

LIGNAN, CINNAMIC AMID VÀ FLAVONON GLYCOSIT TỪ GỖ CÂY ĐÓ TÀU (*AQUILARIA SINENSIS*)

Phạm Thị Phương Dung, Nguyễn Thị Thanh Hương, Trịnh Thị Thủy, Trần Văn Sung

Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 29-4-2010

Abstract

Agarwood is one of the famous incense, valuable products in tropical forest and is used as a sedative, analgesic and digestive in traditional medicines. From the wood of *Aquilaria sinensis* growing wild in Son La province, syringaresinol (1), (*E*)-*N*-feruloyltyramin (2), (*E*)-*N*-[2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]ferulamid (3), (*Z*)-*N*-[2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]ferulamid (4), 5,4'-dimethoxyflavone-7-*O*- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside (5), were isolated. Their structures were elucidated on the basis of MS and NMR spectral data.

Keywords: *Chinese eaglewood; Aquilaria sinensis*; syringaresinol; feruloyltyramine; cinnamic amide.

1. MỞ ĐẦU

Chi *Aquilaria* có 25 loài thuộc họ Trâm (Thymelaceae), trong đó khoảng 15 loài có khả năng tạo trầm. Loài *Aquilaria crassna* Pierre ex Lecomte (Dó bầu) và *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg. (*Chinese eaglewood*, Dó tàu) là những loài tạo được nhiều trầm nhất và chất lượng trầm thơm nhất [1, 2]. Trâm Việt Nam được xem là thượng hạng trên thị trường quốc tế và có giá luôn cao hơn các loại trầm khác. Từ Trâm hương thu tại Khánh Hòa, Việt Nam (Vietnamese agarwood), Jun-ya Ueda và cộng sự (2006) đã tìm được một sesquiterpen mới có hoạt tính tốt đối với hệ thần kinh khi thử *in vitro* [1].

Cây Dó tàu (*A. sinensis*) phân bố nhiều ở phía Nam Trung Quốc. Ở nước ta cây mọc tự nhiên và được trồng nhiều ở Sơn La, Điện Biên. Thành phần hoá học chủ yếu của cây *A. sinensis* là các hợp chất sesquiterpen và các dẫn xuất của lignan, nor-guaian [2, 5, 7]. Nghiên cứu gần đây của Jun Liu (2008) cho thấy dịch chiết ethanol gỗ cây *A. sinensis* có hoạt tính mạnh đối với tế bào ung thư dạ dày (IC₅₀ = 14,6 μ g/mL) [2]. Cho đến nay chưa có công bố nào về thành phần hoá học cây *A. sinensis* mọc ở Việt Nam. Tiến hành nghiên cứu gỗ cây Dó tàu mọc tự nhiên ở Sơn La, chúng tôi đã phân lập và xác định được cấu trúc của một lignan syringaresinol (1), ba dẫn xuất của cinnamic amid là (*E*)-*N*-feruloyltyramin (2), (*E*)-*N*-[2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]ferulamid (3), (*Z*)-*N*-[2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]ferulamid (4) và một flavonon glycosid là 5,4'-dimethoxyflavon-7-*O*- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranosid (5).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị, hóa chất

Phổ ESI-MS: Agilent 6310. Phổ HR-ESI-MS: FT-ICR-MS Varian. Phổ NMR: BRUKER Avance 500 spectrometer [499,8 MHz (¹H) và 125 MHz (¹³C, DEPT)]. Tín hiệu của TMS được dùng làm nội chuẩn cho phổ ¹H-NMR (δ = 0 ppm); tín hiệu dung môi CDCl₃ (δ = 77,0 ppm), DMSO (δ = 40,0 ppm) và CD₃OD (δ = 49,0 ppm) được dùng làm chuẩn cho phổ ¹³C-NMR. Sắc ký cột: Sephadex LH-20 hoặc silicagel 60, 0,06-0,2 mm (Merck) được dùng cho cột đầu; silicagel 60, 40 – 63 μ m (Merck) được dùng cho các cột tiếp theo; sắc ký lớp mỏng: silicagel 60 F-254 (Merck).

