

CÁC HỢP CHẤT XANTHONE TỪ KEO ONG KHÔNG NGÒI ĐỐT TETRIGONA IRIDIPENNIS THU TẠI BÌNH ĐỊNH

Đến tòa soạn 05-01-2023

Diệp Thị Lan Phương^{1*}, Nguyễn Lê Tuấn^{1*}, Nguyễn Thị Nghĩa¹, Võ Thị Thanh Tuyền¹,
Nguyễn Thu Hằng², Nguyễn Thành Công^{2,3}, Nguyễn Hồng Khuyên³,
Nguyễn Quốc Vượng⁴, Lê Nguyễn Thành⁴

1. Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn

2. Trường Đại học Dược Hà Nội

3. Khoa Dược, Trường Đại học Đại Nam

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

*Email: diepthylanphuong@qnu.edu.vn

SUMMARY

XANTHONES FROM PROPOLIS OF TETRIGONA IRIDIPENNIS STINGLESS BEE COLLECTED IN BINH DINH PROVINCE

*Propolis is a beehive product containing plant resin and beeswax, that is used for protecting the beehive from disease pathogen. Propolis possesses wide range of biological and pharmacological properties. The chemical constituents of propolis are quite diverse and propolis chemistry depends on the geographical origin, plant species, and bee species. In our investigation, four xanthones including cochinchinone A (1), cratoxylumxanthone B (2), cochinchinone K (3) and γ -mangostin (4) were isolated from stingless bee *Tetrigona irridipennis* propolis collected in Binhdin province. Their chemical structures were elucidated by NMR, MS spectral analysis and comparison with reported literatures. Our chemical study suggested that *Cratoxylum cochinchinense* is one of plant sources for propolis of stingless bee *Tetrigona irridipennis* in Binhdin province.*

Keywords: Stingless bee, *Tetrigona irridipennis*, *Cratoxylum cochinchinense*, xanthone, propolis

1. MỞ ĐẦU

Ong không ngòi đốt có hơn 500 loài trên thế giới, phân bố chủ yếu ở khu vực nhiệt đới và cận nhiệt đới như các nước châu Nam Mỹ, các nước Đông Nam Á, Australia và châu Phi. Trong đó có khoảng hơn 10 loài đã tìm thấy ở Việt Nam, được phân chia thuộc hai giống *Lisotrigona* và *Trigona* [1]. Bên cạnh mật ong có giá trị dược liệu, ong không ngòi đốt còn cho keo ong là hỗn hợp nhựa cây với chất tiết ra từ tuyến nước bọt của loài ong, được sử dụng để hàn kín tổ giúp bảo vệ sự phát triển của ấu trùng và bản thân khỏi sự tấn công của tác nhân gây bệnh. Keo ong không ngòi đốt có nhiều hoạt tính sinh học đáng quan tâm như

kháng khuẩn, chống ung thư, kháng viêm. Thành phần hóa học của keo ong không ngòi đốt được quan tâm nghiên cứu trong những năm gần đây do sự đa dạng về loài và khu vực địa lý. Thành phần hóa học keo ong gồm các nhóm chất hợp chất flavonoid, terpene, phenolic [2]. Tuy nhiên chưa có nhiều nghiên cứu về các loại keo ong không ngòi đốt ở Việt Nam, đặc biệt thành phần hóa học và hoạt tính sinh học. Một số các nhóm chất phenolic, isoflavanoid, lignan, xanthone, triterpene đã được phân lập từ keo ong *Lisotrigona furva*, *Lisotrigona cacciae* và *Trigona minor* thu tại một số địa phương như Bình Định, Hòa Bình, Bến Tre [3,4,5,6,7]. Trong nghiên cứu này,

chúng tôi báo cáo phân lập và xác định cấu trúc bốn hợp chất xanthone từ keo ong không ngòi đốt *Tetrigona iridipennis* thu tại huyện Vân Canh, tỉnh Bình Định.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu

Keo ong không ngòi đốt thu tại nhà nuôi ong ở huyện Vân Canh, Bình Định vào tháng 03/2022. Loài ong không ngòi đốt được PGS.TS Nguyễn Thị Phương Liên, Phòng côn trùng học, Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật, Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam xác định tên khoa học là *Tetrigona iridipennis* Smith., tông Meliponini, họ Apidae. Mẫu sinh vật được lưu tại phòng côn trùng học, Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật, mã số BĐ/03/22.

