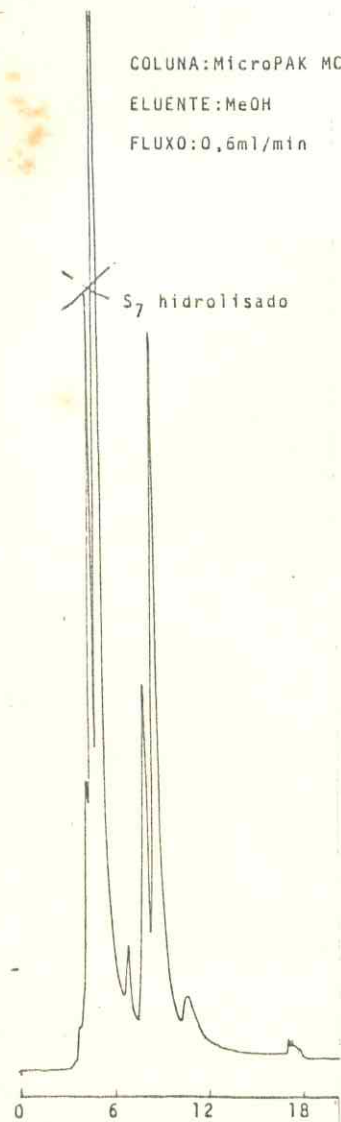


FIGURA 32. Cromatogramas em CLAE de VM-S7 hidrolisado e crisofanol.

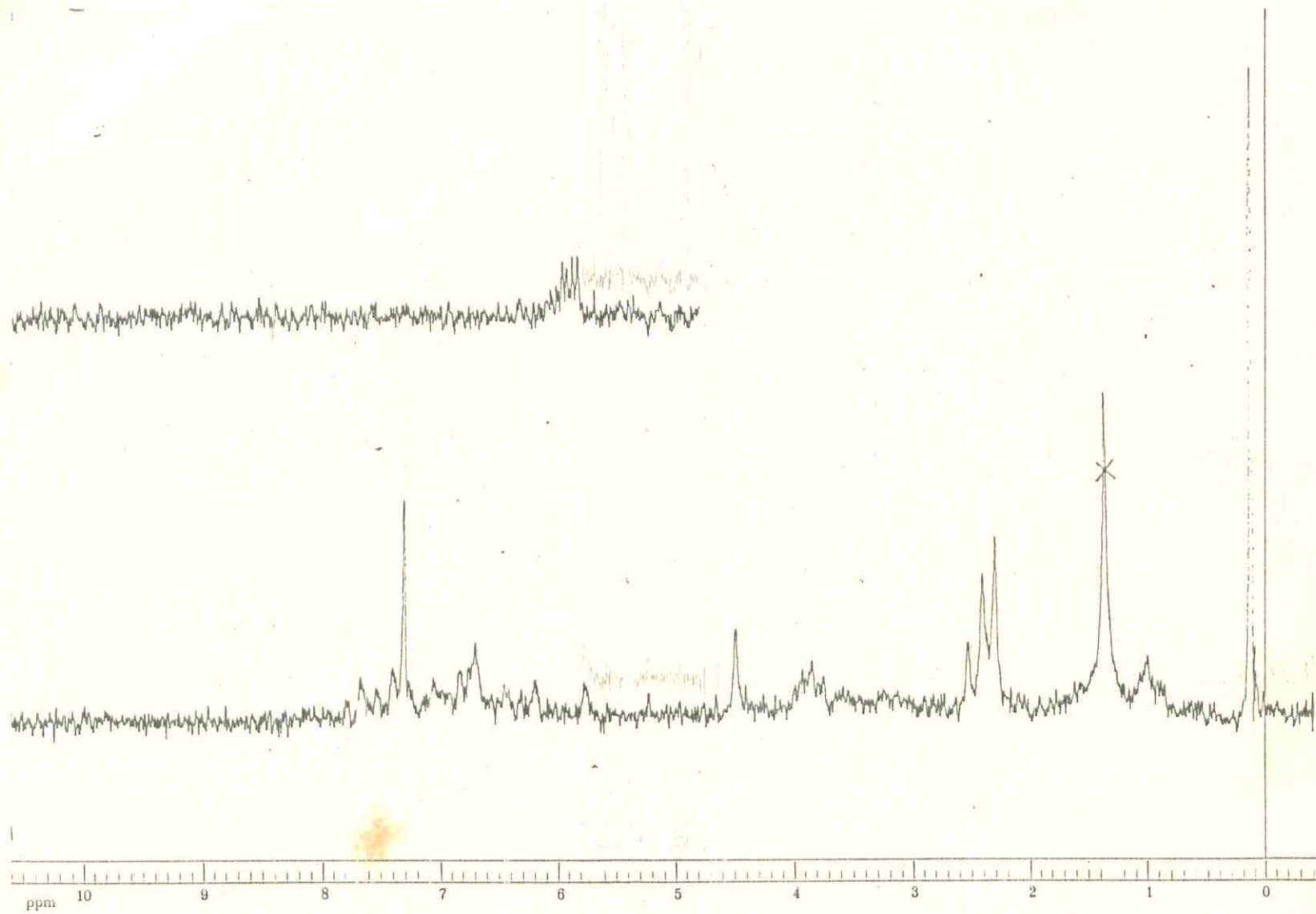
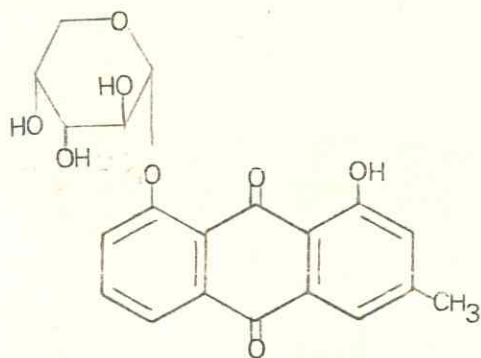
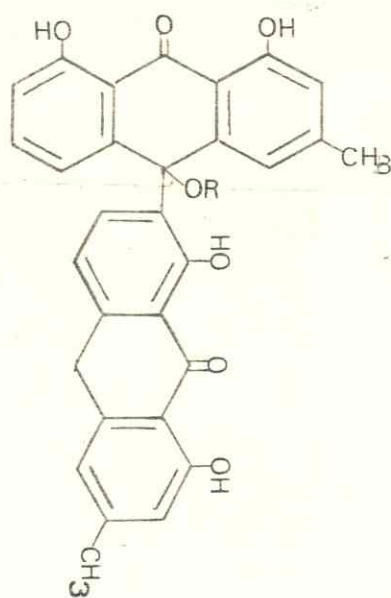


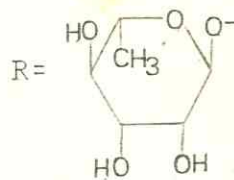
FIGURA 33. Espectro de RMN^1H da aglicona de VM-S11.



VM-S7



VM-S11



VM-S9

O espectro de absorção no infravermelho de VM-S9 mostra-se compatível com uma estrutura antraquinônica pela presença dos picos em: 3400; 2960; 2920; 1610; 1600; 1570; 1480; 1080 e 1050 cm^{-1} (Fig. 34).

Os picos observados no espectro de ressonância magnética protônica com deslocamento químico compatíveis com a presença de hidroxilas fenólicas queladas à carbonila na molécula da substância. Os prótons aromáticos absorvem na faixa de δ 6,8 a 7,7 e entre δ 4,7 e 3,2 encontram-se picos largos comumente associados a prótons ligados a átomos de oxigênio. O espectro de RMN^1H da substância apresenta ainda em δ 2,3 um singlete intenso correspondente a absorção de grupamento metila ligado a anel aromático e em δ 1,2 com integração de três átomos de hidrogênio (Fig. 35). No espectro de RMN^1H de VM-S9 acetilado vê-se 6 singletos de intensidades diversas com integração equivalente a dez grupos metila, com deslocamentos químicos iguais a δ 2,3, δ 2,2, δ 2,1, δ 2,0, δ 1,9 e δ 1,8. Em δ 1,2, o pico mal resolvido que se apresenta no espectro de RMN^1H de VM-S9 não acetilado, desdobra como um doubleto bem delineado correspondendo ao grupamento metila em C-5 da molécula de ramnose.

A hidrólise de VM-S9 forneceu dois açúcares. Comparação com padrões em cromatografia de partição em papel e cromatografia em camada delgada permitiu identificá-los como arabinose e ramnose.

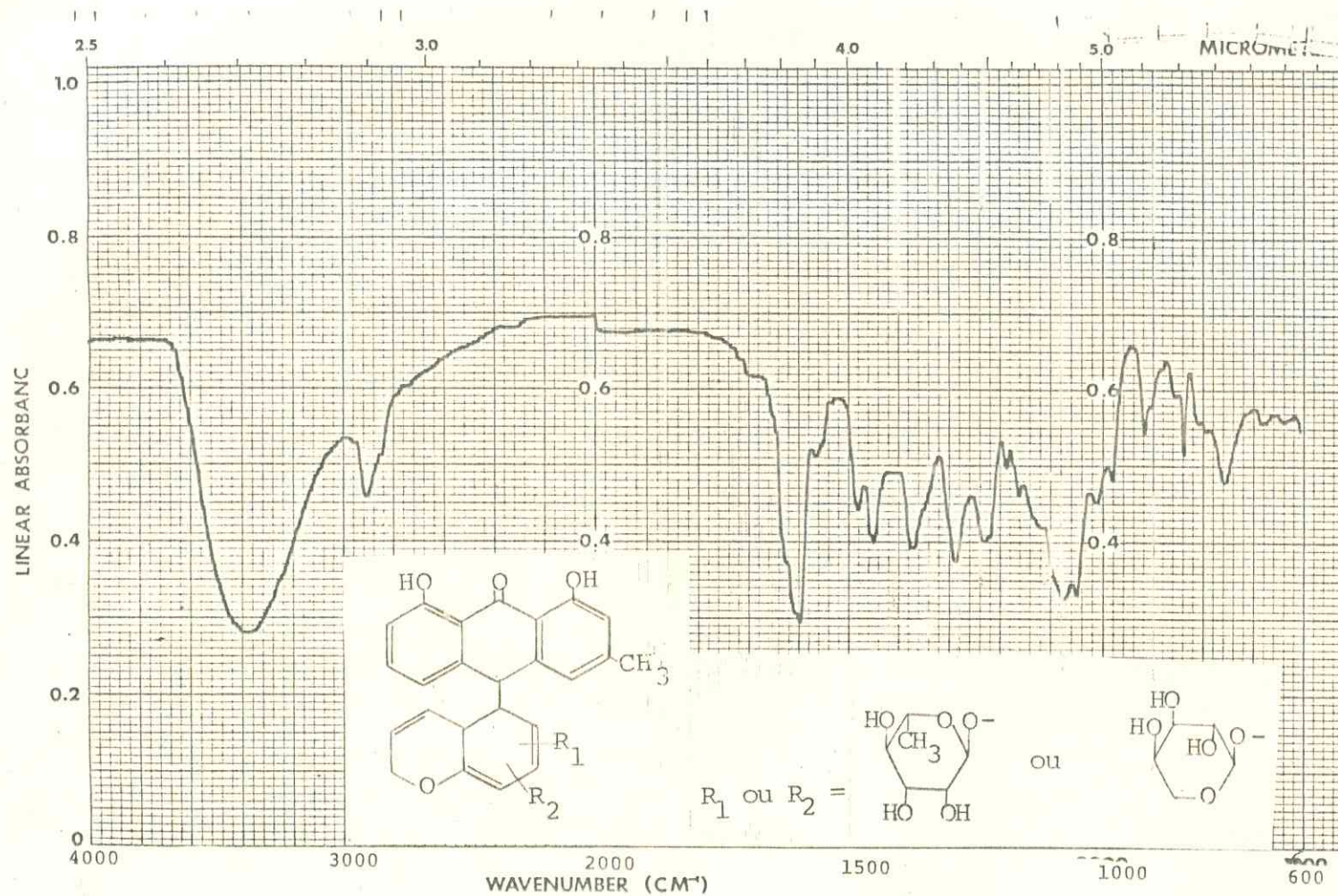


FIGURA 34. Espectro de massa de VM-S9.

