

PHÂN LẬP, XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC VÀ TỔNG HỢP MỘT SỐ DẪN XUẤT CỦA α -AMYRIN TỪ CÂY CÙM RỤM RĂNG

Đến Tòa soạn 23-5-2008

TRẦN VĂN SUNG, NGUYỄN HUY CƯỜNG, PHẠM THỊ NINH, TRỊNH THỊ THUỶ

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

ABSTRACT

A mixture of three triterpenes was isolated with high yield (0.566%) from the leaves of *Ehretia dentata* Couch. growing in Hoa Binh province. These compounds could not be separated by CC and preparative TLC. However, on a chemical derivatization we could determine that the main compounds are α -amyrine and its isomer bauerenol.

Key words: *Ehretia dentata*; Boraginaceae; α -amyrine; α -amyrenone; α -amyrenonol; bauerenol.

I - MỞ ĐẦU

Cây Cùm rụm răng (Cườm cườm) có tên khoa học là *Ehretia dentata* Courch., là loại cây nhỏ, lá có răng, được trồng nhiều ở Hoà Bình, Hà Tây và vùng lân cận [1, 3]. Theo Vũ Xuân Phương và Bùi Hồng Quang (2005) thì tên *E. dentata* Courch. là tên đồng nghĩa của loài *Carmona retuca* (Vahl) Mats., họ Vòi voi (Boraginaceae) [1]. Năm 2006, Lý Ngọc Trâm và cộng sự đã thông báo kết quả về việc phân lập và xác định cấu trúc của acid rosmarinic và dẫn xuất di-, trimer của nó từ lá cây được cho là *Celastrus hindsii* trồng tại vườn cây thuốc Cos 400 Ba Vì, Hà Tây [2]. Năm 2007 Nguyễn Thị Vân Khanh và cộng sự đã đính chính lại tên khoa học cho cây này là *Ehretia asperula* Zoll. & Mor., đồng thời công bố kết quả về việc phân lập và nhận dạng cấu trúc của hỗn hợp stigmasterol và β -stigmasterol từ lá cây này [3].

Cây *Ehretia dentata* và *Ehretia asperula* đều được đồng bào tỉnh Hoà Bình gọi là Xạ đen và được sử dụng kết hợp với nấm Linh chi và bột Tam thất (có tên thương phẩm là Xạ linh) làm thuốc tăng cường sức khoẻ và hỗ trợ trong điều trị ung thư. Cho đến nay trên thế giới chưa

có công bố nào về thành phần hoá học cây *E. dentata*. Ở Việt Nam, năm 2005 Phan Văn Kiệm [4], Nguyễn Xuân Cường [5] và cộng sự đã công bố kết quả về việc phân lập và xác định cấu trúc của 9 hợp chất terpen và 3 cyanoglucosid từ vỏ thân cây *Ehretia dentata*. Bài báo trước [6], chúng tôi đã thông báo kết quả về việc phân lập và xác định cấu trúc hoá học của ehretiosit A1, astragalín, acid rosmarinic và methyl rosmarinat từ lá cây *E. dentata* Courch. thu hái tại tỉnh Hoà Bình. Bài này sẽ thông báo kết quả về phân lập và xác định cấu trúc của bauerenol (1) và α -amyrin (2) thông qua một số chuyển hoá hoá học.

II - THỰC NGHIỆM

1. Thiết bị, máy móc

EI-MS: Mass spectrometer 5989B Engine (Hewlett Packard, USA). ESI-MS: LC-MSD-Trap-SL Agilent. NMR: BRUKER Avance 500 spectrometer [499,8 MHz (^1H) và 125 MHz (^{13}C , DEPT)]. Tín hiệu của TMS được dùng làm nội chuẩn cho ^1H ($\delta = 0$ ppm) và tín hiệu dung môi CDCl_3 được dùng làm chuẩn cho ^{13}C ($\delta = 77,0$ ppm). Tất cả các loại phổ được đo tại Viện

Hoá học, Viện KH&CNVN. CC: Silicagel 60, 0,06 - 0,2 mm (Merck) cho cột đầu, silicagel 60, 40 - 63 μm (Merck) cho các cột tiếp theo; silicagel 60 F-254 (Merck) được dùng cho sắc ký lớp mỏng.

