

THÀNH PHẦN HÓA HỌC THÂN CÂY DÂY LỚP BÓP *GYMNOSPORIA STYLOSA* HỌ DÂY GỐI (CELASTRACEAE)

Nguyễn Thị Thu Hà^{1,2}, Trương Bích Ngân¹, Phạm Văn Cường^{1,*}, Đoàn Thị Mai Hương¹,
Nguyễn Văn Hùng¹, Marc Litaudon³, Châu Văn Minh¹

¹Viện Hóa sinh biển, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

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

³Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên, Cộng hòa Pháp

Toà soạn ngày 16-5-2014

Abstract

The genus *Gymnosporia* (Celastraceae) consists of about 300 species in the world. The plants of this genus are rich in triterpenoid, sesquiterpenoid, alkaloid, flavonoid, and phenolic that exhibited a variety of biological and pharmacological activities. The EtOAc extracts of the stems of *Gymnosporia stylosa* showed cytotoxic activity against cancer human cell line KB (94 % inhibition at 1 µg/mL). In this paper, we report the isolation and structural elucidation of 8 compounds abruslactone A (1), β-amyrin (2), canophyllol (3), 28,29-dihydroxyfriedelan-3-one (4), friedelin (5), syringaldehyde (6), syringic acid (7), and 3,4-dihydroxybenzoic acid (8) from the stems of this plant. It is the first time this plant had researched about chemical constituents in Vietnam as well as in the World.

Keywords: Celastraceae, *Gymnosporia stylosa*, triterpenoid.

1. MỞ ĐẦU

Trên thế giới, chi *Gymnosporia* bao gồm khoảng 300 loài [1]. Trong Y học cổ truyền, một số loài *Gymnosporia* được dùng để chữa trị sốt, hen suyễn, thấp khớp, rối loạn tiêu hóa, lao phổi, u nhọt... [2]. Kết quả nghiên cứu về hóa thực vật các loài *Gymnosporia* cho thấy các lớp chất thường gặp là triterpenoid, sesquiterpenoid, alkaloid, flavonoid và các hợp chất phenolic với một số hoạt tính ức chế enzym HIV-protease, kháng viêm và là tác nhân điều trị ung thư đầy hứa hẹn [3, 4].

Ở nước ta, chi *Gymnosporia* có tên gọi là Lỗ châu gồm 8 loài. Loài *Gymnosporia stylosa* Pierre được gọi Dây lớp bóp hay Lỗ châu vôi, thường mọc rải rác trong rừng ở một số tỉnh của Việt Nam như Thanh Hoá, Nghệ An, Quảng Bình, Thừa Thiên Huế, Khánh Hoà, Ninh Thuận và Bà Rịa - Vũng Tàu. Đây là loại cây bụi hoặc gỗ nhỏ; cành màu xám, lá đơn mọc cách, cuống lá dài 1-1,2 cm [5]. Kết quả thử hoạt tính sinh học sơ bộ cho thấy dịch chiết EtOAc của thân cây thể hiện hoạt tính ức chế sự phát triển của dòng tế bào ung thư KB với giá trị % ức chế là 94 % ở nồng độ 1 µg/mL. Cho đến nay, trên thế giới cũng như ở Việt Nam chưa có công