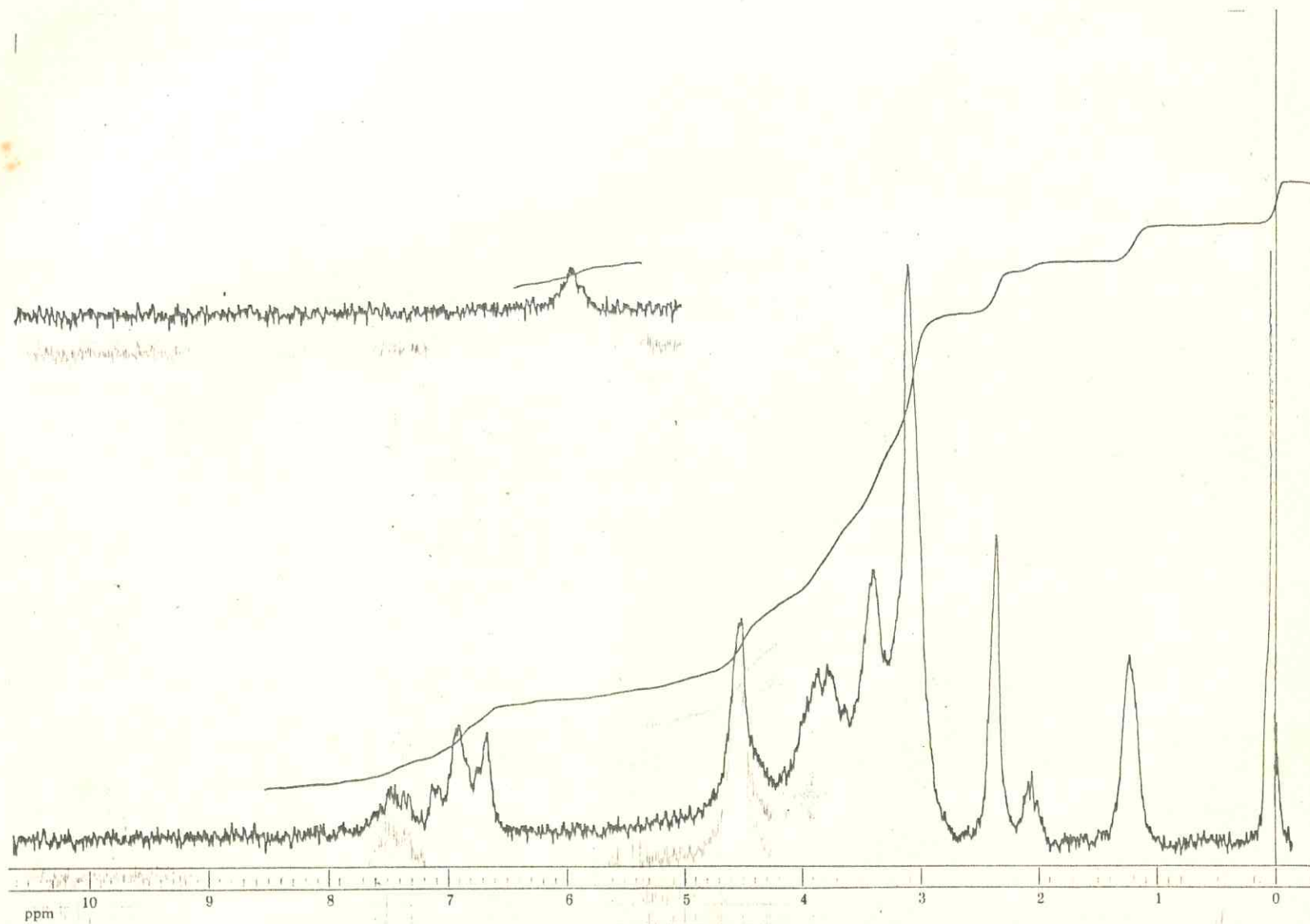


FIGURA 35. Espectro de RMN ^1H de VM-S9.

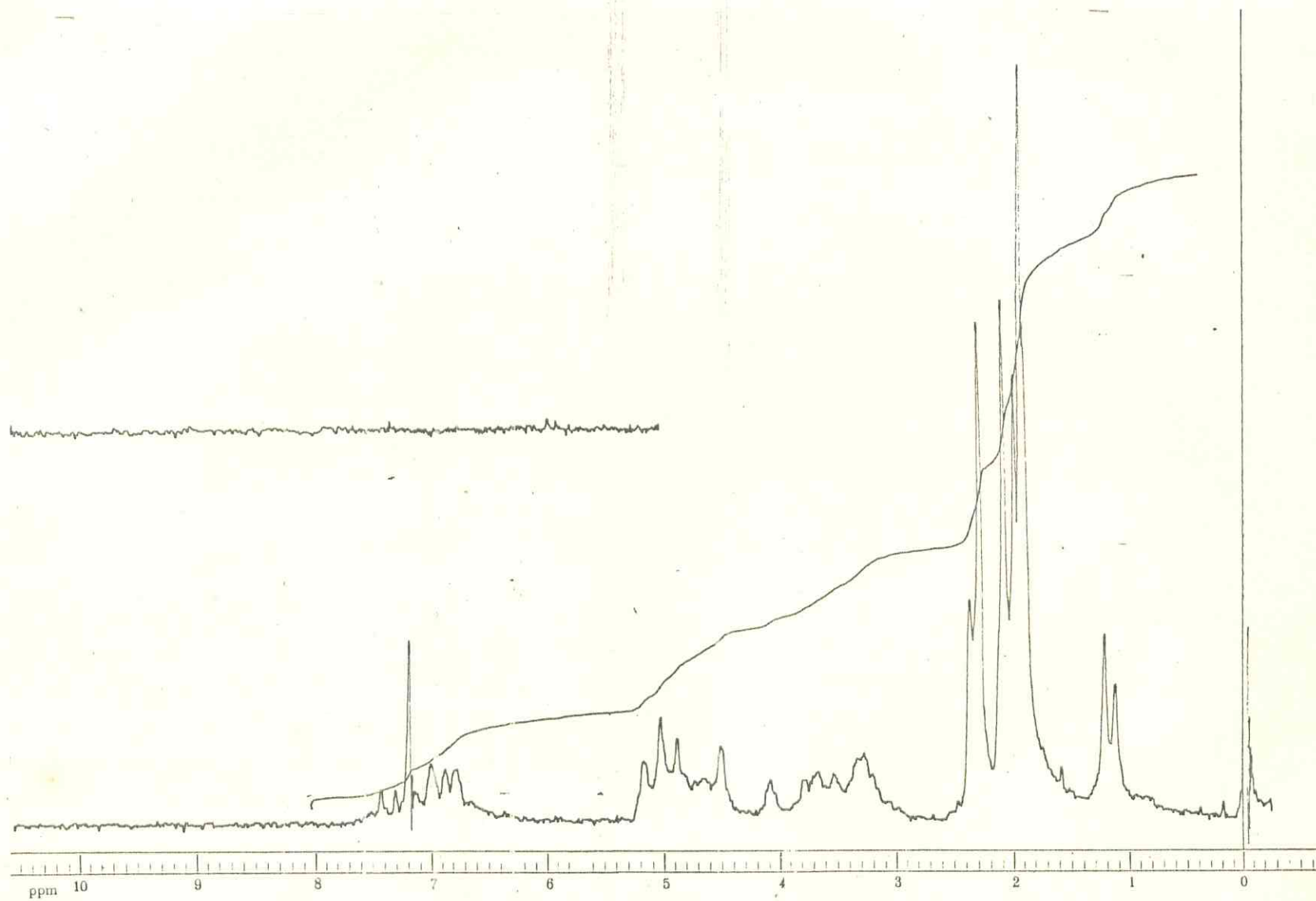


FIGURA 36. Espectro de RMN¹H de VM-S9 acetilado.

A análise do espectro de ressonância de carbono-13 indica para VM-S9 a presença de 35 átomos de carbono. A existência da carbonila, indicada no espectro de infravermelho, foi confirmada pela absorção em 194,91δ. Observa-se nos deslocamentos químicos de 162,46 e 162,69δ, picos referentes a carbonos hidroxilados ligados a anel aromático (Fig.37). Por comparação de dados de RMN¹³C da substância VM-S6 também isolada de *V. macrocarpa* com os de VM-S9, provê-se a existência de um núcleo de antrona dihidroxilada como parte da molécula. O pico existente em 45,17δ corresponde: assim, ao C-10 do esqueleto antrônico.

Os demais valores de deslocamento químico observados no espectro correspondem aos outros átomos de carbono aromáticos da antrona e a um outro grupo de átomos de carbono do tipo cromeno, como ocorre em VM-S6, com uma insaturação a menos, pois observa-se dois picos correspondentes a carbonos saturados: 44,32 e 71,69δ. O espectro de RMN¹³C em APT (Fig.38) é compatível com a localização dos açúcares em dois carbonos diferentes do núcleo cromeno, não devendo ocorrer portanto, ligação açúcar-açúcar (ver pag.187).

Na Tabela 12 estão discriminados os valores de deslocamento químico de RMN¹³C de VM-S9.

A determinação inequívoca dos locais de ligação das duas oses nos carbonos do núcleo cromeno e a confirmação da estrutura proposta (194) pag. 143, requer a realização de novos estudos.

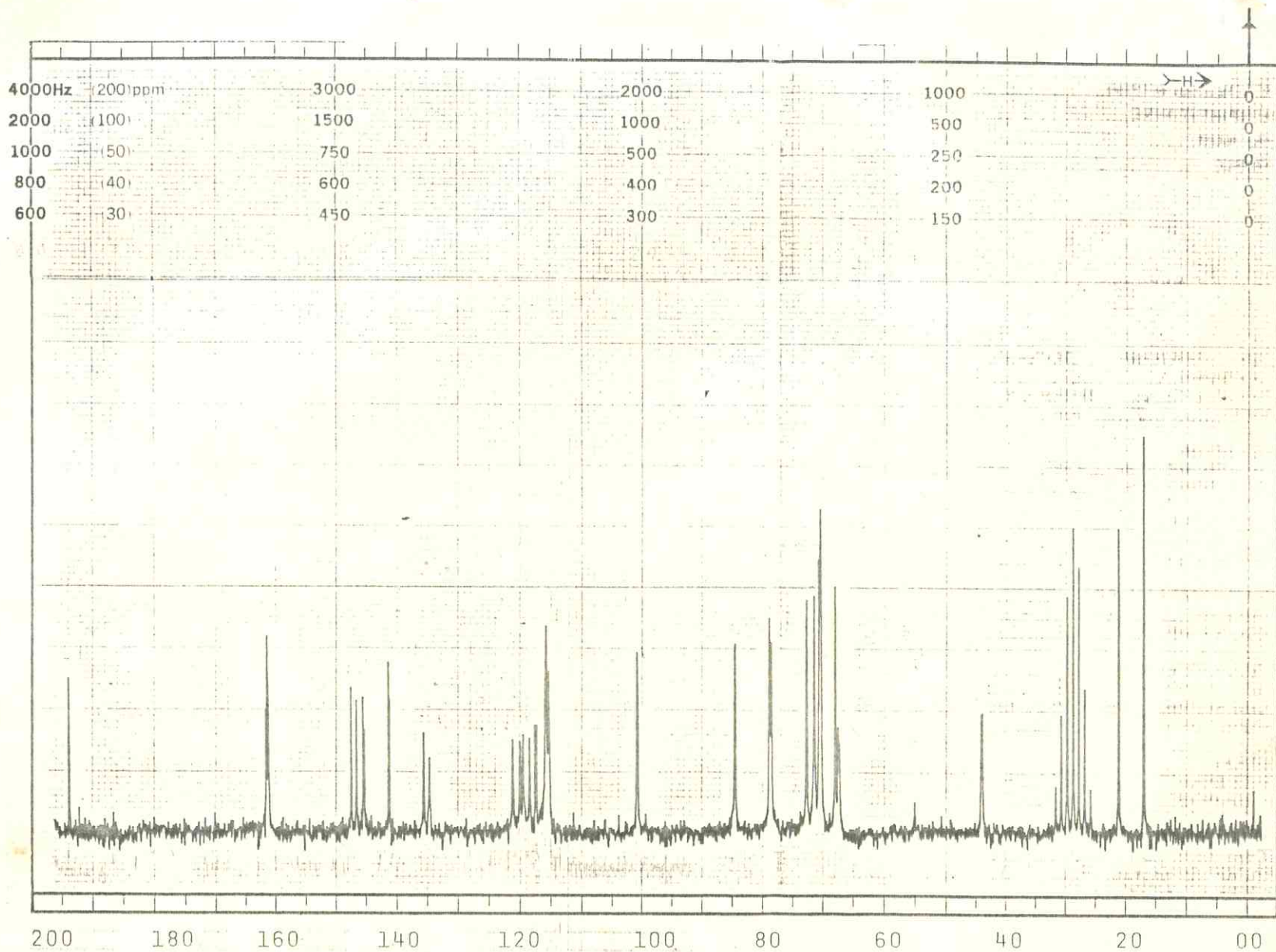


FIGURA 37. Espectro de RMN ^{13}C de VM-S9.