2.2. Hóa chất, dung môi, máy móc

Dung môi, hóa chất dùng để chiết xuất, phân lập đạt tiêu chuẩn thí nghiệm. Pha tĩnh dùng trong sắc ký cột: silica gel pha thường (240-430 mesh, Merck) và Sephadex LH-20. Sắc ký lớp mỏng được thực hiện trên bản mỏng trắng sẵn (Merck 60 F₂₅₄). Quan sát bằng đèn tử ngoại bước sóng 254 nm hay phun thuốc thử sulfuric acid 10%, sau đó sấy nóng. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) được ghi trên máy phổ Bruker 600 MHz và AM500 MHz, Viện Hóa học. Phổ khối lượng (ESI-MS) được đo trên máy Agilent 1260 LC/MS, Viện Hóa sinh biển.

2.3. Chiết xuất và phân lập các hợp chất

Mẫu keo ong *T. iridipennis* (255 g) được chiết bằng dung môi EtOH 90% ở nhiệt độ phòng (2,5 L/lần x 4 lần), thời gian chiết mỗi lần là 24 giờ. Sau khi ngâm chiết, dịch chiết được lọc và cô loại dung môi dưới áp suất thu được cặn EtOH tổng (152 g). Cặn EtOH được phân bố vào 500 mL nước và chiết với dung môi EtOAc, quá trình chiết thực hiện 4 lần, mỗi lần sử dụng 500 mL. Dịch chiết được cô cất chân không thu được cặn chiết EtOAc (128 g). Cặn EtOAc (128 g) được đưa lên cột silica gel pha thường, rửa giải với hệ dung môi hexane/EtOAc (tỷ lệ EtOAc tăng dần từ 0-100%) để thu được 15 phân đoạn (F1-F15).

Phân đoạn F7 (3 g) được phân lập trên cột silica gel pha thường, rửa giải bằng hexane/acetone (19/1) thu được 8 phân đoạn (F7.1-F7.8). Phân đoạn F7.7 (236 mg) được tinh chế trên cột silica gel pha thường, rửa giải

bằng hexane/EtOAc (19/1) thu được hợp chất **1** (10,0 mg).

Phân đoạn F10 (5,1 g) được phân lập trên cột silica gel pha thường, rửa giải bằng hexane/EtOAc (19/1) thu được 12 phân đoạn (F10.1-F10.12). Phân đoạn F10.10 (350 mg) được tinh chế trên cột Sephadex, rửa giải với dung môi MeOH thu được 5 phân đoạn (F10.10.1-F10.10.5). Phân đoạn F10.10.2 (48.5 mg) được tinh chế trên cột silica gel pha thường, rửa giải với dung môi hexane/EtOAc (19/1) thu được hợp chất **2** (6,8 mg) và **3** (3,5 mg).

Phân đoạn F13 (2,45 g) được phân lập trên cột silica gel pha thường, rửa giải bằng hexane/EtOAc (9/1) thu được 6 phân đoạn (F13.1-F13.6). Phân đoạn F13.3 (200 mg) được tinh chế trên cột Sephadex, rửa giải với dung môi MeOH thu được hợp chất **4** (3,0 mg). Cấu trúc các hợp chất phân lập được trình bày ở hình 1.

Cochinchinone A (1): chất rắn màu vàng. ESI-MS [M+H]⁺ 449. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 13,12 (1H, s, 1-OH), 7,50 (1H, d, *J* = 3,0 Hz, H-8), 7,36 (1H, d, *J* = 8,4 Hz, H-5), 7,25 (1H, dd, *J* = 3,0; 8,4 Hz, H-6), 6,45 (1H, s, OH), 5,49 (1H, s, OH), 5,28 (2H, m, H-2', H-2''), 5,05 (1H, t, *J* = 7,2 Hz, H-6''), 3,56 (2H, d, *J* = 7,2 Hz, H-1''), 3,46 (2H, d, *J* = 6,6 Hz, H-1'), 2,09 (2H, m, H-5''), 2,05 (2H, m, H-4''), 1,88 (3H, s, H-9''), 1,85 (3H, s, H-5'), 1,76 (3H, s, H-4'), 1,63 (3H, s, H-8''), 1,57 (3H, s, H-10''). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): Xem bảng 1.