2.2. Mẫu thực vật

Mẫu gỗ Dó tàu được thu hái tại Chiềng An, TP. Sơn La tháng 5 năm 2009. Tên khoa học là *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg. do TS. Ngô Văn Trại, Viện Dược liệu Trung ương xác định, tiêu bản số: DB05/2009 được giữ tại Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3. Chiết, tách và số liệu phổ

1,3 kg mẫu gỗ Dó tàu đã phơi khô và xay nhỏ được ngâm chiết bằng MeOH (90%) ở nhiệt độ phòng, dung môi được cất loại dưới áp suất giảm (45°C). Dịch nước còn lại được phân bố trong *n*-hexan, EtOAc và *n*-BuOH, cất loại dung môi thu được 6,2; 3,0 và 15 g cặn các dịch chiết tương ứng. Cặn dịch chiết BuOH (15g) được phân tách thành 4

phân đoạn chính (ký hiệu là ASB1→ASB4) bằng sắc ký lọc gel sephadex LH-20 (MeOH). Tiến hành tách tiếp phân đoạn ASB2 (9 g) bằng sắc ký cột trên silicagel, dung môi rửa giải là CH₂Cl₂-MeOH (95:5→75:25), thu được 21 phân đoạn (ký hiệu là ASB2D1→ASB2D21).

2.3.1. Syringaresinol (1)

Phân đoạn ASB2D4 (310 mg) được chạy sắc ký lọc gel sephadex LH-20 (MeOH) và làm sạch bằng sắc ký cột silicagel, dung môi rửa giải là *n*-hexan-EtOAc (80:20→55:45) thu được 3 phân đoạn chính (ASB2D4-1→ASB2D4-3). Chất **1** màu tím nhạt (43mg, hl. 0,0033%) được tách ra từ phân đoạn ASB2D4-2. Phổ khối phân giải cao (HR-ESI-MS, positive ions, *m/z*): 441,1625 [M+Na]⁺ (theo tính toán C₂₂H₂₆O₈Na), 442,1671 [M+H+Na]⁺ (C₂₂H₂₇O₈Na). Số liệu phổ ¹H-, ¹³C-NMR: Bảng 1.

2.3.2. Dẫn xuất của cinnamic amid: (*E*)-*N*-feruloyltyramin (2), (*E*)-*N*-[2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]ferulamid (3), (*Z*)-*N*-[2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl] ferulamid (4)

Phân đoạn ASB2D6 (225,5mg) được tiến hành sắc ký cột trên silicagel, dung môi rửa giải là *n*-hexan-EtOAc-MeOH-H₂O (30:60:2:0,5→30:60:7:0,5) thu được 9 phân đoạn chính (ASB2D6-0→ASB2D6-8). Chất **2** (ký hiệu là ASB2D6.1, 37,2mg, hl. 0,0029%), dạng dầu, màu vàng, được tách ra từ phân đoạn ASB2D6-1. Số liệu phổ ¹H-, ¹³C-NMR, bảng 2.

Phân đoạn ASB2D10 (254 mg) được tiến hành sắc ký cột trên silicagel với dung môi rửa giải là *n*-hexan-EtOAc (40:60) → *n*-hexan-EtOAc-MeOH (30:60:1) thu được 4 phân đoạn chính (ASB2D10-1→ASB2D10-4). Chất ký hiệu là ASB2D10 (8 mg, hs. 0,00062%), dạng dầu, không màu được tách ra từ phân đoạn ASB2D10-2. Chất ASB2D10 gồm hai đồng phân **3** và **4**, số liệu phổ ¹H-, ¹³C-NMR,

bảng 3.

2.3.3. 5,4'-Dimethoxyflavon-7-O-β-D-xylopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranosid (5)

Chất **5** (50 mg, hs. 0,0038%), màu trắng, hình kim, được kết tinh từ phân đoạn ASB2D15 trong metanol. Phổ khối phân giải cao (HR-ESI-MS, positive ions, *m/z*): 593,1526 [M+H]⁺ (C₂₈H₃₃O₁₄, theo tính toán 593,1870), 299,0821 [M-(162+132)]⁺. Số liệu phổ ¹H-, ¹³C-NMR, bảng 4.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Dịch chiết metanol 90% của gỗ Dó tàu sau khi loại dung môi dưới áp suất giảm được phân bố lần lượt trong các dung môi *n*-hexan, etyl axetat và *n*-butanol. Cất loại dung môi thu được các cặn dịch chiết tương ứng. Từ cặn dịch chiết *n*-butanol bằng sắc ký lọc gel trên sephadex LH-20 và sắc ký cột nhanh (flash chromatography) trên silicagel với các hệ dung môi thích hợp đã phân lập được chất **1** - **5** (xem phần thực nghiệm 2.3).