Tabela 12 - Valores de deslocamento químico dos carbonos de VM-S9.

| Carbonos | (ppm) | carbonos | (ppm) |
|----------|---------|----------|--------|
| C-1 | 162,69 | C-1" | 101,91 |
| C-2 | 121,12 | C-2" | 72,51 |
| C-3 | 148,60 | C-3" | 71,41 |
| C-4 | 116,51* | C-4" | 79,67 |
| C-5 | 116,89 | C-5" | 69,06 |
| C-6 | 136,76 | C-6" | 18,12 |
| C-7 | 122,29 | C-1''' | 85,65 |
| C-8 | 162,46 | C-''' | 73,74 |
| C-9 | 194,91 | C-3''' | 80,01 |
| C-10 | 45,17 | C-4''' | 71,41 |
| C-11 | 135,82 | C-5''' | 68,35 |
| C-12 | 118,76 | | |
| C-13 | 118,46 | | |
| C-14 | 142,50 | | |
| C-15 | 22,26 | | |
| C-2' | 68,53 | | |
| C-3' | 119,57 | | |
| C-4' | 120,59 | | |
| C-5' | 146,61* | | |
| C-6' | 116,40 | | |
| C-7' | 146,44* | | |
| C-8' | 45,32 | | |
| C-9' | 71,69 | | |
| C-10' | 147,71 | | |

* Os valores podem estar trocados.

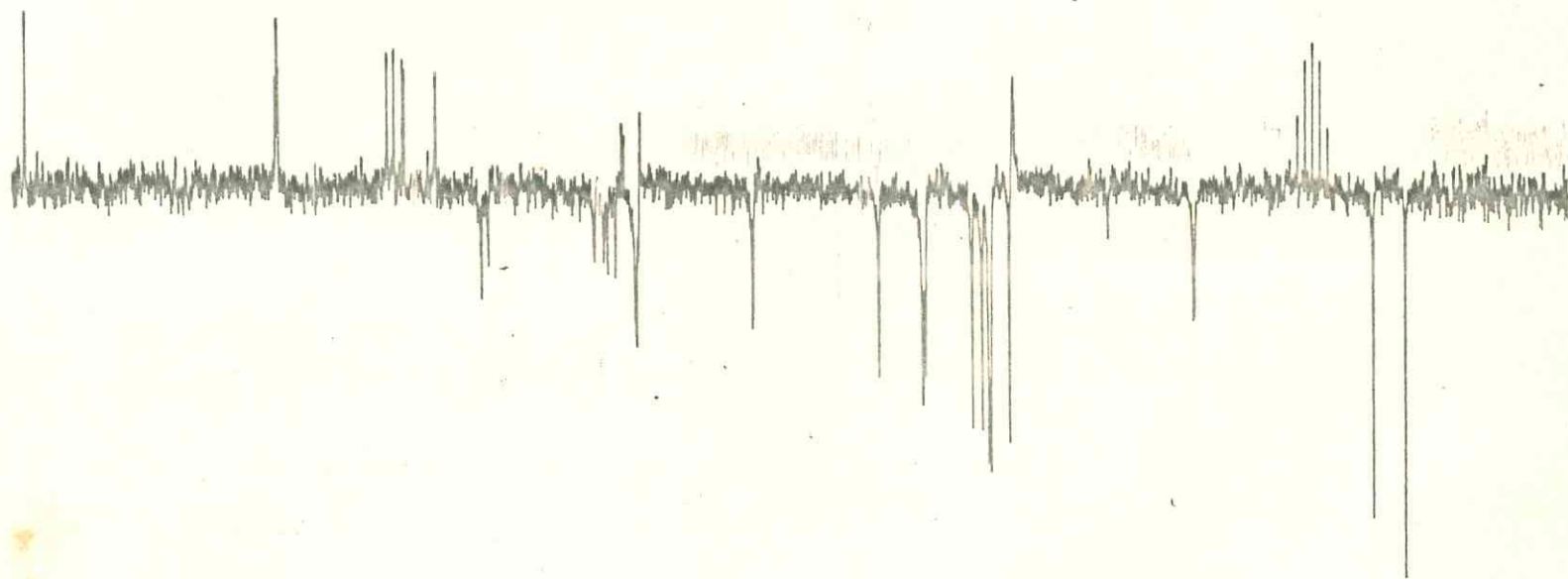


FIGURA 38. Espectro de RMN ^{13}C (APT) de VM-S9.

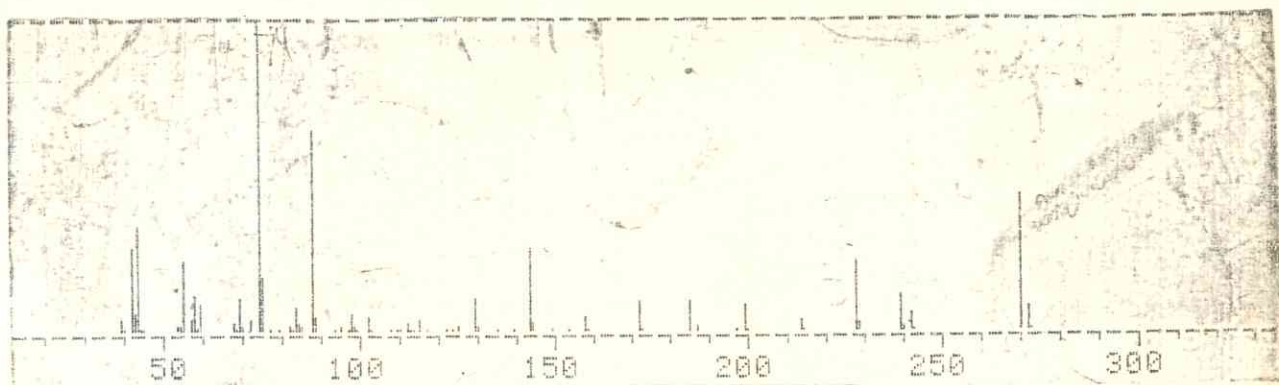
4.3. Identificação dos ácidos graxos.

As identificações dos ácidos graxos constituídos do óleo da semente de *V. macrocarpa* foram conseguidas através da interpretação do cromatograma gás-liquido dos seus ésteres metílicos e da comparação automática dos respectivos espectros de massa, com os de uma biblioteca de padrões, em aparelho CGL/EM acoplado a computador.

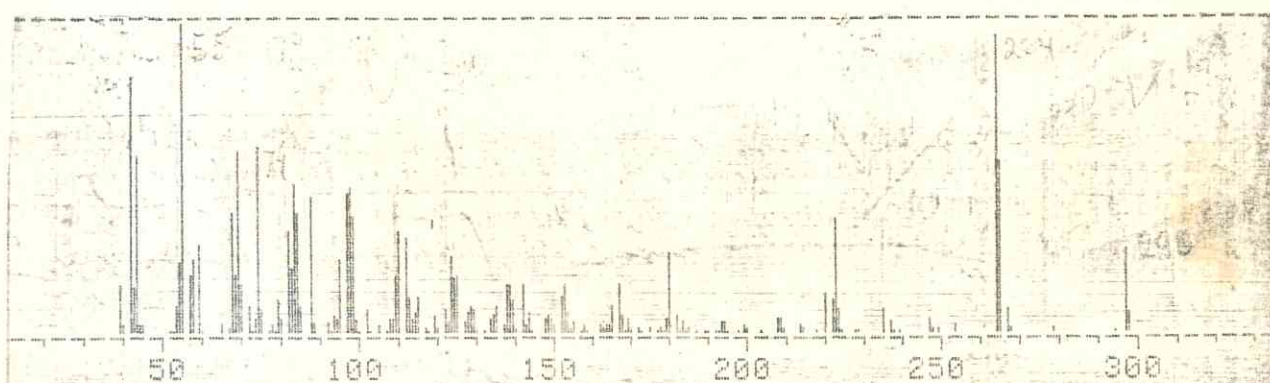
Os principais parâmetros usados para identificação dos ácidos graxos foram a sequência de saída observada no cromatograma (CGL), e, nos espectros de massa, os respectivos picos moleculares. As conclusões foram confirmadas através da observação comparativa dos referidos espectros com os dados da literatura⁽²⁶⁾.

Foram identificados os ácidos graxos palmítico, esteárico e oleico, determinando-se, também suas concentrações que foram, respectivamente, 42,8%, 16,8% e 28,1%.

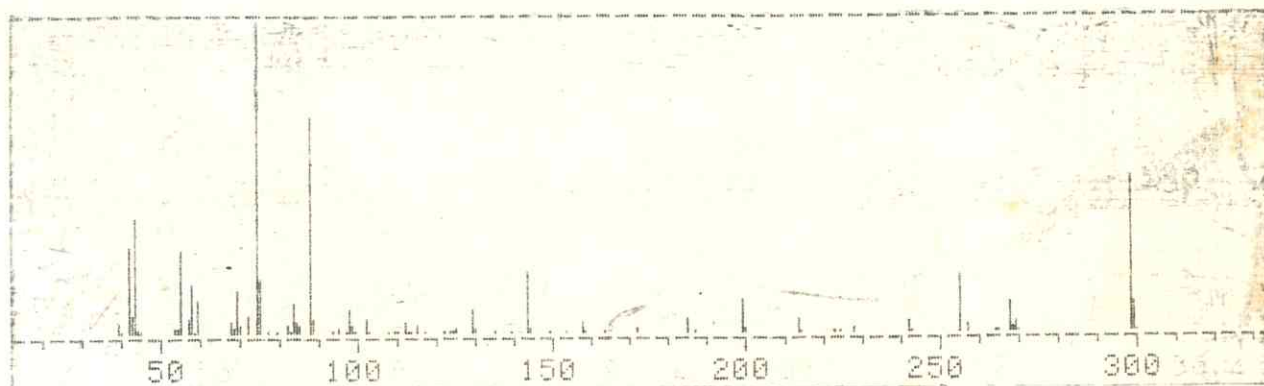
FIGURA 39. Espectro de massa dos ácidos graxos metilados.



palmitato de metila



oleato de metila



estearato de metila

Referências bibliográficas

1. BLOOM, H., BRIGGS, L.H. & CLEVERLEY, B. *J. Chem. Soc.* 178, 1959.
2. THOMPSON, R.M. *Nat. Ocurr. Quinones, Acad. N.Y.* 2nd Ed. 389, 419, 1971.
3. SIMATUPANG, M.H., DIETRICH, H.H. & GOTTWALD, H. "*Holzforschung*", 21, 89, 1967.
4. VASCONCELOS, I.A. "Constituintes Químicos de Algumas Espécies de Cassia e Líquens". T.Ms. 36, UFMG, 1975.
5. PIATTELLI, M. e NICOLA, M.G. *Phytochemistry*, 7, 1183, 1968.
6. CHAPMAN and HALL (Ed.) *Diet. Org. Comp. C. Hall*, N.Y. 5th Ed. 5507, 1982.
7. VOGEL, A.I. "Química Orgânica", vol.3, 1023, 1979.
8. RUE, W. & MULLER, M.J. *J. Chem. Soc.* 10, 298, 1858.
9. The Merck Index, 9th Ed. 468, 1976.
10. NAKE, H., KOLTHOUM, I., ZAHNER, H. e LAATSCH, H. *Arch. Microbiol.* 126(3) 223-30, 1980.
11. EVANS, F.J., LEE, M.G. e GAMES, D.E. *Biom. Mass Spect.* 6 (9), 374-80, 1979.
12. FORMIGA, D. GOTTLIEB, O.R., MENDES, P.M. e KOKETSU, M.P. *Phytochemistry* 14, 828, 1975.
13. YAGI, A., MAKINO, K. e NISHIOKA, I. *Chem. Pharm. Bull.* 26 (4) 1111-6, 1978.
14. DYER, J.R. "Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos 38, 1969.
15. SIMONSEN, J.L. "The Terpenes", V. IV, 102, 1957.
16. MORAIS, S.M. "Contribuição ao Conhecimento Químico de Plantas do Nordeste, *Zolernia paraensis*" T.Ms. 21, 1982.