Cratoxylumxanthone B (2): chất rắn màu vàng. ESI-MS [M+H]⁺ 465. ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ (ppm): 7,46 (1H, d, *J* = 3,0 Hz, H-8), 7,35 (1H, d, *J* = 9,0 Hz, H-5), 7,25 (1H, dd, *J* = 3,0; 9,0 Hz, H-6), 5,26 (1H, t, *J* = 7,0 Hz, H-2''), 4,99 (1H, m, H-6''), 4,78 (1H, t, *J* = 7,0 Hz, H-2'); 3,42 (2H, m, d, H-1'), 3,16 (2H, d, *J* = 7,5 Hz, H-1''), 2,05 (2H, m, H-5''), 1,99 (2H, m, H-4''), 1,87 (3H, s, H-9''), 1,50 (3H, s, H-8''), 1,49 (3H, s, H-10''), 1,30 (3H, s, H-4'), 1,27 (3H, s, H-5'). ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ (ppm): Xem bảng 1.

Cochinchinone K (3): chất rắn màu vàng. ESI-MS [M+H]⁺ 449. ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ (ppm): 7,50 (1H, d, *J* = 2,5 Hz, H-8), 7,38 (1H, d, *J* = 9,0 Hz, H-5); 7,26 (1H, dd, *J* = 3,0 Hz; 9,0 Hz, H-6), 5,23 (1H, t, *J* = 7,0

Hz, H-2''), 4,99 (1H, m, H-6''), 3,54 (2H, d, $J = 7,5$ Hz, H-1''), 2,78 (2H, m, H-1'), 2,05 (2H, m, H-5''), 2,00 (2H, m, H-4''); 1,90 (3H, s, H-9''), 1,72 (2H, m, H-2'), 1,49 (3H, s, H-8''), 1,47 (3H, s, H-10''); 1,29 (6H, s, H-4', H-5'). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ (ppm): Xem bảng 1.

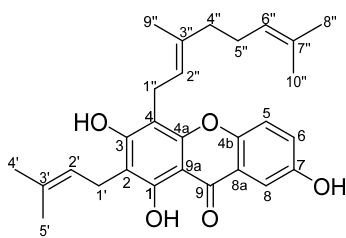
γ -Mangostin (4): chất rắn màu vàng. **ESI-MS** $[\text{M}+\text{H}]^+$ 397. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ (ppm): 6,67 (1H, s, H-5), 6,26 (1H, s, H-4), 5,26 (2H, m, H-2', H-2''), 4,13 (2H, d, $J = 6,6$ Hz, H-1''), 3,31 (2H, d, $J = 7,0$ Hz, H-1'), 1,85 (3H, s, H-5''), 1,80 (3H, s, H-4'), 1,68 (6H, s, H-4'', H-5'). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ (ppm): Xem bảng 1.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

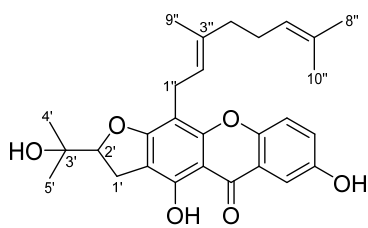
Hợp chất **1** thu được dưới dạng tinh thể hình kim màu vàng. Dữ liệu phổ NMR cho tín hiệu của hợp chất xanthone có thể các nhóm prenyl. Phổ $^1\text{H-NMR}$ cho tín hiệu 3 proton vòng thơm của một hệ ABX ở δ_{H} 7,50 (1H, d, $J = 3,0$ Hz, H-8), 7,36 (1H, d, $J = 8,4$ Hz, H-5), 7,25 (1H, dd, $J = 3,0$; 8,4 Hz, H-6), tín hiệu của nhóm prenyl tại δ_{H} 5,28 (1H, m, H-2'), 3,46 (2H, d, $J = 6,6$ Hz, H-1'), 1,85 (3H, s, H-5'), 1,76 (3H, s, H-4'), và tín hiệu của một nhóm geranyl ở δ_{H} 5,28 (1H, m, H-2''), 5,05 (1H, t, $J = 7,2$ Hz, H-6''), 3,56 (2H, d, $J = 7,2$ Hz, H-1''), 2,09 (2H, m, H-5''), 2,05 (2H, m, H-4''), 1,88 (3H, s, H-9''), 1,63 (3H, s, H-8''), 1,57 (3H, s, H-10''). Ngoài ra còn có tín hiệu của ba nhóm hydroxyl tại δ_{H} 13,12; 6,45 và 5,49 ppm trong đó tín hiệu nhóm OH tại 13,12 là tín hiệu proton có cầu nối hydrogen. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ (Bảng 1) cho tín hiệu của 28 carbon, trong đó có 13 tín hiệu của vòng xanthone với nhóm carbonyl tại δ_{C} 182,2 (C-9) và 12 carbon vùng thơm từ 161,0-103,3 ppm. Tín hiệu nhóm prenyl tại δ_{C} 135,0 (C-3'), 121,6 (C-2'), 21,6 (C-1'), 17,9 (C-4'), 25,8 (C-5') được xác định bởi phổ HSQC và các tín hiệu trên phổ HMBC của H-1' (δ_{H} 3,46), H-4' (δ_{H} 1,76) và H-5' (δ_{H} 1,85) đến C-2' (δ_{C} 121,6), và C-3' (δ_{C} 135,0). Tương tác HMBC giữa proton H-1' (δ_{H} 3,46) với các carbon C-1 (δ_{C} 158,4)/C-2 (δ_{C} 109,1)/C-3 (δ_{C} 161,0) cho phép xác định nhóm prenyl được gắn ở vị trí C-2 (Hình 2). Tương tự, 10 tín hiệu carbon nhóm geranyl tại δ_{C} 137,8 (C-3''), 131,8 (C-7''), 123,9

