

NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA CÂY XÁO LEO - *PARAMIGNYA SCANDENS*

Nguyễn Thị Diệu Thuần¹, Nguyễn Hữu Toàn Phan^{1*}, Nông Văn Duy¹, Ninh Thị Ngọc²,
Nguyễn Văn Thanh², Nguyễn Xuân Cường², Nguyễn Hoài Nam², Phan Văn Kiệt², Châu Văn Minh²

¹Viện Nghiên cứu Khoa học Tây Nguyên, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,

²Viện Hóa sinh Biển, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 10-2014; Chấp nhận đăng 30-01-2015

Abstract

Phytochemical investigation of the methanol extract of *Paramignya scandens* led to isolation of seven compounds including: a limonoid methyl isolimonate (**1**); a flavonone diglycoside atripliside B (**2**); a phenyl derivative *trans*-*N*-*p*-coumaroyl tyramine (**3**); two megastigmane glycosides gusanlungionoside C (**4**) and (6*R*,9*S*)-roseoside (**5**); a lignan glycoside syringaresinol di-*O*- β -D-glucopyranoside (**6**); and a nucleoside adenosine (**7**). Their structures were elucidated by 1D and 2D NMR experiments. This is the first report of these compounds from *P. scandens*.

Keywords. *Paramignya scandens*, Rutaceae, limonoid, flavonone diglycoside, megastigmane, lignin.

1. MỞ ĐẦU

Xáo leo - *Paramignya scandens* (Griff.) Craib, là cây dây leo nhỏ hoặc trườn thuộc chi *Paramignya* Wight, họ Rutaceae. Ở nước ta, loài này thường thấy ở Nghệ An, Quảng Trị, Lâm Đồng và Đồng Nai [1, 2]. Đến nay, chưa có nhiều công trình nghiên cứu về thành phần hóa học và hoạt tính sinh học của các loài thuộc chi *Paramignya* được công bố. Một vài công trình đã công bố cho thấy các loài *Paramignya* có chứa các hợp chất tritecpen dạng khung tirucallan [3-5], coumarin [6, 7] và flavonoid [4, 5]. Trong công trình này, chúng tôi công bố quá trình phân lập và xác định cấu trúc của bảy hợp chất phân lập được từ cây Xáo leo - *P. scandens* là: methyl isolimonate (**1**), atripliside B (**2**), *trans*-*N*-*p*-coumaroyl tyramine (**3**), gusanlungionoside C (**4**), (6*R*,9*S*)-roseoside (**5**), syringaresinol di-*O*- β -D-glucopyranoside (**6**), và adenosine (**7**). Đây là lần đầu tiên các hợp chất này được phát hiện từ cây xáo leo.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Phương pháp và thiết bị

Phổ ¹H-NMR (500 MHz) và ¹³C-NMR (125 MHz) được đo trên máy Bruker AM500 FT-NMR, TMS được sử dụng làm chất chuẩn nội. Phổ khối lượng (ESI và APCI-MS) được đo trên máy Agilent 1260 series single quadrupole LC/MS. Sắc ký cột (CC) được tiến hành với chất hấp phụ là silica gel

(Kieselgel 60, 70–230 mesh and 230–400 mesh, Merck) và YMC RP-18 (30–50 μ m, Fuji Silysia Chemical Ltd.). Sắc ký lớp mỏng (TLC) sử dụng bản mỏng tráng sẵn silica gel 60 F₂₅₄ (1.05554.0001, Merck) và RP-18 F_{254S} plates (1.15685.0001, Merck). Vết chất được hiển thị bằng cách phun thuốc thử axit H₂SO₄ 10% và hơi nóng từ từ đến khi hiện màu.

2.2. Mẫu thực vật

Mẫu cây Xáo leo - *Paramignya scandens* (Griff.) Craib, thuộc họ Cam quýt - Rutaceae, được thu thập tại Đà Lạt, Lâm Đồng trong tháng 5 năm 2013. Tên khoa học được TS. Nông Văn Duy giám định. Mẫu tiêu bản (số TN3/055) được lưu tại phòng mẫu của Viện Nghiên cứu Khoa học Tây Nguyên.