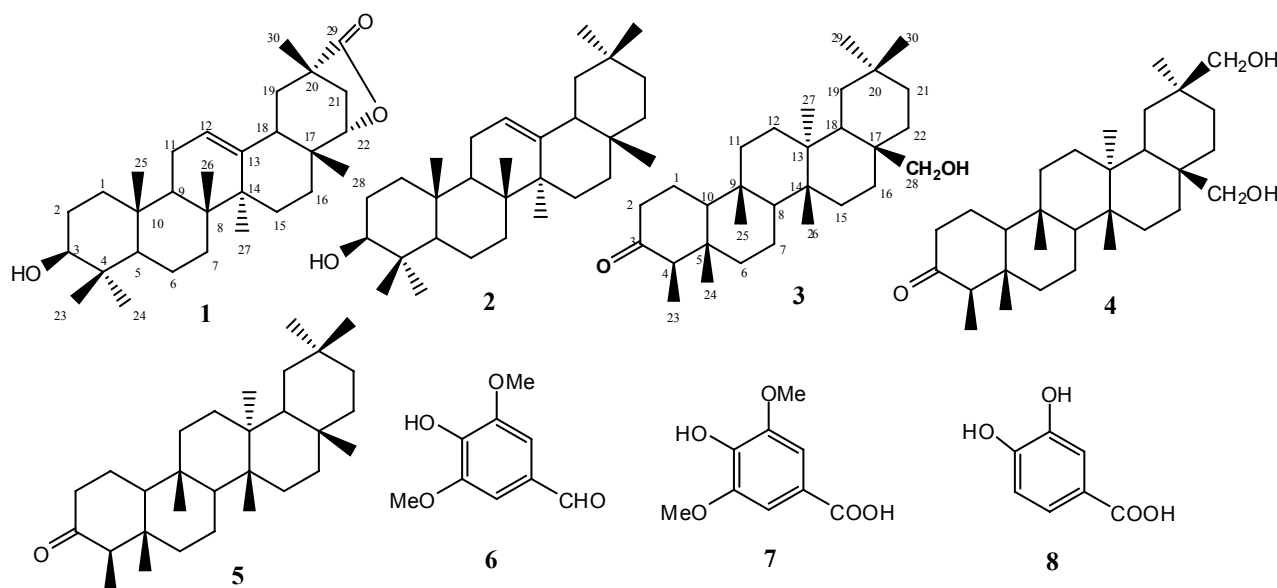
trình nghiên cứu nào về thành phần hóa học và hoạt tính sinh học của loài *Gymnosporia stylosa*. Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả phân lập và xác định cấu trúc hóa học 8 hợp chất là abruslactone A (1), β-amyrin (2), canophyllol (3), 28,29-dihydroxyfriedelan-3-one (4), friedelin (5), syringaldehyde (6), axit syringic (7) và axit 3,4-dihydroxybenzoic (8) từ thân cây Dây lớp bóp.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và nguyên liệu

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR được ghi trên máy Bruker Avance 500 MHz với TMS là chất chuẩn nội. Sắc ký lớp mỏng (TLC) được thực hiện trên bản mỏng silica gel Merck 60 F₂₅₄. Sắc kí cột được tiến hành với silica gel cỡ hạt 40-63 µm và Sephadex LH-20 (Aldrich).

Thân cây Dây lớp bóp (*Gymnosporia stylosa* Pierre) được thu hái tại huyện Phú Lộc – Tỉnh Thừa Thiên Huế vào tháng 09 năm 2007. Mẫu cây được thực sĩ Nguyễn Quốc Bình định tên. Mẫu tiêu bản ký hiệu là VN 1844-T, được lưu tại phòng tiêu bản



Cấu trúc hóa học các hợp chất phân lập được (1-8) từ thân cây Dây lóp bóp

Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2. Xử lý mẫu thực vật và chiết tách

Mẫu thân cây Dây lóp bóp sau khi phơi khô, xay nhỏ (2 kg) được ngâm chiết với dung môi etyl axetat trong 24 giờ (4 lần x 10 L), sau đó cất loại dung môi dưới áp suất giảm thu được 34 g cặn chiết EtOAc. Cặn bã được tiếp tục ngâm chiết với dung môi MeOH trong 24 giờ (4 lần x 10L), rồi cất loại dung môi dưới áp suất giảm thu được 45 g cặn chiết MeOH.

Tiến hành sắc kí cột silica gel phân cặn EtOAc với hệ dung môi *n*-hexan/axeton gradient chúng tôi thu được 15 phân đoạn chính kí hiệu **F1-F15**. Phân đoạn F2 được kết tinh với hệ dung môi *n*-hexan/EtOAc cho chất **5** (10 mg). Phân đoạn F3, sau khi tinh chế trên cột silica gel với hệ dung môi *n*-hexan/CH₂Cl₂ gradient thu được 5 phân đoạn nhỏ kí hiệu F3.1-F3.5. Kết tinh phân đoạn F3.3 với hệ dung môi *n*-hexan/EtOAc thu được chất **2** (10 mg). Kết tinh phân đoạn F5 với hệ dung môi *n*-hexan/EtOAc thu được chất **3** (15 mg). Phân đoạn F7 được tinh chế trên cột silica gel với hệ dung môi *n*-hexan/CH₂Cl₂ gradient thu được chất **6** (5,5 mg). Tinh chế phân đoạn F8 trên cột silica gel với hệ dung môi *n*-hexan/CH₂Cl₂ gradient thu được chất **4** (15 mg). Sắc ký cột silica gel phân đoạn F9 với hệ dung môi *n*-hexan/ EtOAc gradient thu được 7 phân đoạn nhỏ kí hiệu F9.1-F9.7. Từ phân đoạn F9.3, sau khi chạy cột silica gel với hệ dung môi CH₂Cl₂/MeOH gradient thu được chất **1** (3,5 mg). Phân đoạn F10 được tinh chế trên cột silica gel với

hệ dung môi CH₂Cl₂/axeton gradient thu được 5 phân đoạn nhỏ kí hiệu F10.1-F10.5. Tiếp tục tinh chế phân đoạn F10.3 trên cột silica gel với hệ dung môi CH₂Cl₂/EtOAc và cột sephadex với dung môi MeOH (100%) thu được chất **7** (10 mg) và chất **8** (10,2 mg).