2. Mẫu thực vật

Mẫu Cùm rùm răng (*E. dentata* Courch.) được thu hái tại Hoà Bình vào tháng 10 năm 2005. Tiêu bản số 41 (19/5/1978) do TS. Vũ Xuân Phương xác định và được giữ tại Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. Chiết, tách và số liệu phổ

Lá Cùm rùm răng phơi khô, xay nhỏ (600 g) được chiết bằng EtOH (90%) ở nhiệt độ phòng, cất loại dung môi dưới áp suất giảm (45°C). Dịch nước còn lại được phân lớp bằng *n*-hexan, EtOAc và *n*-BuOH, cất loại dung môi thu được 25,5, 2,5 và 18,6 g căn các dịch chiết tương ứng. Căn dịch chiết *n*-hexan (25 g) được phân tách bằng cột silicagel, dung môi *n*-hexan-EtOAc (90:10→80:20) thu được 12 phân đoạn (F1-F12). Phân đoạn F2+F3 kết tinh trong EtOAc thu được chất rắn màu trắng ký hiệu là CH-1 (3,4 g, hl. 0,566% tính theo mẫu lá khô). CH-1 chỉ cho một vết tròn trên sắc ký lớp mỏng ngay cả khi chạy lặp lại 3 lần với các hệ dung môi khác nhau và không thể tách tiếp bằng sắc ký cột nhiều lần. Tuy nhiên phổ $^1\text{H-NMR}$ cho biết thành phần chính của CH-1 là hỗn hợp của hai triterpen **1** và **2** với tỉ lệ 1/2≈2/1, được xác định qua đường tích phân trong phổ $^1\text{H-NMR}$.

a) Chất CH-1 (*bauerenol* và α -*amyrin*)

Phổ FT-IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3480 (OH), 2917, 1428, 1379, 1237, 1164, 1072, 1019. Phổ khối EI-MS, m/z (%): 426 $[\text{M}]^+$ (8), 411 (2), 272 (1), 257 (3), 218 (100), 203 (33), 95 (39), 69 (52), 55 (63).

Phổ $^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 , d_{H} ppm: *Bauerenol* (**1**): 5,43 (1H, br *d*, $J = 3,7$ Hz, H-7), 3,25 (1H, *m*, H-3 α); α -*amyrin* (**2**): d_{H} 5,20 (1H, *t*, $J = 3,5$ Hz, H-12); 3,25 (1H, *m*, H-3 α). Số liệu phổ $^{13}\text{C-NMR}$, bảng 1.

b) Dẫn xuất axetat của CH-1 (CH-1A)

Dẫn xuất axetat của CH-1 (CH-1A) được tạo thành từ phản ứng của CH-1 với anhydrit axetic trong pyridin ở nhiệt độ phòng, trong 17 giờ, cô quay pyridin và anhydrit axetic dư dưới áp suất giảm. Phổ EI-MS (m/z , %): 468 $[\text{M}]^+$ (3), 218 (100), 203 (30), 95 (32), 69 (32), 55 (27). Phổ $^1\text{H-NMR}$ (d_{ppm}): d_{H} 5,20/5,14 (*t*, $J = 3,5$ Hz); 4,52 (*br*, *t*, $J \approx 6$ Hz, H-3 α); 2,06 (3H, *s*, Ac). Số liệu phổ $^{13}\text{C-NMR}$ bảng 1.

c) Oxy hoá CH-1 bằng $\text{CrO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$

Hỗn hợp CH-1/ CH_3COOH (1450 mg/300 ml) trong bình cầu 1 lít được khuấy đều trên bếp cách thuỷ ở nhiệt độ 15 - 20°C, cho vào đó 2,2g CrO_3 /50 ml dung dịch $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$ (3:2), khuấy tiếp trong 1h. Sau đó cho dung dịch NaCl (10%, 300 ml) vào hỗn hợp phản ứng, chiết sản phẩm bằng ete (3 lần), rửa dịch chiết (4 lần) bằng dung dịch NaCl (10%) và trung hoà bằng NaOH (4 N, 100 ml), cất loại ete, thu được 2,1g căn. Căn này được tách trên cột silicagel, dung môi $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-MeOH}$ (99:1) thu được chất **4** (20 mg, hs. 1,4%) và chất **5** (140 mg, hs. 9,7%) (Sơ đồ 1).