2.3. Phân lập các chất

Cành và lá khô cây xáo leo - *P. scandens* (1,5 kg) được nghiền nhỏ và chiết 3 lần với MeOH (3 \times 5L) ở nhiệt độ từ 30-45 °C sử dụng thiết bị siêu âm. Dịch chiết thu được được loại bỏ dung môi dưới áp suất giảm thu được 85 g cặn chiết. Cặn này được hòa vào nước cất và chiết phân bố lần lượt với các dung môi *n*-hexan và CH₂Cl₂ thu được các cặn chiết tương ứng: *n*-hexan (PSh, 15,2 g), CH₂Cl₂ (PSc, 37,3 g) và lớp nước (PSw).

Cặn CH₂Cl₂ (PSc, 37,3 g) được phân tách thành 08 phân đoạn (FSc-1 đến FSc-8) bằng sắc ký cột

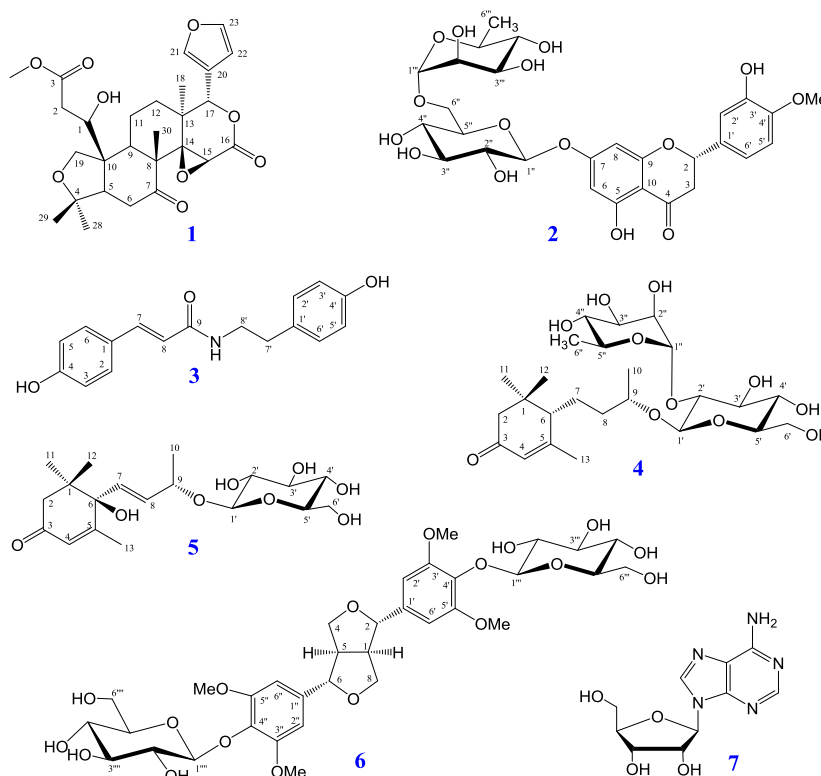
silica gel pha thường, rửa giải gradient $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 100/1–1/1. Hợp chất **1** (9 mg) được tinh chế từ phân đoạn PSc-4 (1,7 g) bằng sắc ký cột silica gel pha đảo rửa giải bằng $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 2/1 kết hợp với sắc ký cột Sephadex LH-20 rửa giải bằng $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 2/1. Lớp nước được tiến hành phân tách thô trên sắc ký cột sử dụng pha tĩnh là Diaion HP-20 và rửa giải lần lượt với $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 0/10, 2,5/10, 5/10, 7,5/10 và 10/0 thu được bốn phân đoạn ký hiệu PSw-1 đến PSw-4 sau khi loại bỏ phần rửa giải bằng H_2O 100%. Phân đoạn PSw-1 (9 g) tiếp tục được phân tách thành 5 phân đoạn nhỏ, PSw-1A đến PSw-1E bằng sắc ký cột silica gel pha thường rửa giải gradient cloroform/MeOH 20/1–1/1. Phân đoạn PSw-1C (1,3 g) được phân tách tiếp bằng sắc ký cột sử dụng pha tĩnh là Sephadex LH-20 rửa giải bằng $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 1/1 thu được 4 phân đoạn nhỏ hơn ký hiệu PSw-1C1 đến PSw-1C4. Tinh chế phân đoạn PSw-1C2 (700 mg) bằng sắc ký cột silica gel pha thường rửa giải bằng cloroform/MeOH 10/1 kết hợp với sắc ký cột silica gel pha đảo rửa giải bằng $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 1/2 thu được các hợp chất **5** (5 mg) và **7** (7 mg). Phân đoạn PSw-2 (22 g) tiếp tục được phân tách thành 8 phân đoạn nhỏ, PSw-2A đến PSw-2H bằng sắc ký cột silica gel pha thường rửa giải gradient diclometan/MeOH 20/1–1/1. Hợp chất **3** (3 mg) được tinh chế từ phân đoạn PSw-2B (1 g) bằng sắc ký cột silica gel pha đảo rửa giải bằng $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 1/2 kết hợp với sắc ký cột silica gel pha

