

Thành phần hóa học cây Cóc đỏ (*Lumnitzera littorea*) thu hái tại tỉnh Thừa Thiên Huế, Việt Nam

Phạm Thị Huyền¹, Đào Đức Thiện², Trần Văn Lộc², Trần Văn Sung², Trần Thị Phương Thảo^{2*}

¹Nguyễn Bình Khiêm THPT Chuyên, Trần Đại Nghĩa, Tam Kỳ, Quảng Nam

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

Đến Tòa soạn 15-6-2017; Chấp nhận đăng 26-6-2017

Abstract

From the ethyl acetate and methanol extracts of the leaves and stems of *Lumnitzera littorea* (Jack) Voigt., collected in Thua Thien-Hue province, eleven compounds have been isolated. Their structures were elucidated as two resorcinolic lipids (1,3-dihydroxy-2-methyl-5-tridecylbenzene **1**, 1,3-dihydroxy-5-nonadecylbenzene **2**), two flavonoids (quercetin **3** and astragalinalin **4**), two hexitols (1-acetyl-D-mannitol **5** and D-mannitol **6**), α -D-glucopyranosyl- β -D-glucopyranoside (Neotrehalose **7**) as octaacetate, fructopyranose as tetraacetate (**8**), β -sitosterol glycoside (**9**), β -sitosterol (**10**) and stigmasterol (**11**) as a mixture of 1:1 ratio. All of these compounds have been isolated for the first time from *Lumnitzera littorea*.

Keywords. *Lumnitzera littorea*, sterols, resorcinolic lipids, flavonoids, hexitols.

1. MỞ ĐẦU

Cây Cóc đỏ có tên khoa học là *Lumnitzera littorea* (Jack) Voigt., thuộc chi Cóc (*Lumnitzera*), họ Trâm bầu (Combretaceae). Loài Cóc đỏ phân bố ở Việt Nam, Trung Quốc, Ấn Độ, Xrilanca, Mianma, Thái Lan, Malaixia, Xingapo, Indonexia, Phillippin, Niu Ghinê, Phitgi, Ôxtrâyliya [1]. Ở nước ta, loài Cóc đỏ phân bố ở vùng ngập mặn ven biển miền Trung như Huế, Nha Trang hoặc một số đảo ở miền Nam. Loài này có nguy cơ tuyệt chủng do các hoạt động khai thác của con người và đang ở cấp bảo động V [2]. Nước ép từ lá Cóc đỏ dùng để chữa nám vòm họng, chữa bệnh tiêu chảy, viêm ruột và loét miệng [3]. miền Nam nước ta, người dân dùng chồi non làm rau để ăn, rễ sắc uống trị ban. Ở Malaixia, lá dùng để chữa bệnh spru [1]. Qua tra cứu tài liệu cho thấy ở Việt Nam cũng như trên thế giới chưa có công bố về thành phần hóa học của loài Cóc đỏ. Bài báo này công bố về việc phân lập và xác định cấu trúc của loài Cóc đỏ. Từ dịch chiết etyl acetate và methanol của lá và cành đã phân lập và xác định được cấu trúc của 11 hợp chất gồm 1,3-dihydroxy-2-metyl-5-tridecylbenzen **1**, 1,3-dihydroxy-5-nonadecylbenzen **2**, quercetin **3**, astragalinalin **4**, 1-acetyl-D-mannitol **5**, D-mannitol **6**, α -D-glucopyranosyl- β -D-glucopyranoside octaacetate **7**, fructopyranose tetraacetate **8**, β -sitosterol glycoside **9**, hỗn hợp β -sitosterol **10** và stigmasterol **11** (1:1). Đây đều là các hợp chất lần

đầu tiên được phân lập từ cây Cóc đỏ.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Phương pháp và thiết bị