(C-6''), 121,6 (C-2''); 40,7 (C-4''); 17,7 (C-8''); 26,4 (C-5''), 21,8 (C-1''), 25,6 (C-10''), 16,3 (C-9'') được xác định bằng phổ HSQC và các tương tác HMBC của H-8'' (δ_{H} 1,63), H-10'' (δ_{H} 1,57) đến C-7'' (δ_{C} 131,8) và H-9'' (δ_{H} 1,88) đến C-3'' (δ_{C} 137,8) (Hình 2). Nhóm geranyl thế tại vị trí C-4 được xác định bởi tương tác HMBC giữa proton H-1'' (δ_{H} 3,56) với các carbon C-3 (δ_{C} 161,0)/C-4 (δ_{C} 105,1)/C-4a (δ_{C} 153,0) (Hình 2). Phổ khối lượng cho tín hiệu ion giả phân tử ở m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ 449, kết hợp với phổ NMR cho phép xác định chất **1** có CTPT là $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_5$ ($M=448$). Căn cứ vào phân tích phổ NMR, MS và so với tài liệu đã công bố [8], hợp chất **1** được xác định là cochinchinone A (Hình 1).

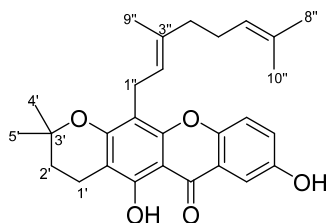
Chất **2** được phân lập dưới dạng chất rắn màu vàng. Phổ $^1\text{H-NMR}$ cũng cho các tín hiệu của hợp chất xanthone với tín hiệu của 3 proton hệ ABX tại δ_{H} 7,46 (1H, d, $J = 3,0$ Hz, H-8), 7,35 (1H, d, $J = 9,0$ Hz, H-5), 7,25 (1H, dd, $J = 3,0$; 9,0 Hz, H-6); tín hiệu của 1 nhóm geranyl tại δ_{H} 5,26 (1H, t, $J = 7,0$ Hz, H-2''), 4,99 (1H, m, H-6''), 3,16 (2H, d, $J = 7,5$ Hz, H-1''), 2,05 (2H, m, H-5''), 1,99 (2H, m, H-4''), 1,87 (3H, s, H-9''), 1,50 (3H, s, H-8''), 1,49 (3H, s, H-10'') và tín hiệu vòng furan thế tại δ_{H} 4,78 (1H, t, H-2'), 3,47 (2H, m, H-1'), 1,30 (3H, s, H-4'), 1,27 (3H, s, H-5'). Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ (Bảng 1) cho 28 tín hiệu carbon gồm 13 tín hiệu vòng xanthone, trong đó có nhóm carbonyl tại δ_{C} 182,2 (C-9), 10 tín hiệu của nhóm geranyl và 5 tín hiệu vòng furan tại δ_{C} 22,8 (C-1'), 92,6 (C-2'); 72,4 (C-3') và 24,6 (C-4') và 25,9 (C-5'). Trên phổ HMBC có các tương tác của H-2' (δ_{H} 4,78) với C-2 (δ_{C} 108,4), C-3 (δ_{C} 167,0), tương tác của H-4' (δ_{H} 1,30) và H-5' (δ_{H} 1,27) đến C-2' (δ_{C} 92,6) và C-3' (δ_{C} 72,4) (Hình 2). Tương tự như hợp chất **1**, nhóm geranyl được xác định gắn ở vị trí C-4 dựa trên tương tác HMBC của H-1'' (δ_{H} 3,16) với C-3, C-4 (δ_{C} 104,6) và C-4a (δ_{C} 156,5) (Hình 2). Phổ khối lượng cho tín hiệu ion giả phân tử ở m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ 465, kết hợp với phổ NMR cho phép xác định chất **2** có CTPT là $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_6$ ($M=464$). Từ các dữ kiện phổ NMR, MS và so sánh với tài liệu tham khảo [9] gợi ý cho biết đây là hợp chất cratoxylumxanthone B (Hình 1).