Abruslactone A (1): Tinh thể màu trắng, đnc. 329-330°C; ESI-MS: *m/z* 477 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (500,13 MHz, CDCl₃ + MeOD): δ_H 0,74 (1H, br d, *J* = 11,5 Hz, H-5); 0,77 (3H, s, CH₃-23); 0,88 (3H, s, CH₃-28); 0,93 (3H, s, CH₃-25); 0,94 (3H, s, CH₃-26); 0,94 (1H, m, H-1a) 0,97 (3H, s, CH₃-24); 1,07 (3H, s, CH₃-27); 1,11 (1H, m, H-15a); 1,18 (1H, m, H-16a); 1,19 (s, CH₃-30); 1,39 (2H, m, H-6a,7a); 1,48-1,59 (4H, m, H-6b, H-7b, H-9, H-19a), 1,60 (2H, m, CH₂-2); 1,64 (1H, m, H-1b); 1,72 (1H, m, H-15b); 1,86-1,88 (3H, m, H-19b, CH₂-11), 1,94 (1H, dd, *J* = 5,5; 12,0 Hz, H-21a); 2,17 (1H, m, H-18); 2,32 (1H, d, *J* = 12,0 Hz, H-21b); 3,17 (1H, dd, *J* = 5,5; 11,5 Hz, H-3); 4,18 (1H, d, *J* = 5,5 Hz, H-22); 5,32 (1H, t, *J* = 3,5 Hz, H-12); ¹³C-NMR (125,76 MHz, CDCl₃+ MeOD): δ_C 15,9 (C-23, C-25); 17,3 (C-26); 18,7 (C-6); 21,0 (C-30); 23,9 (C-11); 24,3 (C-27); 24,7 (C-15); 25,2 (C-28); 25,6 (C-16); 27,1 (C-2); 28,3 (C-24); 33,6 (C-7); 34,2 (C-21); 35,6 (C-17); 37,4 (C-10); 39,1 (C-1); 39,2 (C-4); 39,7 (C-8); 40,2 (C-19); 40,2 (C-20); 42,9 (C-14); 43,7 (C-18); 48,0 (C-9); 55,8 (C-5); 79,0 (C-3); 84,2 (C-22); 125,3 (C-12); 140,4 (C-13); 184,2 (C-29).

β-amyrin (2): Tinh thể màu trắng, đnc. 175-176 °C; IR ν_{max} 3428, 2928, 1639, 1462, 1039 cm⁻¹; ESI-MS (*m/z*): 427 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500,13 MHz, CDCl₃): δ_H 0,71 (3H, s, CH₃-24); 0,76 (3H, s, CH₃-28); 0,80 (3H, s, CH₃-29); 0,80 (3H, s, CH₃-30);

0,87 (3H, s, CH₃-25); 0,90 (3H, s, CH₃-23); 0,91 (3H, s, CH₃-26); 1,08 (3H, s, CH₃-27); 3,13 (1H, m, H-3); 5,11 (1H, t, 3,5 Hz, H-12); ¹³C-NMR (125,76 MHz, CDCl₃): δ_C 15,5 (C-24); 15,5 (C-25); 16,8 (C-26); 18,3 (C-6); 23,4 (C-11); 23,6 (C-30); 26,0 (C-27); 26,2 (C-15); 27,0 (C-2); 27,3 (C-16); 28,1 (C-23); 28,2 (C-28); 31,1 (C-20); 32,5 (C-17); 32,6 (C-7); 33,2 (C-29); 34,8 (C-21); 37,0 (C-10); 37,2 (C-22); 38,5 (C-1); 38,7 (C-4); 39,7 (C-8); 41,7 (C-14); 46,8 (C-19); 47,2 (C-18); 47,6 (C-9); 55,1 (C-5); 78,9 (C-3); 121,7 (C-12); 145,0 (C-13).