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân: Bruker Avance 500cMHz với TMS làm chất nội chuẩn cho ¹H và tín hiệu dung môi làm chuẩn cho ¹³C-NMR. Phổ khối ESI-MS: Agilent LC-MSD - Trap SL. Phổ khối phân giải cao HR-ESIMS: Agilent QTOF 6530. Phổ hồng ngoại IR (KBr): IMPACT-410 của hãng Nicolet. Sắc ký bản mỏng (TLC): Silica gel Merck 60 F₂₅₄. Sắc ký cột: Silical gel (Merck) cỡ hạt 0,04-0,063 và 0,063-0,200 mm. Phát hiện vết chất trên lớp mỏng bằng đèn tử ngoại (UV λ 254 nm) và thuốc thử vanilin/H₂SO₄ đặc, hơi nóng cho đến khi hiện màu.

2.2. Nguyên liệu thực vật

Mẫu cành và lá Cóc đỏ được thu hái tại vùng ven biển Thuận An, Thừa Thiên Huế vào tháng 05/2014, mẫu tiêu bản (CD1) được lưu giữ tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KH & CN Việt Nam và được PGS. TS. Đỗ Xuân Cẩm, Đại học Nông Lâm Huế xác định tên khoa học là *Lumnitzera littorea*.

2.3. Chiết xuất và phân lập các chất từ dịch chiết etyl axetat và metanol lá, cành Cóc đỏ

Mẫu lá được phơi khô, xay nhỏ thu được 540 g bột lá và 650 g bột cành. Ngâm chiết bột lá (540 g) và bột cành (650 g) lần lượt với *n*-hexan, etyl axetat, metanol ở nhiệt độ thường (3 lần/mỗi dung môi) thu được cặn *n*-hexan (6,0 g lá; 9,0 g cành), etyl axetat (6,9 g lá; 12 g cành), metanol (25 g lá; 25 g cành).

Phân lập các chất từ dịch chiết etyl axetat cành

Sắc ký cột silica gel dịch chiết ethyl acetate cành (12 g) với hệ *n*-hexan:EtOAc (1:0→0:1) thu được 10 phân đoạn CDEC1-CDEC10. Sắc ký cột sephadex LH 20 (MeOH 100 %) phân đoạn CDEC5 (85 mg) được chất **1** (8 mg) và chất **2** (7 mg) dạng dầu màu vàng; phân đoạn CDEC4 (100 mg) được hỗn hợp chất **10**, **11** (tỷ lệ 1:1) (13 mg). Để chứng minh cấu trúc của **1** chúng tôi đã acetyl hóa chất **1** với tác nhân là (CH₃CO)₂O, xúc tác pyridin rồi tinh chế sản phẩm bằng sắc ký cột silicagel hệ *n*-hexan:EtOAc (95:5) thu được chất **1a** (12 mg).

Phân lập các chất từ cặn chiết etyl axetat lá Cóc đỏ

Sắc ký cột silica gel cặn etyl axetat lá (6,9 g) với hệ CH₂Cl₂:MeOH (1:0→1:1) được 32 phân đoạn CDEL1-CDEL32. Sắc ký cột silica gel phân đoạn CDEL21 (358,4 mg) hệ *n*-hexan:EtOAc (6:4→7:3); EtOAc:MeOH (99:1) thu được chất **3** (9,0 mg).

Phân lập các chất từ dịch chiết metanol cành Cóc đỏ

Sắc ký cột silica gel cặn metanol cành (25 g) với hệ EtOAc:MeOH (9:1→0:1); MeOH:H₂O (98:2→85:15) thu được 22 phân đoạn CDMC1-CDMC22. Tiếp tục sắc ký cột sephadex LH20 với MeOH 100 % và silica gel hệ EtOAc:MeOH (97:3→0:1) các phân đoạn từ cột tổng được chất **4** (13 mg) dạng dầu, chất **5** (26,9 mg) dạng tinh thể màu trắng, chất **6** (3,98 g) dạng bột màu trắng. Để khẳng định rõ cấu trúc của **6**, chúng tôi axetyl hóa chất **6** (78 mg) với pyridin và (CH₃CO)₂O rồi tinh chế sản phẩm bằng sắc ký cột silica gel với hệ *n*-hexan:EtOAc (7:3) thu được chất **6a** (67,1 mg) dạng tinh thể màu trắng.