thường rửa giải bằng diclometan/MeOH 15/1. Tinh chế phân đoạn PSw-2D (1,8 g) bằng sắc ký cột silica gel pha thường rửa giải bằng diclometan/MeOH 7/1 kết hợp với sắc ký cột silica gel pha đảo rửa giải bằng $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 1/3 thu được các hợp chất **2** (6 mg), **4** (2 mg) và **6** (3 mg).

Methyl isolimonate (**1**): Chất bột màu trắng; $[\alpha]_D^{25} -35^\circ$ (*c*, 0,1 MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) và $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) xem bảng 1; APCI-MS: m/z 503 $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_9$, $M = 502$).

Atripleside B (**2**): Chất bột màu vàng nhạt, $[\alpha]_D^{25} -45^\circ$ (*c*, 0,15 MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) và $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) xem bảng 1; APCI-MS: m/z 609 $[\text{M}-\text{H}]^-$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_{15}$, $M = 610$).

Trans-N-p-coumaroyl tyramine (**3**): Chất bột màu trắng; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ_{H} 7,41 (2H, dd, $J = 2,0, 8,5$ Hz, H-2 và 6), 6,80 (2H, dd, $J = 2,0, 8,5$ Hz, H-3 và 5), 7,46 (1H, dd, $J = 1,5, 15,5$ Hz, H-7), 6,40 (1H, dd, $J = 1,5, 15,5$ Hz, H-8), 7,07 (2H, dd, $J = 2,0, 8,5$ Hz, H-2' và H-6'), 6,74 (2H, dd, $J = 2,0, 8,5$ Hz, H-3' và H-5'), 2,77 (2H, br d, $J = 7,5$ Hz, H-7'), 3,48 (2H, dt, $J = 1,5, 7,5$ Hz, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ_{C} 127,73 (C-1), 130,57 (C-2 và C-6), 116,72 (C-3 và C-5), 160,49 (C-4), 141,79 (C-7), 118,42 (C-8), 169,26 (C-9), 131,34 (C-1'), 130,74 (C-2' và C-6'), 116,17 (C-3' và C-5'), 156,89 (C-4'), 35,80 (C-7') và 42,55 (C-8'); ESI-MS: m/z 282 $[\text{M}-\text{H}]^-$ ($\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$, $M = 283$).



Hình 1: Cấu trúc hóa học của các hợp chất 1-7

Bảng 1: Số liệu phổ $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) và $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz) của **1**, **2** và các chất tham khảo