- *Urs-12-en-3-on* (α -*amyrenon*, **4**)

Phổ EI-MS (m/z , %): 424 $[\text{M}]^+$ (26), 396 $[\text{M-18}]^+$, 329 (12), 273 $[\text{M-C}_{10}\text{H}_{21}]^+$, 255 (21), 213 (31), 145 (38), 95 (54), 55 (100). Phổ $^1\text{H-NMR}$ (d_{ppm}): d 5,14 (1H, *t*, $J = 3$ Hz, H-12); 2,54 (1H, *m*); 2,39 (1H, *m*); 2,13 (1H, *br s*); 2,03 (1H, *m*); 1,87 (1H, *m*); 1,02 (1H, *m*); 0,92 (1H, *m*); 1,26; 1,06; 1,05; 1,02; 0,92; 0,87 (mỗi tín hiệu 3H, *s*, Me), 1,09 (2x3H, *d*, $J = 8$ Hz, Me-29 & Me-30). Số liệu phổ $^{13}\text{C-NMR}$, bảng 1.

- *Urs-12-en-3,11-dion* (**5**)

Phổ FT-IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 1681 ($>\text{C}=\text{O}$), 1600 ($>\text{C}=\text{C-H}$), 1523, 1379, 1268, 1181, 1115, 815. Phổ EI-MS (m/z): 438 $[\text{M}]^+$ (8), 423 $[\text{M-15}]^+$ (5), 410 (6), 299 (11), 273 (77), 232 (61), 149 (20), 135 (100). Phổ $^1\text{H-NMR}$ (d_{ppm}): d 5,55 (1H, *t*, $J = 3$ Hz, H-12); 2,93 (1H, *m*); 2,65 (1H, *m*); 2,10 (1H, *dt*, $J = 13,5$; 4,5 Hz); 1,91 (1H, *dt*, $J = 13,5$; 5 Hz); 1,70 (1H, *m*, H-8); 1,02 (1H, *m*); 0,90 (*d*, $J = 5,5$ Hz); 1,62; 1,32; 1,21; 1,10; 1,07; 0,84 (mỗi tín hiệu 3H, *s*, Me), 0,95 & 0,80

(mỗi tín hiệu 3H, $d, J = 7$ Hz, Me-29 & Me-30). Số liệu phổ $^{13}\text{C-NMR}$, bảng 1.

d) 3 β -Hydroxy-urs-12-en-11-on (neoilexonol, 6)

Cho từ từ 100 mg NaBH_4 vào hỗn hợp chất 5/MeOH (70 mg/3 ml), lắc đều, đậy kín trong 30'. Cát loại dung môi, thêm nước và chiết sản phẩm bằng EtOAc. Tinh chế sản phẩm bằng sắc ký cột silicagel (n -hexan-MeOH, 98:2) thu được 3 β -hydroxy-urs-12-en-11-on (6, 60 mg, hs. 85%). Phổ FT-IR $n_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3427 (OH), 1681 ($>\text{C}=\text{C}-\text{O}$), 1600 ($>\text{C}=\text{C}-\text{H}$), 1523, 1379, 1268, 1181, 1115, 815, 560; Phổ EI-MS (m/z): 440 $[\text{M}]^+$ (16), 425 (6), 422 (4), 273 (100), 232 (84). Phổ $^1\text{H-NMR}$ (dppm): d 5,54 (1H, s, H-12); 3,23 (1H, $dd, J = 4,9; 11,2$ Hz, H-3 α); 2,75 (1H, $td, J = 3,4; 11,2$ Hz); 2,33 (1H, $dt, J = 8,7; 4,8$ Hz); 1,89 (1H, $dt, J = 8,7; 4,8$ Hz); 1,7-1,6 (4H, m); 1,52-1,47 (m); 1,30 (3H, s); 1,17 (6H, s); 1,00 (3H, s); 0,95 (3H, s), 0,945 (3H, $d, J = 7$ Hz, Me-29); 0,81 (3H, $d, J = 7$ Hz, Me-30), 0,69 (1H). Số liệu phổ $^{13}\text{C-NMR}$, bảng 1.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Sản phẩm ký hiệu là CH-1 (3,4 g, hl. 0,566 %) được kết tinh từ EtOAc (xem phần thực nghiệm). CH-1 chỉ cho một vết tròn trên sắc ký lớp mỏng ngay cả khi chạy lặp lại 3 lần bằng các hệ dung môi khác nhau và không thể tách tiếp bằng sắc ký cột. Tuy nhiên, phổ $^1\text{H-NMR}$ cho biết thành phần chính của CH-1 là hỗn hợp của hai triterpen với tỉ lệ $1/2 \approx 2/1$, được xác định qua đường tích phân trong phổ $^1\text{H-NMR}$. Phổ hồng ngoại FT-IR của CH-1 có đỉnh hấp thụ đặc trưng của nhóm hydroxy ($\nu^*3480 \text{ cm}^{-1}$). Phổ khối EI-MS chỉ có một pic ion phân tử ở m/z 426 $[\text{M}]^+$, gợi ý cho biết hai chất này có cùng trọng lượng phân tử. Phổ $^1\text{H-}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ cho thấy CH-1 gồm hai triterpen khá giống nhau, đều có một nhóm hydroxy ($\delta_{\text{H}}3,25; \delta_{\text{C}}79,7$) và chỉ khác nhau ở vị trí nối đôi, được thể hiện qua các tín hiệu: $\delta_{\text{H}}5,43, \delta_{\text{C}}116,87; 145,75$ đối với chất có hàm lượng lớn hơn (1) và $\delta_{\text{H}}5,20; \delta_{\text{C}}124,87; 140,00$ đối với chất có hàm lượng nhỏ hơn (2). Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ có các cặp tín hiệu có cường độ khoảng 2:1, phía trường cao là