Phổ khối phân giải cao (HR-ESI-MS) của chất **1** có pic ion ở *m/z* 441,1625 (C₂₂H₂₆O₈Na) [M+Na]⁺ (theo tính toán là 441,1525). Tuy nhiên, phổ NMR của chất **1** khá đơn giản và chỉ xuất hiện tín hiệu của một nửa số carbon và proton có trong phân tử, gợi ý rằng phân tử hoàn toàn đối xứng: Phổ ¹H-NMR có 1 tín hiệu singlet của bốn nhóm OCH₃ ở δ 3,90 (12H). Ở vùng thơm có 1 singlet ở δ 6,58 (4H), ngoài ra còn có duplét ở δ 4,73 (2H, *d*, *J* = 4,2 Hz, H-7/7') và duplét của duplét ở δ 3,09 (2H, *dd*, *J* = 4,2; 6,5 Hz, H-8/8'). Phổ ¹³C-NMR và DEPT cho số liệu phù hợp với phổ ¹H-NMR: δ_C 71,82 (2xCH₂-9/9'), 102,77 (4xCH-2/2'; CH-6/6'), 86,09 (2xCH-7/7'), 54,37 (2xCH-8/8') và 56,41 (4xOCH₃). Qua phân tích phổ và so sánh với tài liệu [4], cấu trúc của chất **1** được khẳng định là syringaresinol. Chất này lần đầu tiên được tách ra từ chi *Syringa*, họ Oleaceae và một số loài khác như *Liriodendron tulipifera* [7].

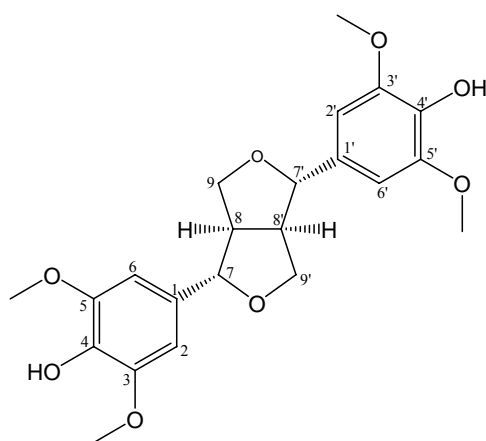
Bảng 1: Số liệu phổ ¹³C- và ¹H-NMR của syringaresinol [4] và chất **1** [125/500 MHz, δ(ppm), *J* (Hz), CDCl₃]

C		Syringaresinol δ _C [4]	δ _C	1 δ _H , <i>J</i> (Hz)
1, 1'	2Cq	132,13	132,13	
2, 2', 6, 6'	4CH	102,78	102,77	6,58, 4H, <i>s</i>
3, 3', 5, 5'	4Cq	147,19	147,20	
4, 4'	2Cq	134,38	134,37	
7, 7'	2CH	86,08	86,09	4,73, 2H, <i>d</i> (4,2)
8, 8'	2CH	54,38	54,37	3,09, 2H, <i>dd</i> (4,2; 6,5)
9, 9'	2CH ₂	71,83	71,82	4,28 <i>dd</i> (9,0; 6,5) 3,91 ^a <i>dd</i> (9,0; 4,2)
OMe	4CH ₃	56,41	56,41	3,90, 12H, <i>s</i>
OH				5,52, 2H, <i>br s</i>

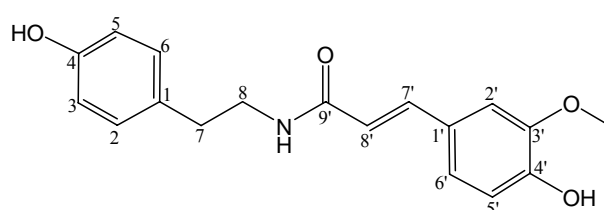
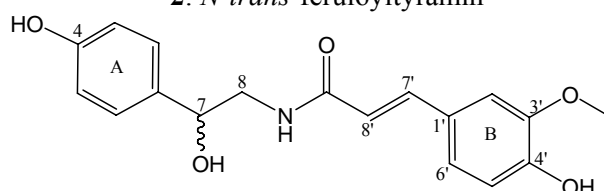
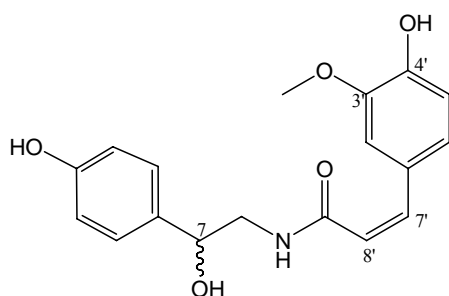
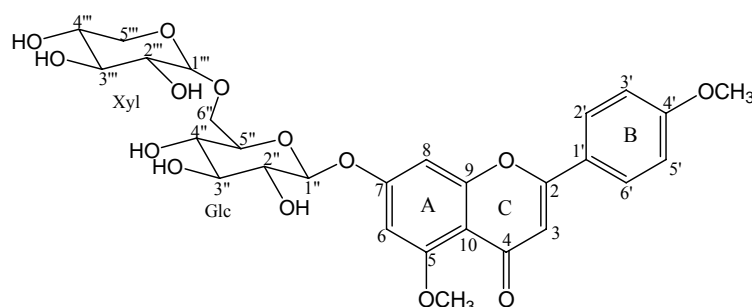
^aTín hiệu bị che phủ bởi tín hiệu của nhóm metoxy δ_C 3,90.