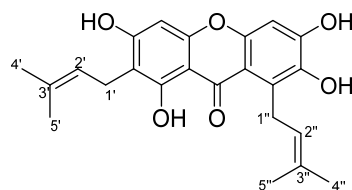
Cochinchinone A (1)



Cratoxylumxanthone B (2)



Cochinchinone K (3)



γ -Mangostin (4)

Hình 1. Cấu trúc các hợp chất xanthone phân lập từ keo ong *Tetrigona iridipennis*

Bảng 1. Dữ liệu phổ ^{13}C -NMR của các hợp chất phân lập 1-4 và tài liệu tham khảo

	1		2		3		4	
C	δ^a	δ^b [8]	δ^c	δ^b [9]	δ^c	δ^b [10]	δ^c	δ^b [11]
1	158,4	159,3	156,6	155,7	159,3	159,0	161,5	161,7
2	109,1	109,3	108,4	108,3	112,4	112,2	111,1	112,6
3	161,0	161,3	167,0	165,9	162,2	161,9	163,3	163,0
4	105,1	103,7	104,6	101,7	107,8	107,4	92,9	93,4
4a	153,0	154,7	156,5	154,9	155,1	153,9	156,2	156,1
4b	150,5	155,8	151,3	149,9	151,3	150,8	154,0	152,5
5	119,0	119,8	119,8	118,3	119,7	119,7	100,9	101,5
6	123,9	125,0	125,2	124,7	125,3	124,8	153,3	153,9
7	152,4	150,9	155,3	153,9	154,5	154,5	142,0	141,9
8	109,1	106,8	109,3	108,3	109,4	109,2	129,4	129,5
8a	120,7	121,7	121,9	120,5	121,9	121,6	112,1	111,1
9	180,9	181,7	182,2	180,6	182,2	180,5	183,5	183,6
9a	103,2	103,7	103,4	103,3	103,7	103,2	103,9	104,2
1'	21,6	22,4	22,8	26,4	18,3	17,7	22,2	22,4
2'	121,6	123,1	92,6	91,6	43,0	42,4	124,9	124,1
3'	135,0	132,5	72,4	70,3	71,8	71,5	131,6	131,7
4'	17,9	17,7	24,6	24,2	29,3	29,7	26,1	26,4
5'	25,8	25,7	25,9	25,3	29,3	29,7	17,9	18,4
1''	21,8	22,2	27,7	21,7	22,6	22,4	26,6	26,8
2''	121,6	123,2	123,2	121,9	123,8	123,5	124,0	125,0
3''	137,8	136,1	136,2	134,9	135,8	135,2	131,7	131,6
4''	40,7	40,4	40,7	39,5	40,7	40,4	18,3	18,8
5''	26,4	23,3	27,5	26,4	27,5	27,2	25,9	26,5
6''	123,9	125,1	125,1	123,7	125,2	125,0		
7''	131,8	132,5	132,1	130,7	132,0	131,5		
8''	17,7	18,0	17,6	16,8	17,6	17,6		
9''	16,3	16,5	16,4	15,5	16,5	16,3		
10''	25,6	25,9	25,7	24,8	25,7	25,7		

^a: Đo trong CDCl_3 , ^b: Đo trong $\text{acetone-}d_6$, ^c: Đo trong $\text{MeOH-}d_4$