Phân lập các chất từ cặn chiết metanol lá Cóc đỏ

Sắc ký cột silica gel cặn metanol lá (25 g) với hệ EtOAc:MeOH (95:5→6:4); EtOAc:MeOH:H₂O (1:1:0,1→3:7:0,1), MeOH:H₂O (2:1) thu được 16 phân đoạn CDML1-CDML16. Axetyl hóa phân đoạn CDML5 (400 mg) với pyridin và (CH₃CO)₂O rồi sắc ký cột silica gel sản phẩm thu được với hệ *n*-hexan:CH₂Cl₂ (1:9→1:1); CH₂Cl₂:MeOH (98:2→95:5) thu được 9 phân đoạn, trong đó phân đoạn 9 có chất rắn kết tinh được tinh chế bằng sắc

ký cột sephadex LH20 (MeOH 100 %) được chất **7** (32 mg). Sắc ký cột silica gel phân đoạn 8 (250 mg) với hệ *n*-hexan:EtOAc (8:2→0:1); EtOAc:MeOH (99:1→1:1) được chất **8** (40 mg).

1,3-dihydroxy-2-metyl-5-tridecylbenzene (1)

HR(-)ESI-MS (*m/z*) 305,2486 [M-H]⁻ (90 %) (tính toán lý thuyết cho công thức phân tử C₂₀H₃₄O₂ *m/z* 305,2481 [M-H]⁻). Phổ ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) và ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz), xem bảng 1.

1,3-dihydroxy-5-nonadecylbenzen (2)

(-)ESI-MS (*m/z*) 375,35 [M-H]⁻ (100 %). Phổ ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) và ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz), xem bảng 1.

1,3-di-O-acetyl-2-metyl-5-tridecylbenzen (1a)

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz), δ_H (ppm), *J* (Hz): 6,76 (2H, *s*, H-4, H-6), 2,55 (2H, *t*, *J* = 7,5; H-1'), 2,03 (6H, *s*, CH₃COO), 1,94 (3H, *s*, CH₃-Ar), 1,61-1,25 (22H, *m*, -CH₂), 0,88 (3H, *t*, *J* = 6,5, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz), δ_C (ppm): 168,98 (C=O este), 149,78 (C-1, C-3), 141,98 (C-5), 120,28 (C-2), 119,61 (C-4, C-6), 35,32; 31,93; 30,87; 29,69; 29,66; 29,55; 29,46; 29,36; 29,28; 22,69 (12xCH₂), 20,80 (CH₃COO-); 14,11 (CH₃), 7,72 (CH₃-Ar).

Quercetin (3)

Dạng bột màu vàng. IR (KBr, *ν* = cm⁻¹): 3450 cm⁻¹ (OH), 1662 cm⁻¹ (C=O), 1614 cm⁻¹ (C=C).

¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ (ppm): 7,75 (1H, *d*, *J* = 2,0, H-2'), 7,65 (1H, *dd*, *J* = 2,0; 8,5, H-6'), 6,91 (1H, *d*, *J* = 8,5, H-5'), 6,40 (1H, *d*, *J* = 2,0, H-8); 6,20 (1H, *d*, *J* = 2,0, H-6).

¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ (ppm): 94,4; 99,4; 104,5; 116; 121,7; 124,1; 137,2; 146,2; 148; 158,2; 162,5; 165,6; 177,3.

Astragalín (4)

(+)-ESI-MS (*m/z*) 448 [M]⁺ (80 %).

¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz), δ_H (ppm), *J* (Hz): *Aglycon*: 8,07 (2H, *d*, *J* = 9,0, H-2', H-6'); 6,91 (2H, *d*, *J* = 9,0, H-3', H-5'), 6,42 (1H, *br s*, H-8); 6,23 (1H, *br s*, H-6). *Glucose*: 5,26 (1H, *d*, *J* = 7,5, H-1''), 3,71 (1H, *dd*, *J* = 12,0; 2,0, H_{6''a}); 3,55 (1H, *dd*, *J* = 12,0; 5,5, H_{6''b}); 3,45-3,22 (4H, *m*, H-2'', 3'', 4'', 5'').

¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz), δ_C (ppm): *Aglycon*: 179,2 (C-4), 165,7 (C-7), 162,6 (C-5), 161,2 (C-4'), 159,1 (C-9), 158,2 (C-2), 135,4 (C-3), 132,1 (C-6'), 132,0 (C-2'), 122,4 (C-1'), 115,9 (C-5'), 115,9 (C-3'), 105,5 (C-10), 99,9 (C-6), 94,7 (C-8). *Glucose*: 104,5 (C-1''), 78,7 (C-5''), 78,5 (C-2''), 75,3 (C-3''), 70,9 (C-4''), 62,4 (C-6'').

1-acetyl-D-mannitol (5)

CTPT: $C_8H_{16}O_7$, $M = 224$ $[\alpha]_D^{29}$ (MeOH, $c = 0,1$): 0,04.

HR-(+) ESI-MS (m/z) 247,0783 $[M+Na]^+$ (100%).

1H NMR (CD_3OD , 500 MHz), δ_H (ppm), J (Hz): 4,40 (1H, dd, $J = 3,0$; 11,5, H_{1a}), 4,19 (1H, dd, $J = 6,5$; 11,5, H_{1b}), 3,90-3,84 (2H, m, H-2, H_{6a}); 3,82-3,79 (2H, m, H-3, H-4) 3,72-3,64 (2H, m, H-5, H_{6b}), 2,10 (3H, s, CH_3CO).

^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz), δ_C (ppm): 173,24 (COO), 72,88 (C-5), 71,02 (C-3), 70,90 (C-4), 70,33 (C-2), 67,94 (C-1), 65,13 (C-6), 21,0 (CH_3).

D-Mannitol (6)

(-)ESI-MS (m/z) 217,3 $[M+Cl]^-$ (60 %).

1H -NMR (DMSO, 500 MHz), δ_H (ppm), J (Hz): 3,53 (2H, t, $J = 7,5$, H-3, H-4), 3,47-3,43 (2H, m, H-2; H-5), 3,62-3,58 (2H, m, H_{1a} ; H_{6a}), 3,39-3,37 (2H, m, H_{1b} ; H_{6b}).

^{13}C -NMR (DMSO, 125 MHz), δ_C (ppm): 71,32 (C-2, C-5), 69,70 (C-3, C-4), 63,84 (C-1, C-6).

Hexa-O-acetyl-D-manitol (6a)

Phổ khối (+)-ESI-MS (m/z) 457,9 $[M+Na]^+$ (80 %, $C_{18}H_{26}O_{12}Na$).

1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz), δ_H (ppm), J (Hz): 5,45 (2H, d, $J = 9$, H-3, H-4), 5,07 (2H, m, H-2, H-5), 4,22 (2H, dd, $J = 12,5$; 2,0, H_{1a} , H_{6a}), 4,07 (2H, dd, $J = 12,5$; 5,5, H_{1b} , H_{6b}), 2,09; 2,07; 2,04 (18H, s, CH_3CO).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz), δ_C (ppm): 170,52; 169,86; 169,66 (\underline{COO}), 67,92 (C-2, C-5); 67,47 (C-3, C-4), 61,86 (C-1, C-6), 20,82; 20,64; 20,56 ($\underline{CH_3}$).