17. DEVON, T.K. e SCOTT, A.I. Handbook of Naturally Occurring Compounds. V. II, 291, 1972.
18. FLEMING, I. e WILLIAMS, D.M. "Métodos Espectroscópicos em Química Orgânica", 217, 1974.
19. ANJANEYULU, A.S.R., MURTHY, V.L.N. e ROW, L.R. *Indian J. Chem.* 16B, 650, 1978.
20. ITOH, T. *Phytochemistry*, 16, 1448, 1977.
21. CHAPMAN and HALL (Ed.) *Diet. Org. Comp. C. Hall N.Y.*, 5th.Ed. 1349, 1982.
22. BERGER, Y. e CASTONGUAY, A. *Org. Magnetic Resonance* 11(8), 375-7, 1978.
23. GEISSMAN, T.A. e CROUT, D.M.G. *Org. Chem. Sec. Plant Metabol.* 228, 1969.
24. LEVY, G., LICHTER, R.L. e NELSON, G.L. *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 111, 1980.
25. WEHRLT, F.W., NISHIDA, T. e FORTSCHRITTE, D. *Chem. Org. Naturst.* 36, 176, 1979.
26. MATOS, F.J.A., ALENCAR, J.W., CRAVEIRO, A.A., MACHADO, M.I.L., MATOS, M.E.O. e OLIVEIRA, F.A. *Cienc. Cult.*, 37(7), Suplem. 518, 1985.

PARTE EXPERIMENTAL

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Coleta do material

O estudo fitoquímico de *Vatairea macrocarpa* Ducke, foi realizado com uma partida da planta, colhida a 21 de dezembro de 1983, no município de Buriti dos Lopes, Piauí. A coleta foi feita pela equipe de campo do LPN-UFC tendo sido selecionado para o trabalho o tronco da planta.

Uma segunda coleta foi efetuada na mesma região, pela mesma equipe, compreendendo desta vez, além de madeira, a obtenção de amostras de folhas e frutos.

5.2. Material e métodos

Cromatografia

Foram realizados vários tipos de cromatografia durante o decorrer do trabalho, inclusive tendo sido feitas tentativas de modificação das técnicas com o objetivo de melhorar a eficiência do processo preparativo.

Cromatografia em coluna

Para cromatografia em coluna foram utilizados como fase estacionária os seguintes materiais: sílica-gel (Artigos 7733, 7734, Merck), Poliamida (Woelm, para coluna), florisil (artigo 12518, Merck) Sephadex (LH-20, Pharmacia Fine Chemicals) e areia tratada com granulação entre 0,149-0,720mm.

O comprimento e diâmetro das colunas variaram conforme a quantidade de material a ser cromatografada e a complexidade das misturas submetidas a análise.

Observou-se que o uso de cromatografia em coluna de areia tratada permite a separação de alguns grupos de constituintes. Embora as colunas desenvolvidas com este material não sejam tão separativas quanto a sílica, pode ser utilizada com sucesso como fase estacionária de colunas do tipo "filtrante", para fracionamento preliminar de misturas polares, pois não há perda de material por sua adsorção irreversível pela areia, como ocorre com a sílica.

Cromatografia em placas

Nos trabalhos de cromatografia em camada delgada preparativa, foram empregadas placas de vidro nas dimensões 20x20 cm recobertas por uma camada de sílica (artigo 7748, Merck) com cerca de 0,40mm de espessura, previamente dispersas em uma solução aquosa de ácido oxálico a 3%⁽¹⁾. As placas foram secas em estufa (80°C) para evitar a eflorescência do ácido oxálico que ocorre quando as placas são deixadas a secar a temperatura ambiente.

As faixas correspondentes aos componentes foram visualizadas por exposição a lâmpada ultravioleta UVSL-25 MINERALIGHT, no comprimento de onda de 366nm. Em cada placa foi colocado cerca de 50mg de material dissolvido em clorofórmio.

Para cromatografia em camada delgada analítica, utilizou-se como fase estacionária, sílica-gel (artigo 7741, Merck) previamente dispersada em água pura ou, em alguns casos, em solução aquosa de ácido oxálico a 3% sobre placas de vidro nas dimensões 7,50x2,50cm e 10,0x5,0cm. Foram utilizadas também cromatofolhas de alumínio revestidas de poliamida (Artigo 5555, Merck). O processo de revelação do material nas placas, variou de acordo com o tipo de substância utilizando-se opcionalmente pulverização com as seguintes soluções reveladoras: a) sulfato cérico a 0,2% em ácido sulfúrico diluído; b) solução etanólica de vanilina a 5% adicionada de 5% de ácido sulfúrico; c) solução de orcinol 0,02% em ácido sulfúrico 40%; d) vapores de hidróxido de amônio.

Cromatografia em papel

Neste processo analítico foi utilizado papel Whatman 1M e a revelação das substâncias foi efetuada com pulverização de solução de oxalato de anilina 2% em água + acetona 1:1 e aquecimento subsequente (110°C).

Cromatografia líquida de alta eficiência

A cromatografia líquida de alta eficiência foi realizada em aparelho analítico provido de coluna MICROPAK MCH-5 com 25cm de comprimento e 0,4mm de diâmetro. Usou-se um fluxo de solvente de 0,6ml/min, velocidade do papel de 20cm/h e sensibi-

lidade de 0,08 AV/MV. Metanol ou uma mistura de metanol + água 60:40 foram usadas como eluentes. O metanol empregado foi de qualidade pró-análise Merck e a água bidestilada e degaseificada.

As substâncias registradas nos cromatogramas foram identificadas de acordo com os respectivos tempos de retenção e por comparação com padrões.

5.2.2. Espectrometrias

Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr ou sob a forma de filmes em plaquetas de NaCl.

Ultravioleta (UV)

Os espectros foram obtidos em solução metanólica ou etanólica (PA; Merck) em cubetas de quartzo de 1cm de diâmetro.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Ressonância protônica (H^1)

Os seguintes solventes foram utilizados: clorofórmio deuterado ($CDCl_3$), acetona deuterada (CD_3)₂CO e água deuterada (D_2O), de acordo com a solubilidade das substâncias. Utilizou-se tetrametilsilano (TMS) como padrão de referência interna.

Os deslocamentos químicos foram registrados em partes

por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento em Hertz(Hz). Adotou-se, como convenção, os seguintes símbolos: s para singlete, d para dubleto, t para tripleto e m para multipletto.

Ressonância de carbono (C^{13})

As substâncias a analisar foram dissolvidas em clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) ou acetona deuterada ($(CD_3)_2CO$) em presença de tetrametilsilano como padrão de referência interna. Os deslocamentos químicos foram registrados em partes por milhão.

Espectrometria de massa

Para a determinação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos contidos no óleo das amêndoas, os espectros de massa dos referidos ésteres foram obtidos. Após separação em cromatógrafo gás-líquido com uma coluna capilar HP-SP2-1100 de metilsilicona com 30cm de comprimento e 0,50mm de diâmetro interno. O cromatógrafo usa como detector o espectrômetro de massa.

Utilizou-se o símbolo m/e para designar os fragmentos de massa obtidos.

5.3. Aparelhos

Ultravioleta (UV)

- Espectrômetro registrador VARIAN Mod. 17-D. UV-VIS 78

Infravermelho (IV)

- Espectrômetro IR, VARIAN, Mod. 283-B.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

- De próton (H^1)
- Espectrômetro VARIAN Mod. EM-360 de 60 MHz.
- De carbono (C^{13})
- Espectrômetro VARIAN, Mod. FT-80 de 20MHz
(Universidade Federal da Paraíba - NPPN).
- Espectrômetro VARIAN XL-300 de 75MHz
(Universidade do Mississippi - Deptº de Farmacognosia-USA).

Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

- Cromatográfico líquido VARIAN, Mod. 5.000 com detector de UV a 254nm acoplado a registrador.

Espectrometria de Massa (EM)

- Espectrômetro de massa FINNIGAN, Mod. 3200 GCIMS acoplado ao processador de dados INCOS (Universidade do Mississippi-Deptº de Farmacognosia-USA).
- Espectrômetro de massa HEWLETT-PACKARD, Mod. HP-5959-A acoplado a cromatógrafo de gás e a computador.

Ponto de fusão (Pf)

Aparelho de microdeterminação de ponto de fusão METLER com placa aquecedora Mod. FP-52 e unidade de controle de temperatura' FP-5.

Microprocessador

Microprocessador CP-500 PROLÓGICA do Brasil, provido de pla-

ca CP/M da MICROSSOL.

5.4. Extrativos do tronco

Isolamento das antraquinonas

O tronco da árvore foi separado em suas três partes constituintes: casca (VM-3), alborno (VM-4) e cerne (VM-5). Cada parte foi triturada e submetida separadamente a extração com hexano. Os extratos hexânicos da casca e do cerne, depois de concentrados deixaram separar uma fase sobrenadante e um precipitado. Este foi separado, dissolvido em clorofórmio e concentrado. A comparação dos precipitados e sobrenadantes destes extratos em cromatografia em camada fina (CCD) utilizando como eluente clorofórmio + hexano (1:1), levou a escolha do cerne como a parte que mais continha antraquinonas. As antraquinonas foram detectadas pelo teste de Borntraeger⁽²⁾. Os constituintes químicos de VM-S3 e VM-S4 se mostraram praticamente iguais e diferiram em relação aos de VM-S5 somente quanto a concentração de antraquinonas.

O cerne desengordurado, isto é, lavado com hexano foi submetido a extração com clorofórmio, à temperatura ambiente fornecendo após concentração, um resíduo amarelo semi-sólido (17,7g). Parte deste resíduo (6,0g) foi extraída com uma mistura metanol + água (9:1) deixando um material insolúvel (2,03g) que foi submetido a fracionamento por cromatografia de adsorção em sílica-gel, utilizando-se como eluente os solventes éter de petróleo, benzeno e acetona iniciando-se com a mistura éter de petróleo + benzeno

(1:1) e terminando com acetona em ordem crescente de polaridade. Colheu-se 32 frações que posteriormente foram reunidas em três grupos principais à comparação em cromatografia em camada fina. As frações de 1 a 15 se constituía em um grupo com cerca de 70% em peso do material coletado da coluna e é formado por um sólido amarelo que foi designado como VM-S1.. Este material deu teste positivo para antraquinona e depois de purificado por recristalização em etanol fervente forneceu 1,040g de cristais de cor amarelo laranja (pf = 192,4-194,6°C).

O grupo menor resultante da mistura das frações de 16-24 (50mg) apresentou também propriedades típicas de uma antraquinona sendo que sua polaridade é bem maior quanto estimada em cromatografia de camada delgada.

A solução hidrometanólica (9:1) foi concentrada resultando em um sólido escuro (9,76g). Tentativa de seu fracionamento com auxílio de sílica resultou em perda muito grande de material, cerca de 40%.

Foi utilizado então, para fracionamento nova porção deste material (6,0g) Sephadex LH-20, com a finalidade de diminuir a perda de material. O eluente usado foi o acetato de etila tendo sido colhidas 15 frações que, posteriormente foram reunidas em 4 grupos de ainda mostraram grande complexidade em CCD.