C	$^a\delta_{\text{C}}$	$^b\delta_{\text{C}}$	1^{c}		C	$^d\delta_{\text{C}}$	2^{e}	
			δ_{C}	δ_{H} dạng pic ($J = \text{Hz}$)			δ_{C}	δ_{H} dạng pic ($J = \text{Hz}$)
1	74,7	74,9	75,00	4,19 d (10,5)	2	79,8	78,41	5,49 dd (2,5, 12,0)
2	36,9	37,2	36,99	2,50 m/2,64 m	3	43,1	42,07	2,78 dd (2,5, 17,0) 3,27 dd (12,0, 17,0)
3	173,6	173,4	173,64	-	4	197,0	197,05	-
4	83,8	83,7	83,80	-	5	163,4	162,53	-
5		48,4	48,66	2,20 d (5,0)	6	96,4	95,61	6,11 d (2,0)
6	39,5	39,5	39,57	2,45 m/2,60 m	7	166,4	165,18	-
7	211,8	211,8	211,76	-	8	97,7	96,43	6,13 d (2,0)
8	48,3	52,4	48,66	-	9	164,4	163,07	-
9	35,6	35,8	35,67	3,00 m	10	104,3	103,37	-
10		48,7	52,31	-	1'	132,1	130,93	-
11	18,5	18,6	18,57	1,70 m/2,18 m	2'	115,3	114,17	6,93 br s
12	27,8	28,0	27,87	1,52 m/1,75 m	3'	148,4	146,49	-
13	39,3	39,2	39,31	-	4'	149,1	148,02	-
14	69,5	69,0	69,01	-	5'	112,3	112,10	6,94 d (8,5)
15	55,4	55,3	55,38	3,94 s	6'	118,1	118,02	6,90 br d (8,5)
16	167,5	167,4	167,45	-	OMe	55,8	55,74	3,77 s
17	78,1	78,1	78,14	5,60 s	1''	101,5	99,51	4,96 d (7,5)
18	19,6	19,5	19,60	1,20 s	2''	74,5	73,03	3,23 ^f
19	68,7	68,7	68,73	3,75/4,02 d (6,0)	3''	78,4	75,56	3,54 t (8,5)
20	120,3	120,3	120,34	-	4''	71,2	69,65	3,24 ^f
21	141,1	141,1	141,16	7,42 br s	5''	77,5	76,30	3,27 ^f
22	109,8	109,7	109,79	6,33 d (1,0)	6''	67,4	66,06	3,43/3,80 ^f
23	143,1	143,0	143,07	7,40 t (1,0)	1'''	102,4	100,63	4,52 s
28	24,2	24,2	24,23	1,13 s	2'''	72,1	70,31	3,63 br s
29	28,9	28,9	28,92	1,26 s	3'''	72,7	70,74	3,43 ^f
30	16,9	16,8	16,86	1,42 s	4'''	74,0	72,12	3,15 ^f
OMe	52,3	52,1	52,25	3,75 s	5'''	69,8	68,36	3,40 ^f
					6'''	18,6	17,85	1,08 d (6,0)

$^a\delta_{\text{C}}$ của methyl guenenoat [8], $^b\delta_{\text{C}}$ của methyl isolimonat [9], $^{\text{c}}$ đo trong CDCl_3 , $^d\delta_{\text{C}}$ của atripliside B [10], $^{\text{e}}$ đo trong $\text{DMSO}-d_6$, $^{\text{f}}$ tín hiệu bị chồng lấp.

Gusanlungionoside C (**4**): Chất bột màu trắng; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -9,0^\circ$ (c , 0,15 MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) và $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD), xem bảng 2; APCI-MS: m/z 519 $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_{11}$, $M = 518$).

(6*R*,9*S*)-roseoside (**5**): Chất bột màu trắng; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +65^\circ$ (c , 0,15 MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) và $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) xem bảng 2; ESI-MS: m/z 409 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_8$, $M = 386$).

Syringaresinol di-*O*- β -D-glucopyranoside (**6**): Chất bột màu trắng; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ_{H} : 3,09 (2H, m, H-1 và H-5), 4,67 (2H, d, $J = 3,5$ Hz, H-2 và H-6), 3,83 (2H, dd, $J = 3,0, 9,0$ Hz, H_a -4 và H_a -8), 4,20 (2H, dd, $J = 7,0, 9,0$ Hz, H_b -4 và H_b -8), 6,66 (4H, s, H-2', H-6', H-2'' và H-6''), 3,76

(12H, s, 3',5',3'',5''-OMe), 4,88 (2H, d $J = 7,5$ Hz, H-1''' và H-1'''), 3,20 (4H, H-2''', H-3''', H-2'''' và H-3''''), 3,13 (2H, H-4'''' và H-4'''''), 3,04 (2H, m, H-5'''' và H-5'''''), 3,41 (2H, dd, $J = 4,5, 12,0$ Hz, H-6'''' và H-6''''') và 3,60 (2H, dd, $J = 1,5, 12,0$ Hz, H-6'''' và H-6'''''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ_{C} : 53,58 (C-1 và C-5), 85,03 (C-2 và C-6), 71,32 (C-4 và C-8), 133,72 (C-1' và 1''), 104,22 (C-2', C-6', C-2'' và C-6''), 152,60 (C-3', C-5', C-3'' và C-5''), 137,08 (C-4' và C-4''), 56,41 (3',5',3'',5''-OMe), 102,65 (C-1''' và C-1''''), 74,14 (C-2''' và C-2''''), 76,48 (C-3''' và C-3''''), 69,91 (C-4''' và C-4''''), 77,16 (C-5''' và C-5''''') và 60,89 (C-6''' và C-6'''''); ESI-MS: m/z 765 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{O}_{18}$, $M = 742$).