2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl-2',3',4',6'-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranoside (7)

1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz), δ_H (ppm), J (Hz): 6,33 (1H, d, $J = 3,5$, H-1), 5,72 (1H, d, $J = 8,0$, H-1'), 5,47 (1H, t, $J = 10$, H-4'), 5,25 (1H, t, $J = 9,5$, H-3'), 5,16-5,08 (4H, m, H-2; H-2'; H-3; H-4), 4,29 (2H, dd, $J = 4,5$; 12,5, H_{6a}), 4,27 (1H, dd, $J = 2,0$; 10,5, $H_{6'a}$), 4,13-4,08 (3H, m, H_{6b} , $H_{6'b}$, H-5), 3,85 (1H, ddd, $J = 2,5$; 4,5; 10,3, H-5').

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz), δ_C (ppm): 91,68 (C-1'), 89,05 (C-1), 72,77 (C-3'), 72,70 (C-5'), 70,22 (C-3), 69,81 (C-5), 69,18 (C-2'), 67,88 (C-2), 67,75 (C-4; C-4'), 61,44 (C-6; C-6'), 20,84, 20,78, 20,67, 20,63, 20,53, 20,41 ($\underline{CH_3}$).

1,3,4,5-tetra-O-acetyl fructopyranose (8)

(+) ESI-MS (m/z): 371 $[M+Na]^+$ (100 %).

1H NMR (MeOD, 500 MHz), δ_H (ppm), J (Hz): 4,13 (1H, d, $J = 11,5$, H_{1a}), 3,91 (1H, d, $J = 11,5$,

H_{1b}), 5,34-5,41 (3H, m, H-3, H-4, H-5), 3,75 (1H, dd, $J = 13$; 1,0, H_{6a}), 4,22 (1H, dd, $J = 13,5$; 1,0, H_{6b}), 2,16; 2,09; 2,07; 1,97 (12H, s, CH_3COO).

^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz), δ_C (ppm): 172,08; 172,07; 171,75; 171,74 (\underline{COO}), 66,17 (C-1), 97,32 (C-2), 68,57 (C-3), 70,11 (C-4), 70,68 (C-5), 62,21 (C-6), 20,78; 20,67; 20,65 20,60 (CH_3).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Chất **1** phân lập ở dạng dầu màu vàng. Phổ khối HR-(-)ESI-MS cho pic ion tại m/z 305,2486 $[M-H]^-$ (90 %) (tính toán lý thuyết cho công thức phân tử $C_{20}H_{34}O_2$ m/z 305.2481 $[M-H]^-$).

Phổ 1H NMR cho tín hiệu *singlet* của 2 proton vòng thơm tại δ_H 6,23 (2H, s), tín hiệu *singlet* của proton nhóm hydroxyl tại δ_H 4,87 (1H, s), một tín hiệu *methyl singlet* gắn với vòng thơm tại δ_H 2,09 (3H, s), một tín hiệu *triplet* của methyl đầu mạch béo tại δ_H 0,86. Ngoài ra còn có tín hiệu *triplet* của nhóm metylen gắn với vòng thơm tại δ_H 2,45 (2H, $J = 7,5$, H-7) và các tín hiệu *multiplet* khác của proton metylen mạch thẳng trùng lấp lên nhau tại δ_H 1,67-1,25.

Phổ ^{13}C NMR và phổ DEPT cho tín hiệu của 20 cacbon gồm 6 cacbon vòng thơm tại δ_C 154,56 (C-1, C-3), 142,02 (C-5) 107,76 (C-4, C-6); 107,38 (C-2), 2 nhóm methyl tại δ_C 14,11 (C-13'); 7,72 (CH_3-Ar) cùng với 12 cacbon metylen tại δ_C 35,54; 31,92; 31,21; 29,69; 29,66; 29,61; 29,54; 29,36; 29,32; 22,70 trong đó có 2 tín hiệu trùng lấp lên nhau. Cấu trúc của chất **1** được chứng minh qua các tương quan trên phổ 2 chiều (HSQC và HMBC). Trên phổ HMBC xuất hiện các tương tác giữa H-1' (δ_H 2,44)/C-5 (δ_C 142,02), C-4, C-6 (δ_C 107,78), giữa CH_3-Ar (δ_H 2,08)/C-1, C-3 (δ_C 154,56), C-2 (δ_C 107,38). Ngoài ra còn có các tương tác giữa H-4 (δ_H 6,24)/C-3 (δ_C 154,56), C-2 (δ_C 107,34), giữa H-6 (δ_H 6,24)/C-1 (δ_C 154,56), C-2 (δ_C 107,34). Từ dữ liệu phổ NMR 1D, 2D và so sánh với tài liệu tham khảo [5] đã xác định được cấu trúc chất **1** là 1,3-dihydroxy-2-methyl-5-tridecylbenzen. Chất **1** là một resocinolic lipid được phân lập từ nhiều loài thực vật, trong đó có loài Cóc trắng [4].