O primeiro grupo formado pelas frações 1-3 (2,0g) que em cromatografia em camada fina mostrou uma mancha de natureza antraquinônica codificada como VM-S5 de comportamento diferente de VM-S1 foi recromatografado três vezes em coluna de sílica-gel

usando-se como eluente a sequência iniciada com benzeno e terminada com metanol. A cada cromatografia, a sílica ficava vermelha e ocorria perda de quase 50% de material. Tentou-se então, a cromatografia em coluna de poliamida, utilizando-se 300mg de material para 30g de poliamida. Como fase móvel a sequência iniciada com metanol e concluída com mistura metanol-acetato de etila (3:7) obtendo-se VM-S5 semipurificada. A purificação desta fração foi conseguida por uma nova cromatografia em sílica-gel seguida de sublimação fracionada a pressão reduzida (140mg, pf = 247-252°C).

O precipitado oriundo do extrato hexânico (6,7g) apresentou-se como um sólido escuro de consistência resinosa que se mostrava complexo em CCD, apresentando porém manchas reveláveis com vapores de amônia. Este material ao ser fracionado em coluna de sílica-gel apresentou o mesmo comportamento do material citado anteriormente (VM-5, MeOH/H₂O_s) frente a sílica com consequente perda de material.

O uso da coluna de poliamida (1g/100g) e da sequência de eluente iniciada com etanol e concluída com acetato de etila, resultou em fracionamento parcial da mistura. O grupo de frações mais significativo obtido (600mg), f:1:5) continha as duas antraquinonas visualizadas em CCD sendo uma delas idêntica a VM-S1, anteriormente isolada. Por terem velocidade de migração muito próximas nos sistemas cromatográficos utilizados não foi possível obter sua separação em coluna de sílica-gel, florisil ou poliamida. A separação só foi possível com utilização de CCD em placas preparativas de sílica tamponadas com ácido oxálico e eluídas com

uma mistura de éter de petróleo e benzeno (3:1) em três corridas consecutivas.

Uma das faixas, correspondentes a outra antraquinona codificada VM-S10 forneceu 120mg a partir de 40 placas. Outra faixa correspondeu a uma antrona (teste de Borntraeger e oxidação ao ar) que recebeu nome código VM-S8. A primeira substância foi recromatografada empregando a mesma técnica obtendo-se VM-S10 pura em forma de cristais amarelos (90mg, pf=207°C). A segunda substância, VM-S8, foi recromatografada em coluna de sílica-gel que forneceu 240mg de sólido amarelo pálido (pf= 196°C).

Isolamento dos glicosídeos

O cerne da planta depois de triturado (5,0Kg) foi desengordurado com hexano e dividido em duas partes iguais. Uma parte foi extraída com água quente, obtendo-se uma solução aquosa escura a partir da qual foi efetuado partição em acetato de etila. Da parte solúvel em acetato de etila (20,417g) retirou-se uma porção de 5,6g que foi fracionada em coluna de Sephadex LH-20 utilizando-se como eluente uma mistura de benzeno e metanol (8:2). Foram colhidas 18 frações que depois de agrupadas em CCD, foram reunidas em três grupos. Os dois grupos quantitativamente mais significantes, correspondente as frações f.12-15 (1,094g) e f.16-18 (3,219g) foram, separadamente, submetidas à cromatografia em colunas sucessivas de sílica-gel, com o objetivo de purificar duas substâncias detectadas por CCD e designadas VM-S6 e VM-S9 respectivamente. Obteve-se 470mg de VM-S6 que após recristalização em clo-

rofurmo-hexano, forneceu 250mg de esfero-cristais de cor amarela com ponto de fusão de 181,6-182,4°C.

A substância designada VM-S9 depois de purificada por sucessivas colunas cromatográficas utilizando sempre como eluente a sequência iniciada por clorofurmo e encerrada com acetona, pesou 1,1g e apresentou-se como cristais de cor amarelo brilhante (pf = 156-157°C).

A outra parte do cerne triturado (2,5Kg) foi extraída diretamente com clorofurmo. A porção solúvel foi concentrada a pressão reduzida (8,8g) e o resíduo submetido a uma extração utilizando-se metanol + água (9:1). Retirou-se 6,0g da parte solúvel que foi cromatografada em coluna de Sephadex LH-20 utilizando-se acetato de etila como eluente. As doze frações colhidas foram reunidas por comparação em placas de CCD em três grupos: f.1-3(2,6g); f.4-8 (2,1g) e f.9-12 (1g). O grupo de frações f.1-3 foi submetido à cromatografia de adsorção em sílica-gel utilizando-se a sequência de eluentes: clorofurmo, clorofurmo-acetona, metanol. Foram colhidas 22 frações. Destas frações, a maioria se constitui de antraquinonas livres e as frações de 15-20 reunidas após comparação em CCD, tem em sua composição uma substância codificada como VM-S7 (250mg) de natureza glicosídica. Esta substância também foi detectada no grupo de frações f(4-8) que foi recromatografado em três colunas sucessivas de poliâmida utilizando-se como eluente etanol-acetato de etila (9:1) e, posteriormente, em coluna de sílica-gel usando-se consecutivamente acetato de etila + acetona 20% e acetona. Obteve-se principalmente VM-S7 (525mg) que apesar

das várias tentativas de purificação por vias cromatográficas, ainda permanecia impura pois apresentava duas manchas quase sobrepostas em placas analíticas de sílica-gel, não separáveis nos vários sistemas de eluentes testados. Tentou-se ainda várias outras técnicas de purificação sem no entanto conseguir separação nas manchas. Obtendo-se sempre um sólido de $pf=137-41^{\circ}C$. A mistura foi hidrolisada (150mg) e cromatografada em sílica-gel obtendo-se duas substâncias. A menor porção apresentou $pf=195-8^{\circ}C$ e foi denominada VM-S11.

Com a finalidade de comprovar a natureza glicosídica dos compostos apresentados acima e determinar os açúcares se assim o fossem, foi realizada hidrólise das amostras (4mg) de VM-S6, VM-S7 e VM-S9. A hidrólise foi efetuada com solução de ácido trifluoroacético 4N⁽³⁾ em ampolas hermeticamente fechadas. O material resultante da hidrólise foi submetido a cromatografia de partição em papel pela técnica descendente utilizando-se como eluente acetato de etila-piridina-água (20:5,5:3) e como revelador oxalato de anilina 2,5% em água/acetona(s). Foi utilizado também uma identificação dos açúcares, cromatografia de adsorção em camada delgada de sílica usando-se como eluente a mistura álcool isopropílico-acetato de etila-água (7:2:1) e solução de orcinol 0,02% em ácido sulfúrico 40% como revelador, em comparação com padrões.

Isolamento dos triterpenos

Parte do cerne triturado de *Vatairea macrocarpa* (5Kg) foi extraído com hexano e concentrado a pressão reduzida (45,6g) pro

duzindo um material oleoso de cor escura. Este material foi submetido a fracionamento por cromatografia de adsorção em sílica-gel na proporção de 1g de material para 10g de sílica, fornecendo três principais grupos de frações reunidos por CCD. O primeiro deles (f.1-6) se mostrou formado por um óleo viscoso, quase incolor (20g) que por cromatografia em camada fina, revelou ser formado de principalmente um constituinte, codificado como VM-S3. Este material mostrava cor roxa ao ser revelado em CCD com sulfato cérico 2% e rosa-choque ao ser vaporizado com vanilina e ácido sulfúrico 5% respectivamente. Este comportamento indica natureza triterpenóide, confirmada pelo teste de Lieberman-Burchard.

Submetido a arraste a vapor e, posteriormente, à saponificação, não mostrou nenhuma modificação no material. Cromatografia de adsorção em florisil com 2,0g de material e utilizando a sequência de solventes éter de petróleo-hexano-clorofórmio foi usado com sucesso tendo fornecido 1,2g de VM-S3 puro, que manteve o mesmo aspecto físico, isto é, um óleo viscoso, incolor e inodoro.

As últimas frações desta cromatografia (f.9-23) pesando cerca de 11g, foram recromatografadas em colunas de sílica-gel a partir da qual foram colhidas 27 frações. Após exame em CCD, as frações f.1-10 e f.12-27 foram reunidas em dois grupos. O grupo de frações de 1-10 (3g) foi submetido a cromatografia rápida de média pressão⁽⁴⁾ utilizando como eluente a mistura hexano, clorofórmio e metanol em sequência de aumento gradativo de polaridade. As 27 frações de 125ml foram reunidas em quatro grupos depois de

concentradas e tendo sido efetuado comparação em CCD. O terceiro grupo de frações f.21-27 (1,0g) apresentou em sua constituição uma substância de natureza triterpênica designada VM-S4. Este grupo foi recromatografado em coluna de sílica-gel usando hexano, clorofórmio e metanol como eluentes em sequência de aumento gradativo de polaridade. Foram recolhidas 89 frações de 50ml cada, que posteriormente foram concentradas e comparadas em CCD. O grupo de frações 34-40 (210mg) foi submetido a recristalização em metanol, tendo fornecido 187mg de cristais brancos de pf = 140-39°C correspondente a VM-S4 (ver fluxogramas 1, 2 e 3).

5.5. Extrativos das folhas

Do extrato clorofórmico das folhas de *Vatairea macrocarpa*, através de coluna cromatográfica em sílica-gel e usando como eluente a sequência iniciada com hexano e finalizada com acetona, foi isolado e identificado por comparação em cromatografia de camada fina o mesmo material codificado como VM-S1.

5.6. Extrativos dos frutos

Os frutos foram submetidos a extração com clorofórmio e hexano e o óleo fixo obtido sofreu posteriormente, tratamento cromatográfico em colunas de sílica. A partir dos dois extratos foi isolado VM-S1 sendo que o extrato clorofórmico forneceu ainda VM-S5 e VM-S10. As substâncias foram identificadas por comparação em CCD (ver fluxograma 4).

Isolamento dos ácidos graxos

Uma amostra de sementes de *V. macrocarpa* (26,8g) foi extraída com hexano fornecendo um óleo amarelo pálido (7,3g). Os ácidos graxos foram separados após saponificação do óleo, tendo sido metilados de forma usual com uma solução de BF_3/MeOH 14%⁽⁴⁾ e submetidos a análise cromatografica de gás massa (ver fluxograma 4)..

5.7. Preparação de Derivados

Reação de acetilação

Todas as reações de acetilação foram efetuadas do modo usual utilizando-se piridina e anidrido acético na proporção de 1:4 em quantidade suficiente para solubilizar a amostra. Manteve-se a mistura à temperatura ambiente por cerca de 1 a 2 dias após o que, o acetato obtido foi isolado.

Reação de hidrogenação

A amostra de VM-S3 (1,2g) foi dissolvida em metanol em recipiente com atmosfera de hidrogênio usando-se quantidade catalisadora de paládio ativado. Após 72 horas, o produto da reação foi filtrado através de sílica-gel. Obteve-se 800mg de VM-S3 hidrogenado que se apresentou como um sólido branco de ponto de fusão 61-2°C.

Reação de hidrólise

As reações de hidrólise foram realizadas utilizando-se cerca de 4mg de cada amostra e 1ml/1mg de solução 4N de ácido trifluoroacético em ampolas hermeticamente fechadas mantidas a temperatura de 100°C durante 3 horas.