Canophyllol (3): Tinh thể hình kim màu trắng (CH₂Cl₂/MeOH), đnc. 275-276 °C; IR (KBr) ν_{max} cm⁻¹: 3543, 1741, 1451, 1385; ¹H-NMR (500,13 MHz, CDCl₃): δ_H 0,72 (3H, s, CH₃-24); 0,86 (3H, s, CH₃-25); 0,87 (3H, d, *J* = 6,5 Hz, CH₃-23); 0,98 (3H, s, CH₃-29); 0,99 (3H, s, CH₃-26); 1,06 (3H, s, CH₃-30); 1,16 (3H, s, CH₃-27); 3,34 (1H, d, *J* = 10,5 Hz, H-28a); 3,42 (1H, d, *J* = 10,5 Hz, H-28b); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_C 6,8 (C-23), 14,6 (C-24), 18,0 (C-25), 18,2 (C-7), 19,0 (C-26), 19,2 (C-27), 22,2 (C-1), 28,1 (C-20), 29,1 (C-16), 30,1 (C-12), 31,2 (C-15), 31,4 (C-22), 32,8 (C-29), 33,3 (C-21), 34,2 (C-30), 34,5 (C-19), 35,1 (C-17), 35,4 (C-11), 37,4 (C-9), 38,1 (C-14), 39,3 (C-18), 39,4 (C-13), 41,2 (C-6), 41,5 (C-2), 58,2 (C-4), 42,0 (C-5), 52,5 (C-8), 59,5 (C-10), 68,0 (C-28), 213,1 (C-3).

28,29-dihydroxyfriedelan-3-one (4): Chất rắn màu trắng, đnc. 286-289 °C; ESI-MS: *m/z* 459,3 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500,13 MHz, CDCl₃ + MeOD): δ_H 0,56 (3H, s, CH₃); 0,71 (3H, d, *J* = 7,0 Hz, CH₃-23); 0,71 (3H, s, CH₃); 0,74 (3H, s, CH₃); 0,82 (3H, s, CH₃); 0,99 (3H, s, CH₃); 3,05 (1H, d, *J* = 11,0 Hz, H-29a); 3,11 (1H, d, *J* = 11,0 Hz, H-29b); 3,32 (1H, d, *J* = 11,0 Hz, H-28a); 3,40 (1H, d, *J* = 11,0 Hz, H-28b); ¹³C-NMR (125,76 MHz, CDCl₃ + MeOD): δ_C 7,1 (C-23); 15,0 (C-24); 18,7 (C-25); 18,9 (C-27); 19,2 (C-7); 19,8 (C-26); 23,4 (C-1); 29,0 (C-30); 29,2 (C-21); 29,6 (C-19); 30,6 (C-15); 31,0 (C-12); 31,5 (C-16); 31,8 (C-22); 34,0 (C-20); 36,1 (C-17); 36,4 (C-11); 38,5 (C-9); 39,4 (C-14); 40,2 (C-13); 40,4 (C-18); 42,2 (C-2); 43,2 (C-5); 53,2 (C-8); 59,0 (C-4); 60,3 (C-10); 68,5 (C-28); 73,4 (C-29); 216,1 (C-3).

Friedelin (5): Tinh thể màu trắng, đnc 264-265 °C; IR ν_{max} 2923, 2866, 1715, 1457, 1387, 1186 cm⁻¹; ESI-MS (*m/z*): 427,2 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500,13 MHz, CDCl₃): δ_H 0,72 (3H, s, CH₃-24); 0,87 (3H, s, CH₃-25); 0,88 (3H, d, *J* = 6,5 Hz, CH₃-23); 0,95 (3H, s, CH₃-29); 1,00 (3H, s, CH₃-26); 1,01 (3H, s, CH₃-30); 1,05 (3H, s, CH₃-27); 1,18 (3H, s, CH₃-28); 1,95 (1H, m, H-2b); 2,22-2,32 (2H, m, H-2a, H-18); 2,41 (1H, m, H-4); ¹³C-NMR (125,76 MHz, CDCl₃): δ_C 6,82 (C-23); 14,7 (C-24); 17,9 (C-25); 18,3 (C-7); 18,7 (C-27); 20,3 (C-26); 22,3

(C-1); 28,2 (C-20); 30,0 (C-17); 30,5 (C-12); 31,8 (C-29); 32,1 (C-28); 32,4 (C-15); 32,8 (C-21); 35,0 (C-30); 35,4 (C-19); 35,7 (C-11); 36,0 (C-16); 37,5 (C-9); 38,3 (C-14); 39,3 (C-22); 39,7 (C-13); 41,3 (C-6); 41,5 (C-2); 42,2 (C-18); 42,8 (C-5); 53,1 (C-8); 58,3 (C-4); 59,5 (C-10); 213,2 (C-3).