Chất **2-4** có hấp thụ mạnh dưới đèn tử ngoại ở bước sóng 254 nm. Chất **2** có công thức phân tử là $C_{18}H_{19}NO_4$ được xác định bằng cách kết hợp phổ 1H - ^{13}C -NMR và ion ở m/z 314 $[M+H]^+$ trong phổ khối ESI-MS. Trên phổ ^{13}C -NMR và DEPT xuất hiện 16 tín hiệu của 18 nguyên tử cacbon bao gồm: 6xCq (có 1 nhóm cacbonyl ở δ 169,14), 9xCH, 2xCH₂ và 1xCH₃. Phổ 1H -NMR có cặp doublet có cùng hằng số tương tác ($J = 15,7$ Hz) ở δ 7,46 (*d*, H-7') và 6,42 (*d*, H-8') cho thấy phân tử liên kết đôi có cấu hình *trans*. Cặp doublet có cùng hằng số tương tác *ortho* ($J = 8,4$ Hz) của bốn proton thơm ở δ 7,06 (2H, *d*, $J = 8,4$ Hz, H-2/H-6) và 6,74 (2H, *d*, $J = 8,4$ Hz, H-3/H-5), ứng với δ_C 130,7 (C-2/C-6) và δ 116,27 (C-3/C-5), cho phép dự đoán phân tử có vòng thơm có 2 nhóm thế ở vị trí *para* với nhau (vòng A). Cụm tín hiệu ở δ 7,11 (*d*, $J = 1,5$ Hz, H-2'), 7,03 (*dd*, $J = 1,5$; 8,4 Hz, H-6'), 6,81 (*d*, $J = 8,4$ Hz, H-5'), ứng với δ_C 111,62 (C-2'), 123,18 (C-6'), 116,47 (C-5') cho thấy phân tử còn có một nhân thơm (vòng B) có 3

nhóm thế ở C-1, C-3 và C-4. Phổ HMBC có tương tác của H-7'/C-9 (δ 169,14), C-2' (δ 111,62), C-6' (δ 123,18), khẳng định sự có mặt của nhóm feruloyl trong phân tử (bảng 2). Nhóm etylamin được xác định bởi sự hiện diện của hai triplet có cùng hằng số tương tác ($J = 7,5$ Hz) tại δ 2,77 (2H, *t*, H₂-7) và 3,48 (*t*, H₂-8,) trong phổ 1H -NMR và δ_C 35,75 (C-7) và 42,48 (C-8) ở phổ ^{13}C -NMR. Phổ HMBC có tương tác của C-9'/H-8, H-7', H-8' cho biết nhóm tyramin gắn với C-9' của nhân ferulic. Kết hợp số liệu phổ MS, NMR và so sánh với tài liệu [8], đã khẳng định được cấu trúc của chất **2** là *N-trans-feruloyltyramin* [*N*-(4-hydroxy-3-methoxy-*E*-cinnamoyl)]. *N-Trans-feruloyltyramin* có hoạt tính kìm hãm đông tụ máu và có tác dụng bảo vệ gan và được tìm thấy trong các loài *Aristolochia moupinensis*, *Cannabis sativa*, *Asimina triloba*, *Annona montana*, *Tribulus terrestris*, *Piper nigrum*, *Cananga odorata* [7].