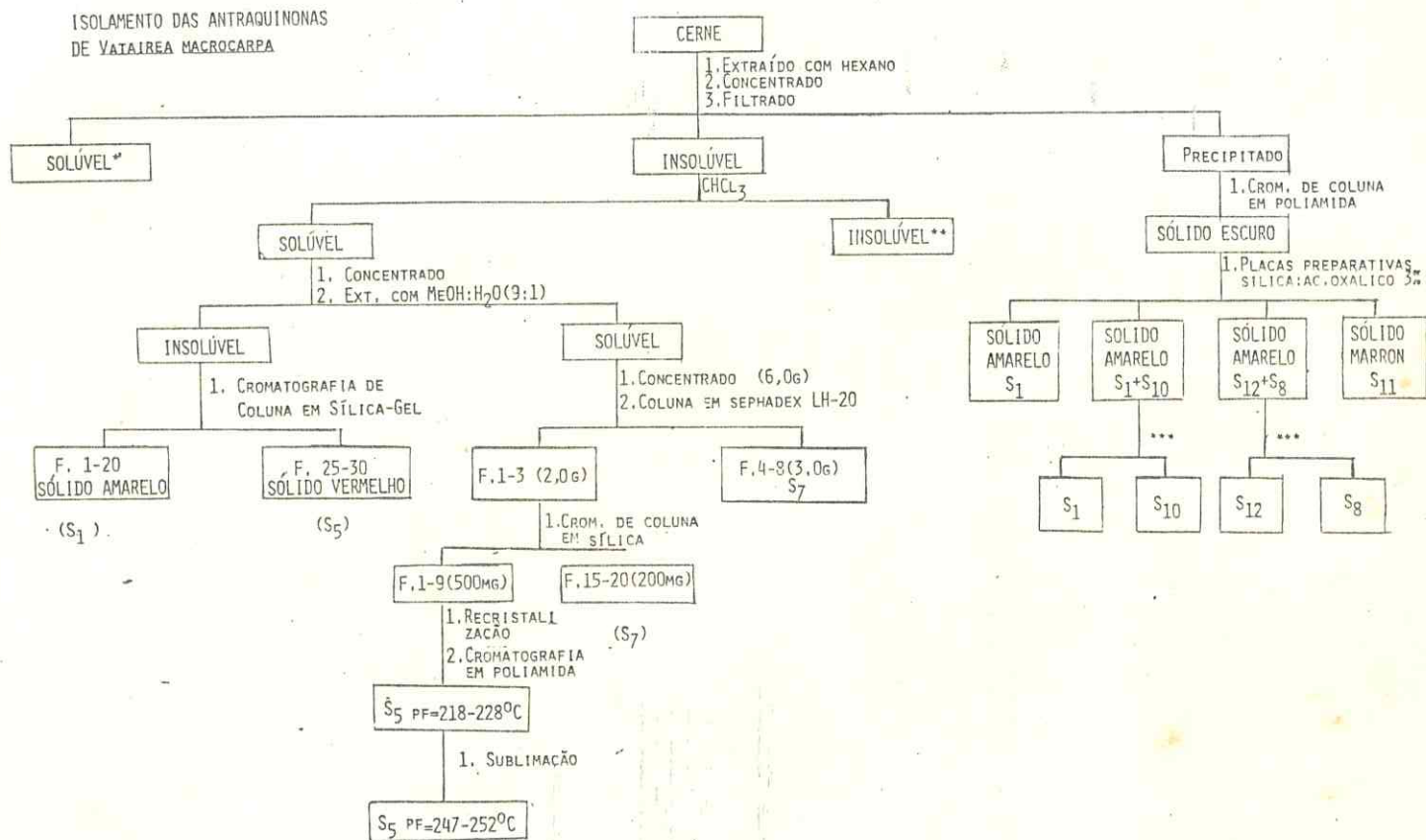
Reação de metilação⁽⁵⁾

Amostras de 100-200mg das substâncias a serem metiladas, foram tratadas com diazometano durante 8 dias em recipiente fechado, adicionando-se novas porções do reagente a cada 48 horas.

Reação de redução⁽⁶⁾

Cerca de 1,5g de 1,8-dihidroxi-3-metil antraquinona foram misturadas com 4,2g de estanho granulado e 70ml de ácido acético glacial. A mistura é levada a ebulição sob refluxo até que a antraquinona esteja completamente dissolvida. A solução fervente adicionou-se cinco porções de 2ml cada de ácido clorídrico concentrado durante 45 minutos. Depois da última adição a solução foi mantida em aquecimento por mais 25 minutos. A solução quente foi filtrada obtendo-se após cristalização 906mg do produto.

FLUXOGRAMA 1

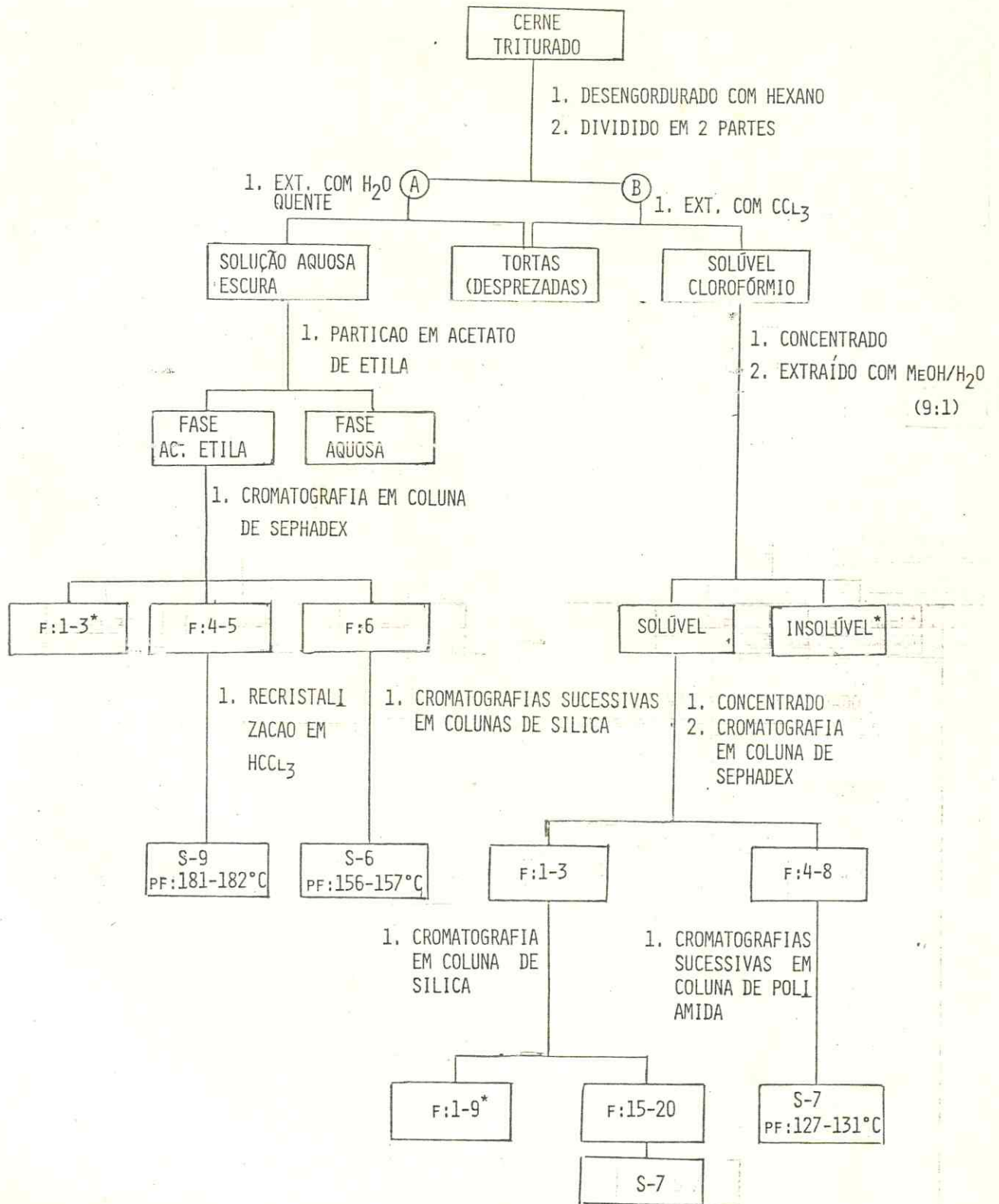


*MISTURA DE TRITERPENOS

**MISTURA DE S₁ E CONSTITUINTES GLICOSÍDICOS

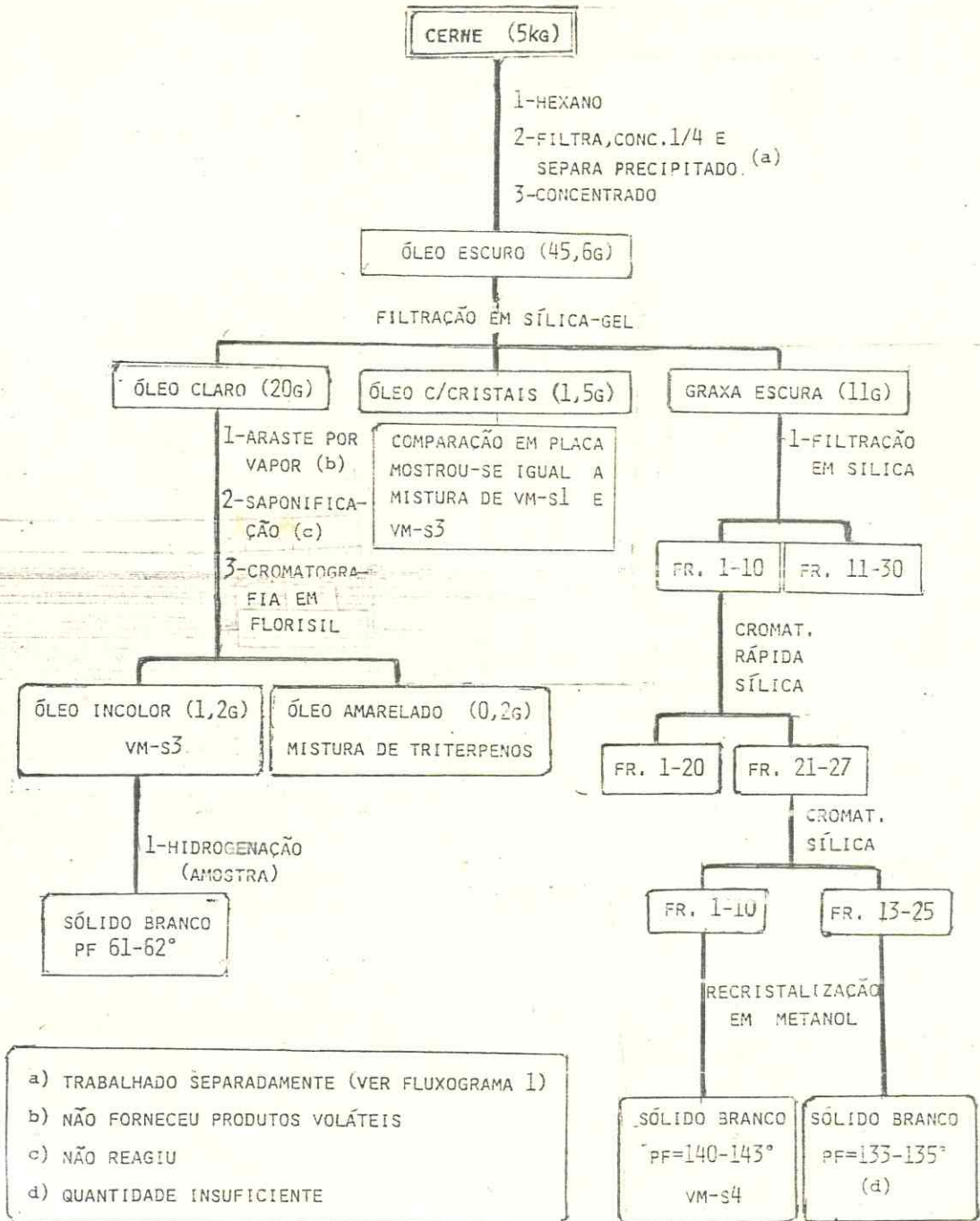
*** PLACAS PREPARATIVAS SÍLICA+ AC.OXÁLICO 3%

FLUXOGRAMA 2. Isolamento dos glicosídeos.



*CONSTITUINTES ANTRAQUINÔNICOS

FLUXOGRAMA 3. Isolamento dos triterpenos.



Referências bibliográficas

1. BREW, E.J. C. e THOMPSON, R.H. *J. Chem. Soc (C)* 2004, 1971.
2. ROBINSON, T. *The Org. Const. of Higher Plants*. 2nd. Ed. 111, 1967.
3. SAWARDEKER, J.S.; SLONEKER, J.M. e JEANES, A. *Anal. Chem.* 37, 1602-4, 1965.
4. ABREU MATOS, F.J. *Introdução a Títoquímica Experimental*, no prelo.
5. VOGEL, A.I. *Química Orgânica*, vol.3 1023, 1979.
6. NAYLOR, G. *J. Am. Chem. Soc.* 53, 4114, 1931.

6. DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DE EXTRATIVOS DE *Vatica macrocarpa*.

Em busca da justificativa para a durabilidade da medeira de *V. macrocarpa* foram realizado ensaios de avaliação de uma possível atividade antimicrobiana nos extratos aquosos, hidroetanólico e acetônico, todas na concentração de 10%.