Adenosine (**7**): Tinh thể hình kim màu trắng, điểm chảy 234-235°C; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H: 8,13 (1H, s, H-2), 8,34 (1H, s, H-8), 5,88 (1H, d, *J* = 6,5 Hz, H-1'), 4,61 (1H, dd, *J* = 4,5, 6,5 Hz, H-2'), 4,14 (1H, dd, *J* = 4,5, 7,5 Hz, H-3') 3,96 (1H, dd, *J* = 3,0, 7,5 Hz, H-4'), 3,55 (1H, m, H_a-5'), 3,67 (1H, m, H_b-5'), 7,31 (2H, s, NH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ_C: 152,34 (C-2), 149,05 (C-4), 119,32 (C-5), 156,12 (C-6), 139,85 (C-8), 87,90 (C-1'), 73,44 (C-2'), 70,60 (C-3'), 85,85 (C-4') và 61,64 (C-5'); ESI-MS: *m/z* 290 [M+Na]⁺ (C₁₀H₁₃N₅O₄, M = 267).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

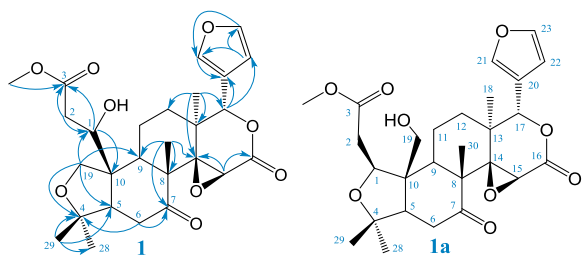
Hợp chất **1** được phân lập dưới dạng bột màu trắng. Phổ ¹H và ¹³C-NMR của nó đặc trưng cho một hợp chất nortritepen dạng khung limonoid, một lớp chất chính đã được phân lập từ nhiều loài thực vật thuộc họ cam - Rutaceae. Trên phổ ¹H-NMR của nó

xuất hiện các tín hiệu đặc trưng của một nhóm metoxi [δ_H 3,75 (3H, s, OMe)] và bốn nhóm methyl gắn với cacbon bậc 4 [δ_H 1,20 (H-18), 1,13 (H-28), 1,26 (H-29) và 1,42 (H-30), tương ứng mỗi tín hiệu 3H, s]. Ngoài ra, ba tín hiệu xuất hiện ở vùng trường thấp tại δ_H 7,41 (1H, br s, H-21), 6,33 (1H, d, *J* = 1,0 Hz, H-22) và 7,40 (1H, t, *J* = 1,0 Hz, H-23) gợi ý cho cấu trúc mạnh bên dạng vòng furan. Dự đoán này được khẳng định bởi sự xuất hiện 04 tín hiệu của một vòng furan tại δ_C 120,34 (s, C-20), 141,16 (d, C-21), 109,79 (d, C-22) và 143,07 (d, C-23) trên phổ ¹³C-NMR của **1**. Ngoài ra, các tín hiệu cacbon của một nhóm metoxi [δ_C 52,25 (OMe)], bốn nhóm methyl [δ_C 19,60 (C-18), 24,23 (C-28), 28,92 (C-29) và 16,86 (C-30)], một nhóm oximetilen [δ_C 68,73 (C-19)], ba nhóm oximetin [δ_C 75,00 (C-1), 55,38 (C-15) và 78,14 (C-17)], hai cacbon bậc 4 mang ôxi [δ_C 83,80 (C-4) và 69,01 (C-14)] và ba nhóm cacbonyl [δ_C 173,64 (C-3), 211,76 (C-7) và 167,45 (C-16)] cũng được xác định trên cơ sở kết hợp với phân tích phổ HSQC.