Hình 2. Các liên kết HMBC chính của hợp chất 1 và 2

Chất **3** được phân lập là chất rắn màu vàng. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của hợp chất **3** tương tự như hợp chất **2** có các tín hiệu của hợp chất xanthone với tín hiệu của hệ ABX tại δ_{H} 7,50 (1H, d, $J = 2,5$ Hz, H-8), 7,38 (1H, d, $J = 9,0$ Hz, H-5), 7,26 (1H, dd, $J = 3,0$ Hz; $9,0$ Hz, H-6), tín hiệu của nhóm geranyl tại δ_{H} 5,23 (1H, t, $J = 7,0$ Hz, H-2''), 4,99 (1H, m, H-6''), 3,54 (2H, d, $J = 7,5$ Hz, H-1''), 2,05 (2H, m, H-5''), 2,00 (2H, m, H-4''), 1,90 (3H, s, H-9''), 1,49 (3H, s, H-8''), 1,47 (3H, s, H-10''). Sai khác với **2** là hợp chất **3** có tín hiệu vòng dimethylchromane thay thế cho vòng furan với các tín hiệu tại δ_{H} 2,78 (2H, m, H-1'), 1,72 (2H, m, H-2') và 1,29 (6H, s, H-4', H-5'). Phổ ^{13}C (Bảng 1) cho tín hiệu 28 carbon gồm 13 tín hiệu vòng xanthone, trong đó có nhóm carbonyl tại δ_{C} 182,2 (C-9) và 10 tín hiệu của nhóm geranyl; 5 tín hiệu vòng dimethylchroman tại δ_{C} 18,3 (C-1'), 43,0 (C-2'), 71,7 (C-3') và 29,3 (C-4', C-5'). Phổ khối lượng cho tín hiệu ion giả phân tử ở m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ 449, kết hợp với dữ liệu phổ NMR, xác định CTPT của **3** là $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_5$. Hợp chất **3** được xác định là cochinchinone K (Hình 1) dựa trên dữ liệu phổ và so sánh với tài liệu tham khảo [10].

Chất **4** thu được là chất rắn màu vàng. Phổ $^1\text{H-NMR}$ cho các tín hiệu của 2 singlet proton tại δ_{H} 6,66 (1H, s, H-5) và 6,23 (1H, s, H-4). Khác với các hợp chất trên, hợp chất **4** có tín hiệu của 2 nhóm prenyl tại với 2 olefinic proton tại δ_{H} 5,27 (2H, m, H-2', H-2''); hai nhóm methylene tại δ_{H} 4,12 (2H, d, $J = 6,5$ Hz, H-1'') và 3,30 (2H, d, $J = 7,0$ Hz, H-1'), 4 nhóm methyl tại δ_{H} 1,85 (3H, s, H-5''), 1,79 (3H, s, H-4''), 1,67 (3H, s, H-4'') và 1,67 (3H, s, H-5''). Phổ ^{13}C NMR (Bảng 1) cho tín hiệu 23 carbon gồm 13 tín hiệu vòng xanthone và 10 tín hiệu carbon của 2 nhóm prenyl. Kết hợp phổ NMR

với tín hiệu ở m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ 397 trên phổ khối lượng xác định hợp chất **4** có CTPT là $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_6$ ($M=396$). So sánh dữ liệu phổ với tài liệu tham khảo [11] cho phép xác định đây là hợp chất γ -mangostin (Hình 1).

Ba hợp chất geranyl xanthone **1-3** được phân lập từ cây thành ngách nam *Cratoxylum cochinchinense* [8,9,10], trong khi hợp chất **4** đã phân lập từ các cây thuộc chi *Cratoxylum* và chi *Garcinia* [11,12]. Thành phần hóa học gồm các chất xanthone cho thấy cây thành ngách nam (*C. cochinchinense*) có thể là nguồn nhựa cho mẫu keo ong *Tetrigona iridipennis* thu tại Vân Canh, Bình Định. Kết quả nghiên cứu của chúng tôi là tương đồng với các nghiên cứu trước đây khi các hợp chất xanthone **1-4** đã được phân lập từ mẫu keo của các loài ong không ngòi đốt khác *Lisotrigona spp.* thu tại Hoài Ân, Bình Định và Tân Lạc, Hòa Bình [3,5,7]. Tuy nhiên kết quả này khác với thành phần hóa học keo ong không ngòi đốt *Trigona minor* ở Bến Tre và *Lisotrigona furva* ở Khánh Hòa chỉ gồm các hợp chất triterpene khung cycloartane [4,6].