Syringaldehyde (6): Chất rắn màu vàng nhạt, đnc. 112-114 °C; ESI-MS: *m/z* 221 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (500,13 MHz, MeOD): δ_H 3,94 (6H, s, 2 x OCH₃); 7,25 (2H, s, H-2, H-6); 9,75 (CHO, s); ¹³C-NMR (125,76 MHz, MeOD): δ_C 56,8 (2 x OCH₃); 108,4 (C-2, 6); 133,2 (C-1); 136,3 (C-4); 149,7 (C-3, 5), 192,8 (CHO).

Axit syringic (7): Tinh thể màu vàng nhạt, đnc. 184-186 °C; EI-MS (*m/z*) 221 [M+Na]⁺. ¹H-NMR (500,13 MHz, MeOD): δ_H 3,90 (6H, s, 2 x OCH₃); 7,35 (2H, s, H-2, H-6).

Axit 3,4-dihydroxybenzoic (8): ¹H-NMR (500,13 MHz, MeOD): δ_H 6,81 (1H, d, *J* = 8,0 Hz, H-5); 7,44 (1H, br d, *J* = 8,0 Hz, H-6); 7,46 (1H, br s, H-2).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hợp chất **1** được phân lập dưới dạng chất rắn màu trắng, điểm nóng chảy 329-330 °C. Phổ ¹³C-NMR và DEPT cho tín hiệu của 30 nguyên tử cacbon trong đó có 7 nhóm methyl, 9 nhóm metylen, 6 nhóm metin, 1 nhóm cacbonyl và 7 cacbon bậc bốn. Trên phổ ¹H-NMR xuất hiện tín hiệu đặc trưng cho 7 nhóm methyl ở δ_H 0,77 (3H, s, CH₃-23); 0,88 (3H, s, CH₃-28); 0,93 (3H, s, CH₃-25); 0,94 (3H, s, CH₃-26); 0,97 (3H, s, CH₃-24); 1,07 (3H, s, CH₃-27); 1,19 (3H, s, CH₃-30); một tín hiệu của proton metin olefinic ở δ_H 5,32 (1H, t, *J* = 3,5 Hz, H-12). Thêm vào đó, phổ ¹H-NMR còn có tín hiệu của 2 nhóm oxymetin ở δ_H 3,17 (1H, dd, *J* = 5,5; 11,5 Hz, H-3) và 4,18 (1H, d, *J* = 5,5 Hz, H-22). Phân tích các dữ liệu phổ trên cho phép dự đoán hợp chất **1** là một triterpen có kiểu khung oleanan có một nối đôi ở C-12, 2 nhóm oxymetin và 1 nhóm COOH. Trên phổ HMBC cho thấy tương tác xa giữa nhóm methyl CH₃-30 (δ_H 1,19) với nhóm cacbonyl (δ_C 184,2), C-19 (δ_C 40,2), C-20 (δ_C 40,2) và C-21 (δ_C 34,2), chứng tỏ rằng nhóm cacbonyl ở vị trí 29. Đồng thời proton oxymetin H-22 (δ_H 4,18) tương tác với cacbonyl C-29 (δ_C 184,2), methyl CH₃-28 (δ_C 25,2) và C-18 (δ_C 43,7) chứng tỏ rằng có sự đóng vòng lactone giữa COOH-29 với OH tại C-22. Cấu trúc abruslactone A cũng được khẳng định trên phổ khối ESI-MS với pic ion giả phân tử ở *m/z* 477 [M+Na]⁺. Từ các dữ kiện phổ MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, HSQC, HMBC, COSY và so sánh với tài liệu tham khảo [6, 7] cho phép xác định cấu trúc của chất **1** là abruslactone A.