Bảng 2: Số liệu phổ ¹H-NMR (500 MHz) và ¹³C-NMR (125 MHz) của **4**, **5** và các chất tham khảo

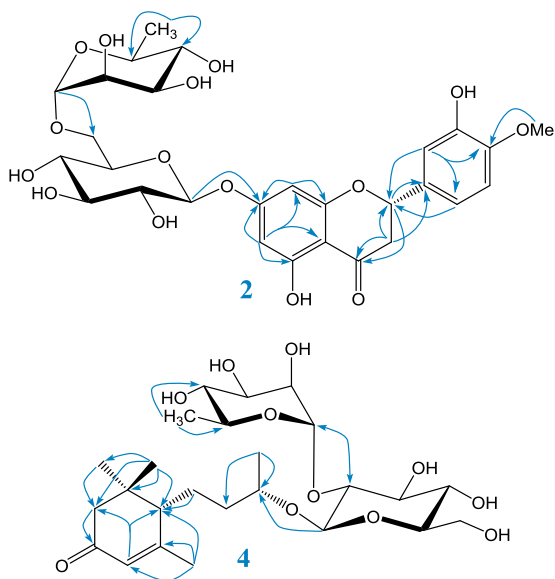
C	^a δ _C	4^b		^c δ _C	5^b	
		δ _C	δ _H dạng pic (<i>J</i> = Hz)		δ _C	δ _H dạng pic (<i>J</i> = Hz)
1	37,6	37,32	-	42,36	42,41	-
2	48,3	48,12	2,00 d (17,0) 2,50 d (17,0)	50,66	50,72	2,61 d (17,0) 2,12 d (17,0)
3	202,6	202,43	-	201,09	201,28	-
4	125,7	125,44	5,82 s	127,20	127,12	5,89 br s
5	170,2	170,00	-	166,90	167,10	-
6	52,7	52,37	2,02 d (5,0)	79,98	80,01	-
7	27,3	26,74	1,54 m/1,99 m	134,12	133,72	5,98 d (15,5)
8	38,3	37,83	1,65 m	133,80	133,70	5,75 dd (7,0, 15,5)
9	75,3	74,95	3,92 m	74,70	74,67	4,55 m
10	20,0	19,17	1,22 d (5,0)	22,22	21,99	1,22 d (6,5)
11	27,8	27,59	1,12 s	23,47	23,48	1,06 br s
12	29,2	29,08	1,03 s	24,84	24,69	1,03 br s
13	25,3	25,00	2,07 d (1,0)	19,39	19,56	1,96 br s
1'	100,5	100,36	4,42 d (8,0)	100,91	101,25	4,30 d (7,5)
2'	78,6	78,29	3,39 ^d	75,00	74,94	3,22 ^d
3'	79,8	79,61	3,49 t (9,0)	78,25	78,34	3,32 ^d
4'	72,2	72,05	3,27 ^d	71,76	71,66	3,29 ^d
5'	77,9	77,80	3,27 ^d	78,12	78,16	3,18 m
6'	63,2	62,93	3,67/3,88 ^d	62,90	62,82	3,65 dd (5,0, 12,0) 3,87 dd (2,0, 12,0)
1''	102,1	101,85	5,25 d (1,5)			
2''	72,5	72,27	3,91 ^d			
3''	72,5	73,32	3,67 ^d			
4''	74,2	73,96	3,40 ^d			
5''	69,8	69,58	4,11 m			
6''	18,3	18,10	1,22 d (5,0)			

^aδ_C của gusanlungionoside C [11], ^bđo trong CD₃OD, ^cδ_C của (6*R*,9*S*)-roseoside [12], ^dtín hiệu bị chồng lấp.



Hình 2: Các tương tác HMBC chính của **1** và cấu trúc hóa học của metyl ugenenoate (**1a**)

Từ các dữ kiện thu được, số liệu phổ ^{13}C -NMR của **1** được so sánh với các số liệu tương ứng đã được công bố của metyl ugenenoate (**1a**) [8] và nhận được sự phù hợp hoàn toàn ở tất cả các vị trí tương ứng (bảng 1). Phân tích chi tiết các tương tác trên phổ HMBC (hình 2) cho phép xác định hai hợp chất **1** và **1a** có cùng cấu trúc của vòng C, D và E. Tuy nhiên, xem xét cấu trúc của metyl ugenenoat (**1a**) cho thấy tín hiệu oximetilen C-19 bị dịch chuyển rất mạnh về phía vùng trường thấp tại δ_{C} 68,73 là dấu hiệu không bình thường cho một nhóm oximetilen tự do. Điều này cho phép dự đoán cấu trúc vòng A của **1** không phải được tạo ra do sự tạo cầu epoxi giữa C-1/C-4 mà giữa C-19/C-4. Tiếp tục so sánh số liệu phổ ^{13}C -NMR của **1** với các số liệu tương ứng của methyl isolimonate [9] thì cũng nhận được sự phù hợp hoàn toàn ở hầu hết các vị trí. Điều này, cùng với tương tác HMBC rất mạnh giữa H-19 (δ_{H} 4,02) và C-4 (δ_{C} 83,80) cho phép khẳng định sự tạo cầu epoxi giữa C-19/C-4. Phân tích chi tiết các tương tác HMBC khác (hình 2) cho phép khẳng định hợp chất **1** chính là methyl isolimonat.