O extrato acetônico mostrou-se ativo contra as bactérias *Klebsiella sp.* e *Staphylococcus aureus* porém inativo contra os fungos *Aspergillus niger* e *Saccharomyces cerevisiae* (Tabela 13).

Tabela 13 - Concentração dos extratos para testes de antibiose.

| Extratos | Concentração de sólidos solúveis (mg/ml) | Concentração (a) dos extratos % |
|----------------|--|---------------------------------|
| Aquoso | 4,1 | 2,7 |
| Acetônico | 6,1 | 4,1 |
| Hidroalcoólico | 10,7 | 7,2 |

(a) calculado sobre peso da matéria seca.

Tabela 14 - Resultados dos testes de atividade antimicrobiana da *Vatairea macrocarpa*.

| Microorganismos | Extratos | | |
|---|----------|-----------|----------------|
| | aquoso | acetônico | hidroalcoólico |
| <i>Yersinia enterocolitica</i> halo (at. rel.) | 0(0) | 0(0) | 0(0) |
| <i>Klebsiella sp.</i> halo (at. rel.) | 0(0) | 18(2,1) | 0(0) |
| <i>Staphylococcus aureus</i> halo (at. rel.) | 0(0) | 20(2,3) | 15(1,0) |
| <i>Clostridium perfringens</i> halo (at. rel.) | 0(0) | 0(0) | 0(0) |
| <i>Escherichia coli</i> halo (at. rel.) | 0(0) | 0(0) | 0(0) |

7. CONCLUSÕES

As propriedades mais evidentes da madeira de *Vatairea macrocarpa* Ducke, isto é, seu intenso sabor amargo e atividade diarreica por absorção de sua serragem mais fina puderam ser justificadas neste trabalho. O sabor amargo é conferido à madeira e aos extratos pela mistura de glicosídeos que separados apresentam-se como um pó amarelo brilhante. Esta mistura é constituída pelos glicosídeos codificados VM-S6, VM-S7, VM-S9 e VM-S11.

Para as substâncias isoladas e identificadas que não tinham correspondência na literatura consultada teria sido necessário a realização de várias reações de síntese com objetivo de confirmar as estruturas propostas.

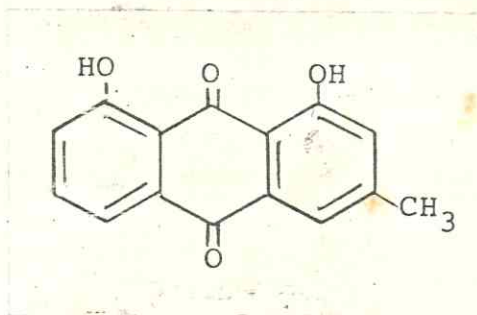
O levantamento bibliográfico que deu origem a parte do capítulo 3, foi dirigido especialmente na pesquisa das antraquinonas livres.

Vatairea macrocarpa pode ser utilizada como fonte natural de crisofanol, 1,8-dihidroxi-3-metil antraquinona, devido a grande quantidade desta substância obtida do lenho da planta.

CONSTANTES FÍSICAS DOS CONSTITUINTES E DERIVADOS DE
Vatairea macrocarpa.

CONSTANTES FÍSICAS DOS CONSTITUINTES E DERIVADOS DE *Vataírea macrocarpa*

VM-S1: 1,8-dihidroxi-3-metil antraquinona (crisofanol)



Cristais alaranjados, em forma de agulhas, $pf = 192,4-4^{\circ}C(EtOH)$, lit. $196^{\circ}C$, solúvel em clorofórmio, benzeno, pouco solúvel em hexano e etanol. $R_f = 0,24^a$.

IV^{KBr} (cm^{-1}): 2980, 2960, 1720, 1680, 1620, 1600, 1490, 1450, 1370, 1270, 1205, 740.

U.V. λ_{max}^{EtOH} nm ($\log \epsilon$): 225(3,7), 259(3,5), 275(3,5), 286(3,5), 423(3,4).

RMN¹H($CDCl_3, \delta$) 60MHz: 12,00 (s, Ar-OH, C-8), 11,90 (s, Ar-OH, C-1), 7,65 (d, H-5), 7,50(d, H-4), 7,21 (m, H-6), 7,18 (d, H-7), 6,95 (d, H-2), 2,35(s, Ar-CH₃).

*a: eluente = benzeno + éter de petróleo (1:3)

b: eluente = benzeno + éter de petróleo (1:1)

VM-S1 acetato: 1,8-diacetoxi-3-metil-antraquinona

Agulhas amarelas, pf = 210°C (EtOH), lit = 205-7°C.

I.V. $\text{KBr}(\text{cm}^{-1})$: 2920, 1730, 1640, 1580, 1560, 1420, 1180,

$\text{RMN}^1\text{H}(\text{CDCl}_3, \delta)$ 60MHz: 7,12-8,28(5H, Ar-H), 2,50(3H, Ar- CH_3), 2,42
(6H, -CO- CH_3).

VM-S1 reduzido: 1,8-dihidroxi-3-metil-9-antrona

I.V. $\text{KBr}(\text{cm}^{-1})$: 2940, 1620, 1590, 1570, 1460, 1440, 1260, 1200.

$\text{RMN}^1\text{H}(\text{CDCl}_3, \delta)$ 60MHz: 12,35(s, Ar-OH), 12,20(s, Ar-OH), 7,25-6,60
(5H, Ar-H), 4,20(s, (Ar) $_2$ - CH_2), 2,30 (s, Ar-
 CH_3).

VM-S1 metilado: 1-metoxi-3-metil-8-hidroxi-antraquinona

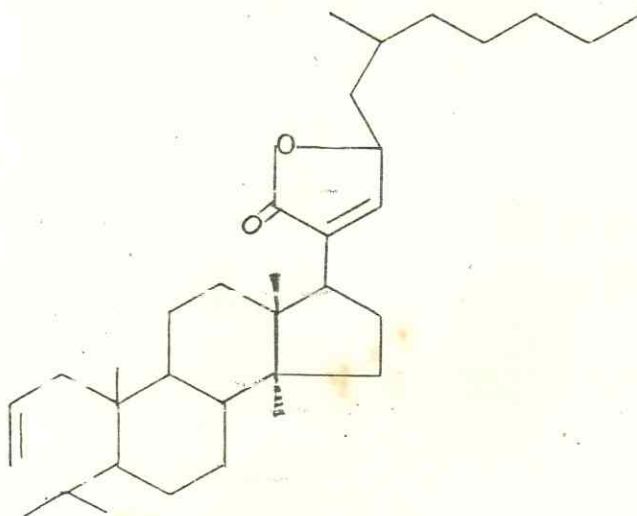
1-hidroxi-3-metil-8-metoxi-antraquinona

Cristais alaranjados, pf = 176-8°C, lit: 176-8°C

I.V. $\text{KBr}(\text{cm}^{-1})$: 2910, 1660, 1620, 1560, 1470, 1450, 1250, 1220,
1030

$\text{RMN}^1\text{H}(\text{CDCl}_3, \delta)$ 60MHz: 13,00 (s, Ar-OH), 12,80 (s, Ar-OH), 7,80-
7,00 (Ar-H), 4,30 (s, OCH_3), 2,50 (s, Ar-
 CH_3 do 8-metoxi), 2,45 (s, Ar- CH_3 do 1-me
toxi).

VM-S3



Óleo viscoso, incolor e inodoro. Solúvel em clorofórmio, pouco solúvel em acetona.

I.V. filme (cm^{-1}): 3040, 2950, 2840, 1720, 1640, 1460, 1380, 1240, 1180, 990, 890.

U.V. EtOH : 220 ($\log \epsilon = 4,2$)
 λ_{max}

RMN^1H (CDCl_3 , δ) 60MHz: 5,20 (t, $J=3\text{Hz}$); 4,58 (dg, $J=2\text{Hz}$), 2,2-0,80 (s)

RMN^{13}C (CDCl_3 , δ) 20MHz: 173,47; 156,51; 129,93; 129,71; 106,19; 78,68; 52,30; 48,95; 45,44; 43,51; 41,63; 36,16; 35,41; 34,89; 33,88; 32,98; 31,95; 31,40; 31,03; 29,81; 29,72; 29,37; 29,51;

29,35; 29,18; 28,12; 27,25; 27,19; 27,10;
25,16; 25,10; 23,69; 22,68; 22,01; 21,90;
19,16; 18,39; 17,75; 14,40; 14,07.

VM-S3 hidrogenado

Sólido branco, pf = 61-2°C, solúvel em clorofórmio.

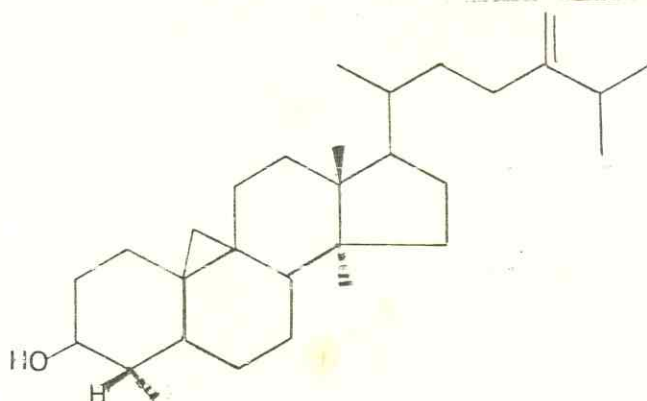
I.v. $\text{KBr} (\text{cm}^{-1})$: 2920, 2850, 1720, 1470, 1380, 1180.

$\text{RMN}^1\text{H} (\text{CDCl}_3, \delta)$ 60MHz: 1,7-0,8 (s, CH_2, CH_3)

$\text{RMN}^{13}\text{C} (\text{CDCl}_3,)$ 20MHz : 173,47; 78,48; 52,43; 49,05; 46,91; 45,48;
43,59; 41,71; 39,11; 36,38; 35,47; 34,89;
34,17; 33,00; 32,55; 32,03; 31,70; 31,12;
30,86; 30,66; 29,43; 29,30; 28,19; 27,15;
26,96; 25,27; 24,75; 23,84; 22,74; 20,27;
19,23; 18,58; 18,45; 17,80; 15,59; 15,33;
14,42; 14,09.

EM m/e(%): 95(96), 109(76), 135(69), 175(69), 189(61), 203(50),
241(25), 283(40), 302(30), 355(31), 381(25),
396(53), 410(53), 424(23).

VM-S4 Cicloeucalenol



Agulhas brancas, pf: 140-3°C, lit. (138) cristalizado em metanol, solúvel em clorofórmio.

I.V. KBr (cm^{-1}): 3350, 3040, 2980, 2960, 2940, 1640, 1380, 1050, 1020.

RMN^1H (CDCl_3 , δ) 60MHz: 4,64 (sg, $\text{C}=\text{CH}_2$), 1,14-0,83 (s, CH_2 , CH_3), 0,41 (d, $J=4\text{Hz}$), 0,17 (d, $J=4\text{Hz}$).

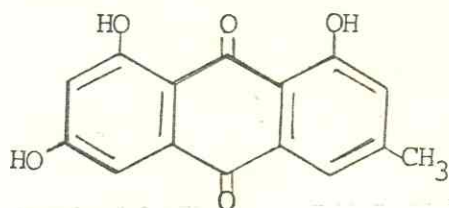
VM-S4 Cicloeucalenol acetato

Cristais brancos, pf = 109-10°C, lit. 110-1°C.

I.V. KBr (cm^{-1}): 2950, 2010, 1705, 1630, 1440, 1380, 1210, 890.

RMN^1H (CDCl_3 , δ) 60MHz: 4,65 (sg, $\text{C}=\text{CH}_2$), 2,05 (s, CO_2CH_3), 1,10-0,81 (s, CH_2 , CH_3), 0,42 (d, $J=4\text{Hz}$), 0,15 (d, $J=4\text{Hz}$).

VM-S5:1,6,8-trihidroxi-3-metilantraquinona (emodina)



Cristais alaranjados, em forma de agulhas. Pf = 247-52°C, lit. = 255°C, solúvel em acetona e metanol, insolúvel em clorofórmio e benzeno. Rf= 0,01^b.