1: Syringaresinol

2: *N-trans-feruloyltyramin*3: (*E*)-*N*-[2-Hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]ferulamid4: (*Z*)-*N*-[2-Hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl] ferulamid

5: 4',5-Dimethoxyflavon-7-O-[xylopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranosid]

Phổ 1H - và ^{13}C -NMR của chất có kí hiệu là ASB2D10 có các cặp tín hiệu khá giống nhau, nhưng lệch nhau một chút về độ chuyển dịch hóa học và hằng số tương tác, cho thấy đây là một hỗn hợp gồm hai đồng phân có tỉ lệ chất **3:4** = 3:1 được

xác định qua đường tích phân ở phổ 1H -NMR. Phổ khối phân giải cao HR-ESI-MS chỉ có một pic ion phân tử ở m/z 329,1267 ($C_{18}H_{19}O_5$) $[M]^+$ (theo tính toán 329,1233), cho thấy đây là hai đồng phân. Cả hai đồng phân **3** và **4** đều có nhóm thế ở vòng A và

B giống như chất **2** được khẳng định qua cụm tín hiệu ở δ_H 7,15 (*d*, 1,8 Hz, H-2'), 6,82 (*d*, 8,5 Hz, H-5'), 7,04 (*dd*, 1,7; 8,5 Hz, H-6') và δ 7,24 (*d*, 8,5 Hz, H-2/H-6) và 6,79 (*d*, 8,5 Hz, H-3/H-5) (đồng phân có hàm lượng lớn hơn, bảng 3). Khác với chất **2**, chất này chỉ có một nhóm metylen [δ 3,56 (*dd*, $J = 4,8$; 13,5 Hz, H-8A), 3,46 (*dd*, $J = 8,0$; 13,5 Hz, H-8B; δ_C 48,30, (C-8)], còn nhóm kia được thay thế bởi nhóm hydroxymethin [δ 4,70 (*dd*, $J = 5,0$; 7,7 Hz, H-7; δ_C 73,46 (C-7)] (chất **3**), khẳng định sự có mặt của nhóm 2-amino ethanoyl. Phổ HMBC có tương tác của H-8/C-9' (δ 169,53), C-7 (δ 73,46) chứng tỏ nhóm 2-hydroxy-2-[4-hydroxyphenyl]etylamin (octopamin) liên kết với C-9' (C=O) của ferulic. Phổ 1H -NMR của đồng phân có hàm lượng lớn hơn (**3**), có cặp doublet với hằng số tương tác của hai proton olefinic có cấu hình *trans* (15,7 Hz) ở δ 7,46 (*d*, H-7', δ_C 142,26) và 6,48 (*d*, H-8', δ_C 118,71), còn đồng phân có hàm lượng bé hơn (**4**), có tín hiệu doublet

của hai proton olefin có hằng số tương tác đặc trưng cho cấu hình *cis* (Z , $J=12,7$ Hz) (bảng 3) và ở phía trường cao hơn so với **3** (δ 6,64, H-7'; 5,85, H-8') [10]. Qua phân tích số liệu phổ (1H -, ^{13}C -NMR, HMBC, HSQC) và so sánh với dữ liệu phổ [9,10] (bảng 3), đã khẳng định được phân đoạn ASB2D10 gồm hai đồng phân *trans* và *cis* (*E* và *Z*) của *N*-[2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]ferulamid. Gần đây (2006), Marina và cộng sự đã phân lập được isomer có cấu hình *S* tại C-7 từ cây *Aptenia cordifolia*, còn isomer cấu hình *R* có hoạt tính kháng nấm tốt đã được tìm thấy trong cây *Lycium chinense* [9]. Nesterenco và cộng sự (2003) đã tổng hợp chất này, vì đây là alkaloid có phân tử nhỏ nhưng có hoạt tính làm chết tế bào theo chương trình một cách chọn lọc (selectively induces apoptosis) [9]. Theo chúng tôi được biết đây là lần đầu tiên dẫn xuất axit cinnamic amid được tìm thấy trong cây Dó tàu (*A. sinensis*) [7].