Hình 3: Các tương tác HMBC chính của **2** và **4**

Các phổ ^1H -NMR và ^{13}C -NMR của **2** đặc trưng cho một hợp chất flavonon diglycosit. Số liệu phổ

NMR của chuỗi diglycosit tại δ_{C} 99,51 (C-1''), 73,03 (C-2''), 75,56 (C-3''), 69,65 (C-4''), 76,30 (C-5''), 66,06 (C-6''), 100,63 (C-1'''), 70,31 (C-2'''), 70,74 (C-3'''), 72,12 (C-4'''), 68,36 (C-5''') và 17,85 (C-6''') minh chứng cho sự xuất hiện của chuỗi đường rutinose, một chuỗi đường khá phổ biến trong thiên nhiên. Các tín hiệu của một nhóm oximetin [δ_{C} 78,41 (C-2)/ δ_{H} 5,49 (1H, dd, $J = 2,5, 12,0$ Hz, H-2)], một nhóm metilen [δ_{C} 42,07 (C-3)/ δ_{H} 2,78 (1H, dd, $J = 2,5, 17,0$ Hz, H_a-3) và 3,27 (1H, dd, $J = 12,0, 17,0$ Hz, H_b-3)] và một nhóm keton [δ_{C} 197,05] đặc trưng cho khung flavonon cũng được xác định. Ba tín hiệu proton thuộc vòng thơm có tương tác hệ ABX tại δ_{H} 6,93 (1H, br s, H-2'), 6,94 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-5') và 6,90 (1H, br d, $J = 8,5$ Hz, H-6') gợi ý cho sự có mặt của vòng B của dạng khung quercetin. Các tín hiệu proton lại còn của phần aglycon chứng minh sự có mặt của hai proton thuộc vòng thơm tương tác ở vị trí *meta* với nhau [δ_{H} 6,11 (H-6) và 6,13 (H-8), tương ứng mỗi tín hiệu 1H, d, $J = 2,0$ Hz] và một nhóm metoxi [δ_{H} 3,77 (3H, s, OMe)]. Từ các dữ kiện thu được, số liệu phổ ^{13}C -NMR của **2** được so sánh với các số liệu tương ứng của atripliside B [10] và nhận được sự phù hợp tại tất cả các vị trí tương ứng (bảng 1). Ngoài ra, phân tích chi tiết các tương tác xa nhận được trên phổ HMBC (hình 3) cho phép xác định hợp chất **2** chính là atripliside B.

Tương tự, so sánh số liệu phổ ^{13}C -NMR với các số liệu tương ứng đã được công bố và kết hợp phân tích chi tiết các phổ HSQC và HMBC cho phép xác định các hợp chất còn lại là *trans*-*N*-*p*-coumaroyl tyramine (**3**) [13], gusanlungionoside C (**4**) [11], (6*R*,9*S*)-roseoside (**5**) [12], syringaresinol di-*O*- β -D-glucopyranoside (**6**) [14] và adenosine (**7**) [15]. Đây là lần đầu tiên các hợp chất **1**–**7** được công bố từ cây Xáo leo - *P. scandens*.

Lời cảm ơn. Công trình này được hoàn thành với sự tài trợ kinh phí của Đề tài nghiên cứu khoa học cấp Nhà nước thuộc Chương trình Tây Nguyên 3 (mã số: TN3/T14). Các tác giả cảm ơn thạc sỹ Đặng Vũ Lương (Viện Hóa học) đã giúp đo các phổ NMR.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Hoàng Hộ. *Cây cỏ Việt Nam*. Nxb Trẻ, tập 2, 437-439 (2003).
2. Trần Thị Phương Anh, Nguyễn Tiến Bàn, Lê Kim Biên, Nguyễn Quốc Bình, Hà Thị Duyệt, Nguyễn Văn Dư, Trần Đình Đại, Nguyễn Kim Đào, Nguyễn Thị Đỏ, Nguyễn Hữu Hiến, Nguyễn Tiến Hiệp, Vũ Văn Hợp, Dương Đức Huyền, Trần Công Khánh, Nguyễn Đăng Khôi, Nguyễn Khắc Khôi, Trần Kim Liên, Phan Kế Lộc, Trần Đình Lý, Trần Ngọc Ninh,