Để khẳng định rõ hơn cấu trúc của chất **1**, chúng tôi đã tiến hành phản ứng axetyl hóa chất **1** để được dẫn xuất axetyl **1a**. Cấu trúc chất **1a** được chứng minh qua phổ NMR.

Chất **2** được phân lập ở dạng dầu màu vàng. Phổ (-) ESI-MS cho tín hiệu tại m/z 375,34 $[M-H]^-$ (100 %). Trên phổ 1H NMR cho tín hiệu *singlet* của 3 proton vòng thơm tại δ_H 6,23 (2H, s); 6,17 (1H, s). Ngoài ra còn có tín hiệu của proton metylen gắn vòng thơm tại δ_H 2,48 (2H, t, $J = 8,0$ Hz) và các proton metylen mạch thẳng tại δ_H 1,60-1,16, cùng

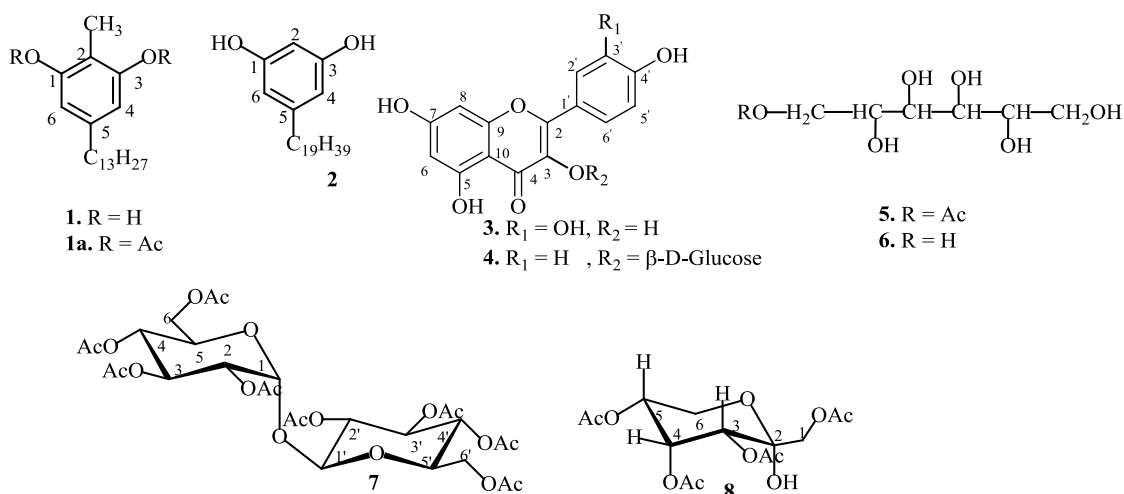
với tín hiệu *triplet* của nhóm methyl đầu mạch tại δ_H 0,86 ($J = 7,0$ Hz). Trên phổ ^{13}C NMR và DEPT của chất **2** cho tín hiệu của 25 cacbon gồm 6 cacbon vòng thơm tại δ_C 156,67 (C-1, C-3); 146,13 (C-5), 107,99 (C-4, C-6), 100,17 (C-2); 1 cacbon metylen gắn với vòng thơm tại δ_C 35,85; 1 nhóm methyl đầu

mạch tại 14,11 cùng với các nhóm metylen trùng lặp nhau tại δ_C 31,93-22,70. Từ dữ liệu phổ ^1H NMR, ^{13}C NMR, (-)ESI-MS và so sánh với tài liệu tham khảo [6, 7] đã xác định chất **2** là 1,3-dihydroxy-5-nonacylbenzen.