Hợp chất **2** được phân lập dưới dạng chất rắn màu trắng, điểm nóng chảy 175-176 °C. Phổ hồng ngoại của hợp chất **2** có các đỉnh hấp thụ đặc trưng cho nhóm OH (ν_{\max} 3428 cm^{-1}), liên kết C-H (ν_{\max} 2928 cm^{-1}). Phổ khối ion hóa bụi điện tử của hợp chất **2** xuất hiện pic ion phân tử proton hóa ở m/z 427 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Phổ ^{13}C -NMR và DEPT cho tín hiệu của 30 nguyên tử cacbon bao gồm 8 nhóm methyl, 10 nhóm metylen, 3 nhóm metin sp^3 , 1 nhóm metin sp^3 có liên kết với oxi ở δ_{C} 78,9, 1 nhóm metin sp^2 ở δ_{C} 121,7, sáu cacbon bậc 4 lai hóa sp^3 và 1 cacbon bậc 4 lai hóa sp^2 (δ_{C} 145,0). Từ đó, kết hợp với phổ khối cho biết công thức phân tử của hợp chất **2** là $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$. Trên phổ ^1H -NMR của hợp chất **2** xuất hiện tín hiệu của 8 nhóm methyl singlet ở δ_{H} 0,71 (3H, s, CH_3 -24); 0,76 (3H, s, CH_3 -28); 0,80 (3H, s, CH_3 -29); 0,80 (3H, s, CH_3 -30); 0,87 (3H, s, CH_3 -25); 0,90 (3H, s, CH_3 -23); 0,91 (3H, s, CH_3 -26); 1,08 (3H, s, CH_3 -27), 1 proton của nhóm hydroxymetin ở δ_{H} 3,13 (1H, m, H-3) và 1 proton của liên kết đôi ở δ_{H} 5,19 (1H, t, $J = 3,5$ Hz, H-12). Phân tích các dữ liệu phổ cho thấy hợp chất **2** là một triterpen có kiểu khung oleanan có một nối đôi ở C-12 và một nhóm OH liên kết với C-3. Các dữ kiện phổ NMR của hợp chất **2** hoàn toàn trùng với hợp chất β -amyrin trong tài liệu tham khảo [8]. Từ đó có thể kết luận hợp chất **2** là olean-12-ene-3- β -ol hay β -amyrin.

Hợp chất **3** được phân lập dưới dạng tinh thể hình kim màu trắng, điểm nóng chảy 275-276 °C. Phổ ^{13}C NMR và DEPT cũng cho tín hiệu cộng hưởng của 30 nguyên tử cacbon tương ứng với 7 nhóm methyl, 12 nhóm metylen trong đó có một nhóm hydroxymetylen (δ_{C} 67,98, C-28), 4 nhóm metin và 7 cacbon bậc bốn trong đó có một cacbon thuộc nhóm cacbonyl xeton (δ_{C} 213,08, C-3). Trên phổ ^1H NMR cho tín hiệu cộng hưởng của một nhóm hydroxymetylen ở δ_{H} 3,41 (1H, d, $J = 10,5$ Hz, H-28a), 3,35 (1H, d, $J = 10,5$ Hz, H-28b), 6 nhóm methyl dưới dạng singlet và 1 nhóm methyl dưới dạng doublet ở δ_{H} 0,87 (3H, d, $J = 6,5$ Hz, CH_3 -23). Các dữ kiện phổ ^{13}C NMR và ^1H NMR cho phép xác định đây là một tritecpen có năm vòng cùng với một liên kết đôi thuộc nhóm xeton và một nhóm ancol bậc một. Sự có mặt của các nhóm chức này cũng được khẳng định lại một lần nữa qua các dải hấp thụ đặc trưng cho nhóm ancol (ν_{\max} 3541 cm^{-1}) và nhóm cacbonyl xeton (ν_{\max} 1741 cm^{-1}) trên phổ hồng ngoại (IR). Từ các dữ kiện phổ ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, DEPT và so sánh trên bản mỏng với chất canophyllol đã tách ra ở phòng thí nghiệm cho phép xác định cấu trúc của chất **3** là canophyllol. Chất này đã được phân lập trước đây từ cây *Calophyllum inophyllum* của Việt Nam [9].

Hợp chất **4** được phân lập dưới dạng chất rắn màu trắng. Các dữ liệu phổ của hợp chất này gần giống dữ liệu của hợp chất **3**. Khác với chất **3**, trên phổ ^1H -NMR và ^{13}C -NMR thấy mất đi tín hiệu cộng hưởng của 1 nhóm methyl, thay vào đó là tín hiệu của 1 nhóm hydroxymetylen. Như vậy có thể kết luận rằng chất này là một triterpen thuộc khung friedelan như chất **3** trong đó nhóm methyl được thay thế bằng nhóm hydroxymetylen. So sánh dữ liệu phổ ^1H -NMR, ^{13}C -NMR với tài liệu tham khảo [10] đã cho phép xác định cấu trúc của chất này là 28,29-dihydroxyfriedelan-3-one.