4. KẾT LUẬN

Từ dịch chiết EtOAc của keo ong không ngòi đốt *Tetrigona iridipennis* thu tại Vân Canh, Bình Định, chúng tôi đã phân lập và xác định cấu trúc 4 hợp chất xanthone là cochinchinone A, cratoxylumxanthone B, cochinchinone K và γ -mangostin. Cây thành ngách nam (*C. cochinchinensis*) được coi là một trong các cây cung cấp nhựa cho keo ong không ngòi đốt ở khu vực Bình Định.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được tài trợ bởi đề tài Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số B2022.DQN-08. Nhóm tác giả xin cảm ơn PGS.TS Nguyễn Thị Phương Liên và NCS. Trần Thị Ngát, Phòng côn trùng học, Viện Sinh thái và Tài

nguyên Sinh vật, Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam đã xác định tên loài ong không ngòi đốt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Rasmussen C., *Zootaxa*, (2008). Catalog of the Indo-Malayan/Australasian stingless bees (Hymenoptera: Apidae: Meliponini), 1-80.

[2] Popova M., Trusheva B., Bankova V., (2021). Propolis of stingless bees: A phytochemist's guide through the jungle of tropical biodiversity. *Phytomedicine*, **86**, 153098.

[3] Georgieva K., Popova M., Dimitrova L., Trusheva B., Thanh L. N., Phuong D. T. L., Lien N. T. P., Najdenski H., Bankova V., (2019). Phytochemical analysis of Vietnamese propolis produced by the stingless bee *Lisotrigona cacciae*. *PLoS one*, **14**(4), e0216074.

[4] Nguyen X. H., Nguyen T. T. M., Nguyen T. N., Awale S., (2017). Chemical Constituents of Propolis from Vietnamese *Trigona minor* and Their Antiausterity Activity against the PANC-1 Human Pancreatic Cancer Cell Line. *Journal of Natural Products*, **80** (8), 2345-2352.

[5] Oanh V. T. K., Thoa H. T., Hang N. T. M., Phuong D. T. L., Lien N. T. P., Popova M., Trusheva B., Bankova V., Le, T. N., (2021). New dihydrochromene and xanthone derivatives from *Lisotrigona furva* propolis. *Fitoterapia*, **149**, 104821.

[6] Thanh L. N., Thoa H. T., Oanh N. T. T., Giap T. H., Quyen V. T., Ha N. T. T., Phuong D. T. L., Lien N. T. P., Hang N. T. M., (2021a). Cycloartane triterpenoids and biological activities from the propolis of the stingless bee *Lisotrigona furva*. *Vietnam Journal of Chemistry*, **59**(4), 426-430.

[7] Thanh L. N., Thao N.P., Minh N. T., Huyen T. K., Oanh V. T. K., Thuc D. N., Ngat T. T., Lien N. T.P., (2021b). Chemical constituents and antimicrobial activity of *Lisotrigona cacciae* propolis collected in Hoa Binh province. *Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering*, **63**(2), 70-73.

[8] N. N. Chí, N. D. L. Hoa, (2016). Một triterpenoid và bốn xanthon từ vỏ cây thành ngành nam (*Cratoxylum cochinchinense*). *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, **32**(4), 110-114.

[9] Udomchotphruet S., Phuwapraisirisan P., Sichaem J., Tip-Pyang S. (2012). Xanthenes from the stems of *Cratoxylum cochinchinense*. *Phytochemistry*, **73**, 148-151.

[10] Duan Y. H., Dai Y., Wang G. H., Chen L. Y., Chen H. F., Zeng D. Q., Yao L. L., Yao X. S., (2015). Bioactive prenylated xanthenes from the stems of *Cratoxylum cochinchinense*. *Journal of Asian natural products research*, **17**(5), 519-531.

[11] Ryu H. W., Curtis-Long M. J., Jung S., Jin Y. M., Cho J. K., Ryu Y. B., Lee W. S., Park K. H., (2010). Xanthenes with neuraminidase inhibitory activity from the seedcases of *Garcinia mangostana*. *Bioorganic & medicinal chemistry*, **18**(17), 6258-6264.

[12] Li Z. P., Song Y. H., Uddin Z., Wang Y., Park K. H., (2018). Inhibition of protein tyrosine phosphatase 1B (PTP1B) and α -glucosidase by xanthenes from *Cratoxylum cochinchinense*, and their kinetic characterization. *Bioorganic & medicinal chemistry*, **26**(3), 737-746.