Bảng 1: Số liệu phổ ^1H - và ^{13}C -NMR của chất **1**, **2**

Vị trí	1			1,3-dihydroxy-2-metyl-5-nonacylbenzen [5]		2		1,3-dihydroxy-5-nonacylbenzen [6, 7]	
	$\delta^{a,b}_C$	$\delta^{a,c}_H$ dạng pic ($J = \text{Hz}$)	HMBC (H→C)	$\delta^{a,d}_C$	$\delta^{a,e}_H$ dạng pic ($J = \text{Hz}$)	$\delta^{a,b}_C$	$\delta^{a,c}_H$ dạng pic ($J = \text{Hz}$)	δ^f_C	δ^f_H dạng pic ($J = \text{Hz}$)
1	154,5	-		154,5		156,67	-	156,5	
2	107,3	-		107,3		100,17	6,17 s	100,1	6,09 t (2,2)
3	154,5	-		154,5		156,67	-	156,5	
4	107,7	6,24 s	2, 3	107,8	6,27	107,99	6,23 s	108,0	6,13 d (2,2)
5	142,0	-		142,1		146,13	-	146,1	
6	107,7	6,24 s	1, 2	107,8	6,27	107,99	6,23 s	108,0	6,13 d (2,2)
1'	35,54	2,45 t (7,5)	4, 5, 6	36,1	2,45 t (8)	35,85	2,48 t (8,0)	35,8	2,43 t (7,5)
2'	31,93	1,54 br t		31,9	1,58 br s	31,93	1,60	31,9	1,56 br t
(CH ₂) _n	31,21-22,70	1,67-1,25 m		31,2-22,7	1,58-1,25 br s	30,07-22,70	1,29-1,16 m	29,7-22,4	1,28 brs
CH ₃ -Ar	7,72	2,08 s	1, 2, 3	7,7	2,12 s	-	-		
CH ₃	14,11	0,86 t (6,5)		14,1	0,85 t (7,0)	14,11	0,86 t (7,0)	14,1	0,89 t (6,4)
OH	-	4,87 br s	-	-	-	-	4,82 br s		

^ađo trong CDCl₃, ^b125 MHz, ^c500 MHz, ^d100 MHz, ^e400 MHz, ^fCD₃OD.



Hình 1: Cấu trúc các chất phân lập từ lá và cành cây Cóc đỏ (*L. littorea*)

Các chất β-sitosterol glycoside **9** [8], quercetin **3** [8] được phân lập từ dịch chiết etyl axetat lá và cành [9], hỗn hợp β-sitosterol và stigmasterol (1:1) **10**, **11** của Cóc đỏ. Các chất astragalín **4** [10], 1-axetyl-D-

mannitol **5** [11], D-mannitol **6** [12], α -D-glucopyranosyl- β -D-glucopyranoside octaacetate **7** [13], fructopyranose tetraacetate **8** [14] được phân lập từ dịch chiết methanol lá và cành của Cóc đỏ. Ngoài ra để khẳng định cấu trúc của chất **6**, chúng tôi đã tiến hành phản ứng acetyl hóa chất **6** để thu được hexa-O-acetyl-D-mannitol **6a** [11, 12]. Cấu trúc của các chất trên được xác định dựa vào phân tích các dữ liệu phổ MS, 1D, 2D NMR và so sánh với tài liệu tham khảo.