Hợp chất **5** được phân lập dưới dạng tinh thể màu trắng, nóng chảy ở nhiệt độ 264-265 °C. Phổ hồng ngoại (IR) của hợp chất **5** có các dải hấp thụ đặc trưng cho nhóm cacbonyl (C=O) (ν_{\max} 1715 cm^{-1}), dao động của nhóm CH (ν_{\max} 2923, 2866 cm^{-1}). Phổ khối ESI-MS của hợp chất **5** xuất hiện pic ion phân tử proton hóa ở m/z 427,2 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Phổ ^{13}C -NMR và phổ DEPT của hợp chất **5** cho tín hiệu cộng hưởng của 30 cacbon gồm 8 nhóm methyl, 11 nhóm metylen, 4 nhóm metin và 7 cacbon bậc 4 trong đó có một cacbon bậc 4 thuộc nhóm cacbonyl xeton ở δ_{C} 213,2. Các dữ kiện phổ trên cho phép xác định công thức phân tử của hợp chất này là $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$. Trên phổ ^1H -NMR xuất hiện các tín hiệu của 8 nhóm methyl trong đó có 7 nhóm methyl singlet ở δ 0,72 (3H, s, CH_3 -24); 0,87 (3H, s, CH_3 -25); 0,95 (3H, s, CH_3 -29); 1,00 (3H, s, CH_3 -26); 1,01 (3H, s, CH_3 -30); 1,05 (3H, s, CH_3 -27); 1,18 (3H, s, CH_3 -28) và 1 nhóm methyl doublet ở δ_{H} 0,88 (3H, d, $J = 6,5$ Hz, CH_3 -23). Từ phổ khối và phổ NMR đã phân tích ở trên kết hợp với tham khảo tài liệu cho phép xác định hợp chất **5** là một tritecpen khung friedelan có tên là friedelin [11].

Hợp chất **6** được phân lập dưới dạng chất rắn màu trắng. Phổ khối ESI-MS cho pic ion giả phân tử ở m/z 221 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Phổ ^1H -NMR cho tín hiệu của 2 nhóm metoxy ở δ_{H} 3,94 (6H, s, 2 x OCH_3), 1 nhóm andehit ở δ_{H} 9,75 (1H, s) và 2 proton vòng thơm ở 7,25 (2H, s, H-2, H-6). Phổ ^{13}C -NMR của hợp chất **6** cho tín hiệu cộng hưởng của 9 nguyên tử cacbon trong đó có 2 nhóm metoxy, 1 nhóm cacbonyl, 2 nhóm metin và 4 cacbon bậc 4. Các dữ liệu phổ ^1H -NMR cho phép kết luận sơ bộ hợp chất **6** là 1 vòng benzen có 4 nhóm thế (1 nhóm CHO, 1 nhóm OH và 2 nhóm OCH_3). So sánh với tài liệu tham khảo [12, 13], chúng tôi xác định được hợp chất **6** chính là syringaldehyde.

Hợp chất **7** được phân lập dưới dạng chất rắn màu trắng. Phổ ^1H -NMR của **7** rất giống với chất **6** với tín hiệu của 2 nhóm metoxy ở δ_{H} 3,90 (6H, s, 2 x OCH_3) và 2 proton vòng thơm ở 7,35 (2H, s, H-2, H-6), chỉ khác là không thấy tín hiệu của nhóm andehit. Dữ liệu phổ ^1H -NMR cho dự đoán sơ bộ

hợp chất **7** là 1 vòng benzen có 4 nhóm thế (1 nhóm COOH, 1 nhóm OH và 2 nhóm OCH₃). So sánh với tài liệu tham khảo [13], chúng tôi xác định được hợp chất **7** chính là axit syringic.

Hợp chất **8** được phân lập dưới dạng chất rắn màu trắng. Phổ ¹H-NMR của **8** cho tín hiệu của 1 hệ ABX ở δ_H 6,81 (1H, d, *J* = 8,0 Hz, H-5); 7,44 (1H, br d, *J* = 8,0 Hz, H-6); 7,46 (1H, br s, H-2). Dữ liệu phổ ¹H-NMR cho phép kết luận sơ bộ hợp chất **8** là 1 vòng benzen thế 1,2,4 (1 nhóm COOH, 2 nhóm OH). So sánh với tài liệu tham khảo [14], chúng tôi xác định được hợp chất **8** chính là axit 3,4-dihydroxybenzoic.