- Vũ Xuân Phương, Hà Minh Tâm, Nguyễn Nghĩa Thìn, Đỗ Thị Xuyên, N. N. Arnautov, L. V. Averyanov, A. L. Budantsev, V. I. Dorofeev, M. Mikhailova, V. P. Serov, N. T. Skvortsova. *Danh lục các loài thực vật của Việt Nam*, tập II, Nxb. Nông nghiệp, 979-980 (2003).
3. V. Kumar, N. M. M. Niyaz, D. B. M. Wickramaratne, S. Balasubramaniam. *Tirucallane derivatives from Paramignya monophylla fruits*, *Phytochemistry*, **30(4)**, 1231-1233 (1991).
 4. I. H. Bowen, Y. N. Patel. *Phytochemical analysis of the leaves and stems of Paramignya monophylla Wight (Rutaceae)*, *J. Pharm. Pharmacol.*, **50(S9)**, 232-232 (1998).
 5. C. Wattanapiromsakul, P. G. Waterman. *Flavanone, triterpene and chromene derivatives from the stems of Paramignya griffithii*, *Phytochemistry*, **55(3)**, 269-273 (2000).
 6. V. Kumar, N. M. M. Niyaz, D. B. M. Wickramaratne. *Coumarins from stem bark of Paramignya monophylla*, *Phytochemistry*, **38(3)**, 805-806 (1995).
 7. V. Kumar, N. M. M. Niyaz, S. Saminathan, D. B. M. Wickramaratne. *Coumarins from Paramignya monophylla root bark*, *Phytochemistry*, **49(1)**, 215-218 (1998).
 8. P. K. Cheplogoi, D. A. Mulholland, P. H. Coombes, M. Randrianarivelosia. *An azole, an amide and a limonoid from Vepris uguenensis (Rutaceae)*, *Phytochemistry*, **69(6)**, 1384-1388 (2008).
 9. R. D. Bennett, S. Hasegawa. *Isolimononic acid, a new citrus limonoid*, *Phytochemistry*, **19(11)**, 2417-2419 (1980).
 10. Shagufta Perveen, Abdul Malik, Rasool Bakhsh Tareen, Nighat Afza, Lubna Iqbal. *Atriplicisides A and B, two new glycosides from Perovskia atriplicifolia*, *Z. Naturforsch.*, **62b** 863-867 (2007).
 11. L.-L. Yu, W.-C. Hu, G. Ding, R.-T. Li, J.-H. Wei, Z.-M. Zou, M.-H. Wang. *Gusanlungionosides A-D, potential tyrosinase inhibitors from Arcangelisia gusanlung*, *J. Nat. Prod.*, **74(5)**, 1009-1014 (2011).
 12. Y. Yamano, M. Ito. *Synthesis of optically active vomifoliol and roseoside stereoisomers*, *Chem. Pharm. Bull.*, **53(5)**, 541-546 (2005).
 13. D. Kim, K. Lee. *Inhibitory effect of trans-N-p-coumaroyl tryamine from the twigs of Celtis chinensis on the acetylcholinesterase*, *Arch. Pharm. Res.*, **26(9)**, 735-738 (2003).
 14. B. Vermes, O. Seligmann, H. Wagner. *Synthesis of biologically active tetrahydro-furofuranlignan-(syringin, pinoresinol)- mono- and bis-glucosides*, *Phytochemistry*, **30(9)**, 3087-3089 (1991).
 15. D. L. Domondon, W. He, N. De Kimpe, M. Hofte, J. Poppe. *Beta-adenosine, a bioactive compound in grass chaff stimulating mushroom production*, *Phytochemistry*, **65(2)**, 181-187 (2004).

Liên hệ: **Nguyễn Hữu Toàn Phan**

Viện Nghiên cứu Khoa học Tây Nguyên,

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 116 Xô Viết Nghệ Tĩnh, Phường 7, Đà Lạt, Lâm Đồng

E-mail: nhtphan@gmail.com.