4. KẾT LUẬN

Từ dịch chiết etyl axetat và metanol của lá và cành Cóc đỏ đã phân lập và xác định được cấu trúc của 11 chất. Qua tra cứu tài liệu cho thấy 11 chất này lần đầu tiên được phân lập từ loài Cóc đỏ (*L. littorea*). Đây là công trình đầu tiên công bố về thành phần hóa học của loài Cóc đỏ ở Việt Nam cũng như trên thế giới.

Lời cảm ơn. Nhóm tác giả chân thành cảm ơn Quỹ phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) đã tài trợ kinh phí cho công trình này. (Mã số đề tài: 104.01-2012.67).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Võ Văn Chi. *Từ điển thực vật thông dụng*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, **2**, 1614-1615 (2004).
2. *Sách đỏ Việt Nam*, Nxb. Khoa học tự nhiên và Công nghệ, Hà Nội, phần II. Thực vật, 160-161 (2007).
3. Quách Văn Toàn Em. *Nghiên cứu ảnh hưởng của loài cây Cóc đỏ (*Lumnitzera littorea* (Jack) Voigt.) với các chế độ muối khác nhau ở giai đoạn vườn ươm*, Báo cáo tổng kết đề tài NCKH cấp trường, Khoa Sinh học, ĐHSP HCM (2008).
4. Wu J., Xiao Q., Xu J., Li M. Y., Pan J. Y., Yang M. H. *Natural products from true mangrove flora: source, chemistry and bioactivities*, Nat. Prod. Rep., **25**, 955-981 (2008).

Liên hệ: **Trần Thị Phương Thảo**

Viện Hóa học

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: ntuelam2010@gmail.com.

5. Kazantzoglou G., Magiatis P., Kalpoutzakis E., Skaltsounis A. L. *Polygonophenone, the first Mem-Substituted natural product, from Polygonum maritimum*, Journal of Natural Products, **72(2)**, 187-189 (2009).
6. Arisawa M., Ohmura K., Kobayashi A., Morita N. *A cytotoxic constituent of Lysimachia japonica Thunb.(Primulaceae) and the structure – activity relationships of related compounds*, Chem. Pharm. Bull., **37(9)**, 2431-2434 (1989).
7. Amico V., Biondi D. *Three acetogenins from the brown alga Caulocystis Cephalornithos*, Journal of Natural Products, **53(5)**, 1379-1382 (1990).
8. Jong Y. S., Eun A. M., Myun B. H. et al. *Steroids from the aerial parts of Artemisia princeps Pampanini*, Korean J. Medicinal Crop Sci., **14(5)**, 273-277 (2006).
9. Moufok Soumia, Haba Hamada, Lavaud Catherin, Long Christophe, Benkhaled Mohamed. *Chemical constituents of Centaurea omphalotricha Coss. & Durieu ex Batt. & Trab.*, Rec. Nat. Prod., **6(3)**, 292-295 (2012).
10. L. Omur Demirezer et al. *Iridoids, flavonoids and monoterpene glycosides from Galium verum subsp. Verum*, Turk. J. Chem., **30**, 525-534 (2006).
11. Angyal S. J. et al. *Conformations of acyclic sugar derivatives (Part II): Determination of the conformations of alditol acetates in solution by the use of 250-MHz N.M.R. spectra*, Carbonhyd. Res., **23**, 121-134 (1972).
12. Angyal S. J. et al. *The ¹³C NMR. Spectra of alditol*, Carbohydrate Research, **84**, 201-209 (1980).
13. Tor E.C.L. R., Morten Meldel & Klaus Bock. *Synthesis of Unsymmetrical Trehalose Analogues by Silver Trifluoromethanesulphonate Promoted Glycosylations*, Journal of Carbohydrate Chemistry, **14(2)**, 197-211 (2006).
14. Lichtenthaler F. W., Klotz J., Flath F. J. *Acylation and Carbamoylation of D-Fructose: Acyclic, Furanoid and Pyranoid Derivatives and Their Conformational Features*, Leibigs Ann., 2069-2080 (1995).