Bảng 2: Số liệu phổ ^{13}C - và 1H -NMR của *N-trans*-feruloyltyramin [8] và chất **2** [125 MHz, δ (ppm), CD_3OD , δ (ppm)]

C	<i>N-trans</i> -feruloyltyramin [8]		2		
	δ_C	δ_H , J (Hz)	δ_C	δ_H , J (Hz)	Tương tác HMBC (C/H)
1	131,3		131,30		H-8/H-5
2	130,7	7,04 <i>d</i> (8,3)	130,70	7,06 <i>d</i> (8,5)	H-6/H-7
3	116,3	6,71 <i>d</i> (8,3)	116,27	6,74 <i>d</i> (8,5)	H-5
4	156,9		156,84		H-2/H-6; H-3/H-5
5	116,3	6,71 <i>d</i> (8,3)	116,27	6,74 <i>d</i> (8,5)	H-3
6	130,7	7,04 <i>d</i> (8,3)	130,70	7,06 <i>d</i> (8,5)	H-2
7	35,8	2,74 <i>t</i> (7,3)	35,75	2,77 2H <i>t</i> (7,5)	H-2, H-6, H-8
8	42,5	3,45 <i>t</i> (7,3)	42,48	3,48 2H <i>t</i> (7,5)	H-7
1'	128,3		128,29		H-5', H-8'
2'	111,5	7,10 <i>d</i> (1,2)	111,62	7,11 1H <i>d</i> (1,5)	H-6'
3'	149,3		149,24		H-2'
4'	149,8		149,76		3'-OCH ₃ , H-2'/H-6'
5'	116,5	6,78 <i>d</i> (8,1)	116,47	6,81 <i>d</i> (8,4)	
6'	123,2	7,02 <i>dd</i> (8,1, 1,2)	123,18	7,03 <i>dd</i> (1,5; 8,4)	H-2', H-7'
7'	142,0	7,42 <i>d</i> (15,6)	141,99	7,46 <i>d</i> (16)	H-2', H-6'
8'	118,7	6,39 <i>d</i> (15,6)	118,80	6,42 <i>d</i> (16)	H-7'
9'	169,2		169,14		H-8, H-7', H-8'
3'-OMe	56,4	3,88 <i>s</i> (3H)	56,41	3,88 <i>s</i> (3H)	
NH				3,84 <i>br d</i> (7,5)	

Chất **5** phát quang mạnh dưới ánh sáng tử ngoại (254 nm) và hiện màu vàng cam với thuốc thử Dragendorff. Công thức phân tử của chất **5** là $C_{28}H_{32}O_{14}$, được xác định bằng cách kết hợp phổ 1H -, ^{13}C -NMR và mảnh ion ở m/z 593,1526 ($C_{28}H_{33}O_{14}$) [$M+H$]⁺ (theo tính toán là 593,1870) trong phổ khối

phân giải cao HR-ESI-MS (positive ions). Mảnh ion ở m/z 299,0821 [$M+H-(162+132)$]⁺, gợi ý cho thấy chất này có thể có một đường hexose và một đường pentose. Phổ ^{13}C -NMR và DEPT cho thấy phần aglycon có 15 nguyên tử cacbon ở phía trường thấp (δ_C 96,6 - 176,8 ppm), trong đó có 8Cq (có 1 nhóm

cacbonyl ở δ 176,85), 7 nhóm CH và ở phía trường cao có hai nhóm metoxyl. Phổ $^1\text{H-NMR}$ có singlet của 2 proton thơm ở δ 6,87 (*br s*, H-6) và 7,04 (*br s*, H-8) cho thấy vòng A có nhóm thế ở C-5 và C-7 và tín hiệu singlet ở δ 6,77 là của H-3. Cặp duplet của 4 proton thơm ở δ 8,02 và 7,10 (mỗi tín hiệu 2H, *d*) có cùng hằng số tương tác *ortho* ($J = 8,3$ Hz) cho thấy vòng B có nhóm thế ở C-4'. Phổ HMBC khẳng định thêm kết luận này qua tương tác của nhóm methoxyl với C-4' ($\text{CH}_3/\text{C-4}'$) và nhóm metoxyl còn lại gắn với C-5 ($\text{CH}_3/\text{C-5}$) (bảng 2). Phổ $^1\text{H-}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ của phần aglycon cho số liệu phù hợp với phổ của aglycon của chất 5,4'-dimethoxyflavon-7-O-glucopyranoside [6] và phần đường phù hợp với phổ của glucose⁶→¹xylose của 5,4'-dimethoxyflavon-7-O-glucoxyloside [5]. Vị trí của các nhóm thế và liên kết giữa hai đường được khẳng định thêm qua tương