4. KẾT LUẬN

Từ thân cây Dây lóp bóp (*G. stylosa*) thu hái tại Việt Nam, chúng tôi đã thu được 8 hợp chất là abruslactone A (**1**), β-amyrin (**2**), canophyllol (**3**), 28,29-dihydroxyfriedelan-3-one (**4**), friedelin (**5**), syringaldehyde (**6**), axit syringic (**7**) và axit 3,4-dihydroxybenzoic (**8**). Đây là lần đầu tiên, loài thực vật này được nghiên cứu về thành phần hóa học ở Việt Nam cũng như trên thế giới.

Lời cảm ơn: Các tác giả xin cảm ơn ThS. Đào Đình Cường và ThS. Nguyễn Quốc Bình đã thu hái và xác định mẫu thực vật. Công trình được thực hiện trong khuôn khổ Dự án Pháp-Việt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- McKenna, Miles J., Simmons, Mark P., Bacon, Christine D., Lombardi, Julio A. *Delimitation of the Segregate Genera of Maytenus s. l. (Celastraceae) Based on Morphological and Molecular Characters*, Systematic Botany, **36(4)**, 922-932 (2011).
- Savita Sagwan, D. V. Rao, R. A. Sharma. *Maytenus emarginata* (Wild): a promising drug for cancer therapy, Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research, **4(3)**, 9-12 (2011).
- Hussein G, Miyashiro H, Nakamura N, et al. *Inhibitory effects of Sudanese plant extracts on HIV-1 replication and HIV-1 protease*, Phytother Res, **13**, 31-6 (1999).
- M. Tin-Wa, N. R. Farnsworth, H. H. S. Fong, R. N. Blomster, D. J. Abraham, G. J. Persinos, O. B. Dokosi. *Ethnoic extract of M. senegalensis demonstrated cytotoxic effects against carcinoma in cell cultures and Leukemia in mice*, J. Nat., Prod., **34**, 79-87 (1971).
- Phạm Hoàng Hộ. *Cây cỏ Việt Nam*, Nxb. Trẻ, **2**, 151 (2000).
- Hson-Mou Chang, Teh-Chang Chiang, and Thomas C. W. Mak. *Isolation and Structure Elucidation of Abruslactone A: a New Oleanene-type Triterpene from the Roots and Vines of Abrus precatorius L.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1197-1198 (1982).
- Guo Zheng-hong, Xi Rong-gang, Wang Xiao-bo, Wu Li-jun, Gao Hui-yuan. *A new tricuallane derivative from Salacia hainanensis Chun et How*, Acta Pharm Sin, **44**, 1123-1126 (2009).
- J. Bhattacharyya, Cymone B. Barros. *Triterpenoids of Cnidosculeus urens*, Phytochemistry, **25**, 274-76 (1985).
- Shashi B. Mahato and Asish P. Kundu. *Review article number 98: ¹³C-NMR spectra of pentacyclic triterpenoids - a compilation and some salient features*, Phytochemistry, **37(6)**, 1517-1575 (1994).
- Nozaki H, Matsuura Y, Hirono S, Kasai R, Chang JJ, Lee KH. *Antitumor agents, 116. Cytotoxic triterpenes from Maytenus diversifolia*, J. Nat. Prod., **53**, 1039-41 (1990).
- Grasiely F. Sousa, Lucienir P. Duarte et al. *New Triterpenes from Maytenus robusta: Structural Elucidation Based on NMR Experimental Data and Theoretical Calculations*, Molecules, **17(11)**, 13439-13456 (2012).
- Ren Yan, Zhang De-Wu, Dai Sheng-Jun. *Chemical Constituents from Solanum lyratum Chin*, J. Nat. Med., **7(3)**, 203-205 (2009).
- Zhihui Liu, Songbo Li, Na Han, Dongxue Sun, Yunfeng Cao, Jun Yin. *Studies on the chemical constituents of the vines of Streptocaulon juvenas (Lour.) Merr*, Asian Journal of Traditional Medicines, **3(5)**, 193-198 (2008).
- Nova Syafni, Deddi Prima Putra, Dayar Arbain. *3,4-dihydroxybenzoic acid and 3,4-dihydroxybenzaldehyde from the fern Trichomanes chinense L.; Isolation, antimicrobial and antioxidant properties*, Indo. J. Chem., **12(3)**, 273-278 (2012).

Liên hệ: **Phạm Văn Cường**

Viện Hóa sinh biển

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

Email: phamvc@yahoo.com.