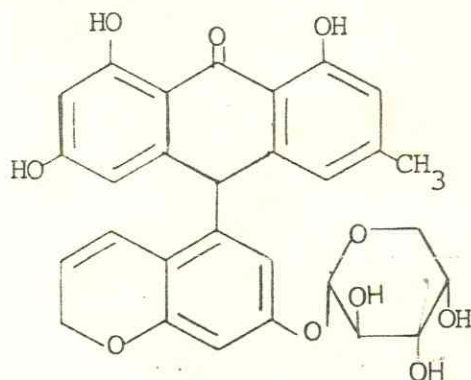
I.V. ^{KBr}(cm⁻¹): 3370, 2960, 2920, 1700, 1670, 1620, 1560, 1470, 1380, 1335, 1260, 1220, 1165, 1100, 904, 880, 760.

U.V. ^{EtOH}
λ_{max} (nm): 217(5,08), 253(4,80), 274(3,80), 290(4,70), 449(4,4).

RMN¹H (CD₃)₂CO, δ)60MHz: 12,40(s,Ar-OH), 12,20(s,Ar-OH), 7,40(d,J = 2Hz, Ar-H), 7,10(d, J= 3Hz,Ar-H), 6,90(d, J=2Hz, Ar-H), 6,90(d,J =2Hz,Ar-H), 6,50(d, J=3Hz,Ar-H), 2,36(s,Ar-CH₃).

EM. m/e(%): M: 270(100), 254(6,5), 242(9), 241(12,5), 214(4), 213(9), 140(9).

VM-S6



Sólido amarelo, pf= 181-182,4°C, recristalizado em clorofórmio na forma de esferocristais, solúvel em acetona.

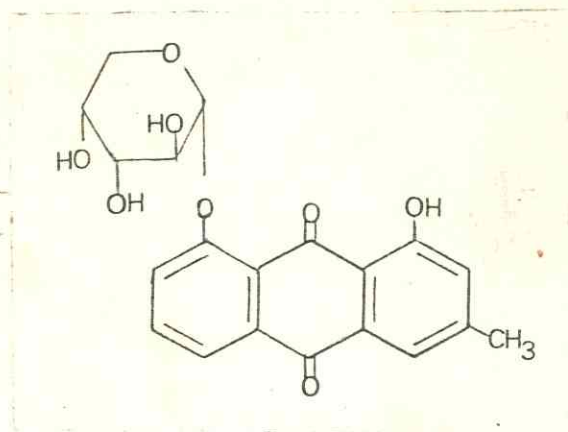
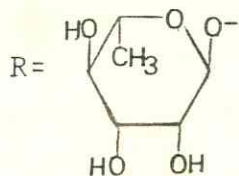
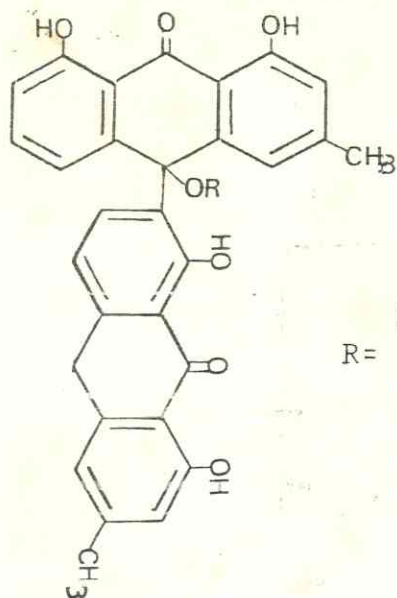
I.V. KBr (cm^{-1}): 3400, 2960, 2930, 1620, 1600, 1570, 1480, 1280, 1080.

RMN^1H (CD_3) $_2$ CO, δ) 60MHz: 11,30(s,Ar-OH), 11,50(s,Ar-OH).

RMN^{13}C (CD_3) $_2$ CO, δ) 20MHz: 194,84; 162,69; 162,49; 162,36; 148,53; 147,75; 146,19; 142,35; 136,57; 135,85; 122,08; 120,98; 120,59, 119,48; 118,31; 118,05; 116,82; 116,62; 116,36; 116,10; 115,91; 85,76; 80,63; 79,39; 71,66; 71,21; 62,95; 44,96; 22,15.

E.M. m/e(%): 240(100%), 256(41), 165(57).

VM-S7 e VM-S11



VM-S7

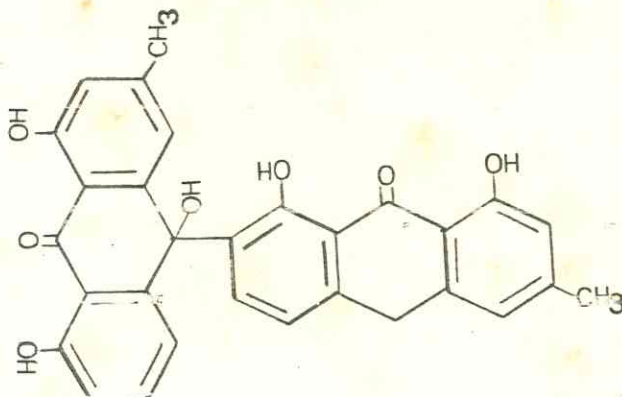
VM-S11

Sólido alaranjado, pf= 127-31°C, solúvel em acetona, metanol, insolúvel em clorofórmio.

I.V. $\text{KBr}(\text{cm}^{-1})$: 3400, 2960, 2920, 1620, 1600, 1570, 1480, 1380, 1080.

$\text{RMN}^1\text{H}(\text{CD}_3)_2\text{CO}, \delta) 60\text{MHz}$: 11,70(s, Ar-OH), 11,60 (s, Ar-OH), 6,30-7,58 (s, d, Ar-H), 2,90-4,60(-HCO, -H₂CO), 2,30 (s, Ar-CH₃).

VM-S8: 1,1',8,8',10-pentahidroxi-3,3'-dimetil-10,7'-biantraceno
(10'H,10'M) 9,9'-diona



Sólido amarelo, $pf = 196^{\circ}C$, $lit. = 190-5^{\circ}C$, pouco solúvel em clorofórmio e benzeno, insolúvel em acetona e metanol.

U.V. EtOH nm (log E) = 226(1,9), 264(0,364), 271(0,705), 350(0,664)
 λ_{max} 365(0,805).

I.V. KBr (cm^{-1}): 3410, 3005, 2960, 1630, 1610, 1590, 1480, 1450,
1370, 1280, 1230, 920, 780.

^{1}H RMN ($CDCl_3$, δ) 60MHz: 11,7(s,Ar-OH), 11,6(s,Ar-OH), 11,5(s,Ar-OH),
11,4(s,Ar-OH), 7,35(s,Ar-H), 7,21(s,Ar-H),
6,80(t,Ar-H), 6,62(s,Ar-H), 6,60(s,Ar-H),
6,55(sg,Ar-H), 6,25(s,Ar-H), 6,05(sg,Ar-H),
5,6(sg(Ar)₂-COH), 4,3(s,(Ar)₂C-H), 2,3(s,Ar-
CH₃), 2,2(s,Ar-CH₃).

E.M. m/e(%): 478(M-16,16,4), 255(7,3), 240(100), 165(98).

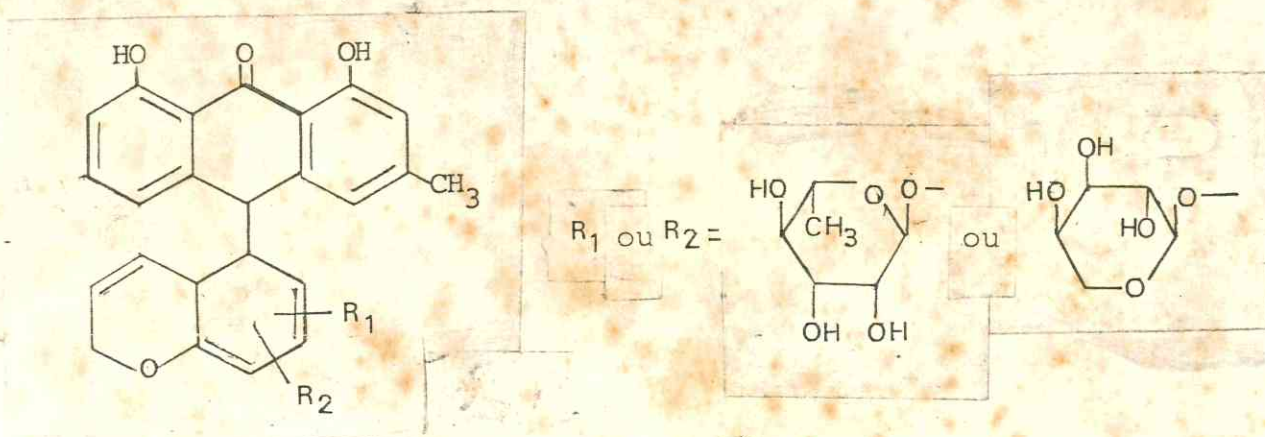
VM-S8 acetato: 1,1',8,8'-tetracetoxi-10-hidroxi-3,3'-dimetil-10,7'-biantraceno(10'H, 10'H) 9,9'-diona.

Sólido amarelo, pf= 157-9°C, lit. = 150-6°C.

I.V. $\text{KBr}(\text{cm}^{-1})$: 3000, 2950, 2920, 1750, 1740, 1650, 1600, 1550, 1350, 1200, 880.

$\text{RMN}^1\text{H}(\text{CDCl}_3, \delta)$ 60MHz: 7,3-6,3(sg, Ar-H), 4,15(s, $(\text{Ar})_2\text{CH}$), 2,4 (s, Ar- CH_3), 2,36(s, Ar- CH_3), 2,26; 2,20 e 2,12(s, $-\text{COOCH}_3$).

VM-S9



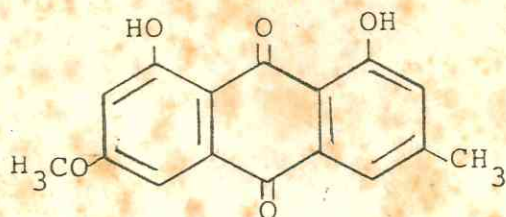
Cristais amarelos, $pf = 156-79^\circ C$, solúvel em acetona, metanol e água, insolúvel em clorofórmio e benzeno.

I.V. $KBr (cm^{-1})$: 3400, 2960, 2920, 1610, 1600, 1570, 1480, 1080, 1050, 840, 760.

$RMN^1H (CD_3)_2CO, \delta) 60MHz$: 11,96 - 11,70 (s, Ar-OH) 6,80 - 7,70 (Ar-H), 3,20-4,73 (O-H, C-OH), 2,48 (s, Ar- CH_3), 1,2 (s, - CH_3).

$RMN^{13}C (CD_3)_2CO, \delta) 20MHz$: 194,91; 162,69; 162,46; 148,60; 147,71; 146,65; 146,44; 142,50; 142,40; 136,76; 135,82; 122,29; 121,12; 120,59; 119,57; 118,76; 118,46; 116,89; 116,51; 116,40; 101,91; 85,65; 80,01; 79,67; 73,74; 72,51; 71,69; 71,41; 69,06; 68,53; 68,35; 45,32; 45,17; 31,82; 22,26; 18,12.

VM-S10: 1,8-dihidroxi-3-metil-6-metoxiantraquinona



Cristais amarelos, pf= 207°C, lit. = 207°C. Solúvel em clorofórmio e benzeno.

Rf= 0,14^a, Rf= 0,68^b.

I.V. ^{KBr}(cm⁻¹): 2975, 2960, 1720, 1670, 1620, 1580, 1470, 1380, 1320, 1260, 1230, 1160, 1002, 940, 830, 760, 705.

U.V. ^{EtOH} nm (log E): 225(3,81), 251(3,49), 286(3,47), 435(3,3).
λ_{max}

RMN¹H (CDCl₃, δ) 60MHz: 12,40(s,Ar-OH), 12,00(s,Ar-OH), 7,50(d, Ar-H, J=2Hz), 7,30(d,Ar-H, J=3Hz), 7,00 (d,Ar-H,J=2Hz), 6,55(d,Ar-H, J=3Hz), 3,80(s,Ar-OCH₃) 2,40 (s,Ar-CH₃).

E.M. m/e (%): M = 284(92), 128(100), 254(73), 242(70).