tác C-H trong phổ hai chiều HMBC. Tương tác của proton anome H-1"/C-7 cho thấy đường glucose gắn với C-7 và tương tác của H-1"/C-6" cho biết hai đường có liên kết C-6"-C-1" (xylose¹→⁶glucose) (bảng 2). Hằng số tương tác của hai proton anome ở δ 4,79 (*d*, $J = 7,4$ Hz, H-1") và δ 4,20 (*d*, 7,4 Hz, H-1") cho biết hai đường có cấu hình β . Kết hợp số liệu phổ MS, NMR và so sánh với tài liệu [5,6] đã khẳng định được cấu trúc của chất **5** là 5,4'-dimethoxyflavon-7-O- $[\beta\text{-D-xylopyranosyl-(1}\rightarrow\text{6)-}\beta\text{-D-glucopyranosid}]$ (5,4'-dimethoxyflavon-7-O-glucoxylosid). Chất này đã được tách ra lần đầu tiên từ cây *Dirca palustris* [5]. Mới đây (2009), Jin Qi và cộng sự đã phân lập được một dẫn xuất của **5** là 7,4'-dimethoxyflavon-5-O-glucoxyloside từ lá cây Dó tàu (*A. sinensis*) [6].

Bảng 3: Số liệu phổ $^{13}\text{C-}$, $^1\text{H-NMR}$ của chất **3+4** và của **3** [9]
[125/500 MHz, δ (ppm), CD_3OD , δ (ppm)]

C	ASB2D10				
	<i>(E)-N</i> -[2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl] ferulamid [9]		3^a		4^b
	δC	δH , J (Hz)	δC^a	δH , J (Hz)	δH , J (Hz)
1	134,5		134,76		
2	128,4	7,22 <i>d</i> (8,9)	128,47	7,24 <i>d</i> (8,5)	7,19 <i>d</i> (8,5)
3	116,5	6,77 <i>d</i> (8,9)	116,15	6,79 <i>d</i> (8,5)	6,77 <i>d</i> (8,5)
4	158,1		158,05		
5	116,5	6,77 <i>d</i> (8,9)	116,15	6,79 <i>d</i> (8,5)	6,77 <i>d</i> (8,5)
6	128,4	7,22 <i>d</i> (8,9)	128,47	7,24 <i>d</i> (8,5)	7,19 <i>d</i> (8,5)
7	73,5	4,72 <i>dd</i> (7,8, 4,9)	73,46	4,74 <i>dd</i> (7,7, 5,0)	4,70 <i>dd</i> (4,9; 7,7)
8	48,1	A 3,53 <i>dd</i> (13,7, 4,9) B 3,44 <i>dd</i> (13,7, 7,8)	48,30	3,56 <i>dd</i> (13,5, 4,8) 3,46 <i>dd</i> (13,5, 7,9)	3,56 <i>dd</i> (13,5, 4,8) 3,43 <i>dd</i> (13,5, 7,9)
1'	128,4		128,33		
2'	111,7	7,12 <i>d</i> (1,9)	111,67	7,15 <i>d</i> (1,8)	7,40 <i>d</i> (1,8)
3'	149,9		149,32		
4'	149,3		149,86		
5'	116,1	6,79 <i>d</i> (8,8)	116,49	6,82 <i>d</i> (8,2)	6,76 <i>d</i> (8,2)
6'	123,3	7,03 <i>dd</i> (1,9; 8,8)	123,30	7,04 <i>dd</i> (1,7; 8,5)	6,96 <i>dd</i> (1,9; 8,2)
7'	142,3	7,44 <i>d</i> (15,8)	142,26	7,46 <i>d</i> (15,7)	6,64 <i>d</i> (12,7)
8'	118,7	6,45 <i>d</i> (15,8)	118,71	6,48 <i>d</i> (15,7)	5,85 <i>d</i> (12,7)
9'	169,6		169,53		
3'-OMe	56,4	3,87 <i>s</i>	56,46	3,90 <i>s</i>	3,86 <i>s</i>
NH				4,55 <i>br s</i>	4,55 <i>br s</i>

^aTín hiệu có cường độ lớn hơn; ^bTín hiệu có cường độ nhỏ hơn trong phổ của ASB2D10.

Bảng 4: Số liệu phổ ^{13}C -, ^1H -NMR của chất **5** và tài liệu [5, 6]
[125/500 MHz, δ (ppm), DMSO]

C	δC [5,6]	δC , 5	δH , [5,6]	δH , J(Hz), 5	Tương tác HMBC (H/C)
2	161,5	160,9			
3	105,9	106,5	6,71 1H, <i>s</i>	6,77 1H, <i>s</i>	C-2, C-4, C-1'
4	176,9	176,9			
5	163,6	163,6			
6	103,6	102,9	6,91 1H, <i>d</i> (2,3)	6,88 1H, <i>s</i>	C-5, C-7, C-8, C-9
7	158,3	158,1			
8	96,7	96,6	7,08 1H, <i>d</i> (2,3)	7,04 1H, <i>s</i>	C-6, C-7, C-9, C-10
9	158,5	158,5			
10	109,4	109,2			
1'	121,2	122,7			
2', 6'	128,2	128,0	7,93 2H, <i>d</i> (8,7)	8,02 2H, <i>d</i> (8,3)	C-3'/5', C-4'
3', 5'	114,5	114,5	7,11 2H, <i>d</i> (8,7)	7,10 2H, <i>d</i> (8,3)	C-2'/6', C-1'
4'	160,9	160,1			
1''	104,4	103,7	4,78 1H, <i>d</i> (7,6)	4,79 1H, <i>d</i> (7,4)	C-7
2''	76,5	76,6	2,93-4,00 11H <i>m</i> (H-2''-H-6''; H-1'''-H-5''')	3,12 1H, <i>t</i> (8,3)	
3''	75,9	75,4		3,74 1H, <i>m</i>	
4''	69,8	69,8		3,23 1H, <i>br d</i> (3,3)	C-3'', C-6''
5''	77,5	76,6		3,35 1H, <i>m</i>	C-4''
6''	68,7	68,7		3,98 1H, <i>d</i> (10,9)	
				3,71 1H, <i>d</i> (10,9)	
1'''	104,1	104,1		4,20 1H, <i>d</i> (7,4)	C-6''
2'''	73,4	73,44		3,00 1H, <i>br d</i> (7,4)	
3'''	73,3	73,37		3,12 1H, <i>m</i>	
4'''	69,5	69,5		3,58 1H, <i>t</i> (8,3)	
5'''	65,6	65,6	3,04 1H, <i>br d</i> (8,3)		
OMe-5	56,1	56,1	3,90 <i>s</i>	3,90 <i>s</i>	C-5
OMe-4'	56,1	55,5	3,85 <i>s</i>	3,89 <i>s</i>	C-4'
OH			10,36 <i>br s</i>	5,57; 5,16; 4,92 <i>br s</i>	

Lời cảm ơn: Chúng tôi xin chân thành cảm ơn TS. Ngô Văn Trại, Viện Dược liệu Trung ương, ThS. Nguyễn Thế Anh, Viện Hóa học về việc xác định mẫu thực vật; UBND tỉnh Sơn La về việc hỗ trợ kinh phí cho đề tài nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Jun-Ya Ueda, Lisa Imamura, Yashurio Tezuka, Quan L. Tran, Masaaki Tsuda, Shigetoshi Kadota. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 14, 3571 - 3574 (2006).
2. Jun Liu, Jiao Wu, You Xing Zhao, Yuan Yaun Deng, Wen Li Mei, Hao Fu Dai. *Chinese Chemical Letters*, 19, 934 - 936 (2008).
3. Nguyễn Thị Thùy Trang, Trần Lê Quan, Hồ Văn Hoàng, 2003. Hội nghị Khoa học và công nghệ hóa học hữu cơ toàn quốc lần thứ IV, Hà Nội, (3a) 528 - 530; (3b) 531 - 534.
4. Fumico Abe, Tatsuo Yamauchi. *Phytochemistry*, 27 (2), 575 - 577 (1988).
5. Russel S. Ramsewak, Muraleecharan G. Nair, David L. Dewitt, William G. Matt G Mattson and Jon Zasada. *J. Nat. Prod.*, 62, 1558 - 1561 (1999).
6. Jin Qi, Jing-Jing Lu, Ji-Hua Liu, Bo-Yang Yu. *Chem. Pharm. Bull.*, 57 (2), 134 - 137 (2009).
7. *Dictionary of Natural Products*, version 18:1, Copyright©1982-2009 Chapman & Hall/CRC 2007.
8. Pei-Lin Wu, T-Hsien Chuang, Cai-Xia He, Tian-Shung Wu. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 12, 2193 - 2197 (2004).
9. Marina DellaGreca, Lucio Previtera, Raffaella Purcaro and Armando Zarrelli. *Tetrahedron*, 62, 2877 - 2882 (2006).
10. Chung-Yi Chen, Fang-Rong Chang, Hsin-Fu Yen and Yang-Chang Wu. *Phytochemistry*, 49 (5), 1443 - 1447 (1998).