các tín hiệu của nhóm CH_2 và CH_3 bị che phủ và trùng lặp lẫn nhau. Phổ $^1\text{H-NMR}$ có tín hiệu multiplet của nhóm metin ($d_{\text{H}} 3,25$ H-3 α), 6 tín hiệu singlet của nhóm methyl gắn với cacbon bậc 4 ($d_{\text{H}} 0,76; 0,87; 0,97; 0,98; 1,01; 1,05$) và doublet của hai nhóm methyl gắn với nhóm CH ($d_{\text{H}} 0,92, 6\text{H}, d, J \approx 6$ Hz). So sánh các tín hiệu có cường độ lớn hơn trong phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của CH-1 với tài liệu [7], cho thấy chất có hàm lượng lớn hơn hoàn toàn phù hợp với phổ của bauerenol và các tín hiệu của chất có hàm lượng bé hơn phù hợp với số liệu phổ của α -amyrin [8, 9] (bảng 1). Tuy nhiên, phổ của sản phẩm CH-1 bị che phủ và trùng lặp lẫn nhau, khó có thể phân biệt được trong hỗn hợp. Do vậy, chúng tôi đã tiến hành một số chuyển hoá hoá học để làm sáng tỏ cấu trúc của hai triterpen này (sơ đồ 1).

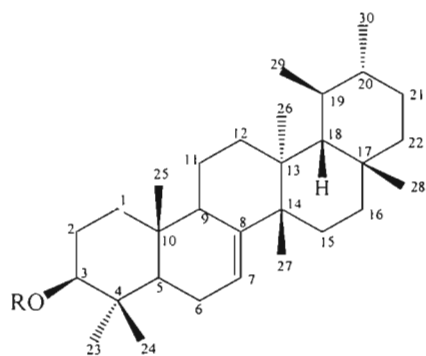
Axetyl hoá CH-1 với anhydrit axetic trong pyridin ở nhiệt độ phòng (17 giờ), cất loại anhydrit axetic và pyridin dư, thu được dẫn xuất acetat (CH-1Ac). Phổ EI-MS ($m/z, \%$) của CH-1Ac có pic ion phân tử ở m/z 468 $[\text{M}]^+$ (3) và một số mảnh quan trọng khác ở m/z 218 (100), 203 (30), 95 (32), cho thấy phân tử có một nhóm hydroxy đã bị axetyl hoá. Phổ $^1\text{H-NMR}$ khẳng định thêm điều này qua tín hiệu của nhóm methyl ở $\delta 2,06$ (3H, $s, \text{CO-Me}$) và tín hiệu của nhóm metin chuyển về phía trường thấp hơn $\delta 4,52$ (H-3 α). Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của CH-1Ac rất phù hợp với số liệu phổ của bauerenyl axetat (1a) [8] và α -amyrin axetat (3) (bảng 1) [9, 10].

Để làm sáng tỏ thêm cấu trúc của hai triterpen này, chúng tôi đã tiến hành oxy hoá CH-1 bằng CrO_3 trong môi trường axit axetic, nhiệt độ phản ứng $10 - 15^\circ\text{C}$ (sơ đồ 1), xử lý sản phẩm và tách bằng sắc ký cột silicagel (xem mục 2.3.3) thu được chất 4 (hs. 1,4 %) và chất 5 (hs. 9,7 %).

Phổ khối EI-MS của chất 4 có pic ion phân tử ở m/z 424 $[\text{M}]^+$. Phổ $^1\text{H-NMR}$ có 6 methyl singlet và hai methyl doublet (Me-29 và Me-30). Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ và DEPT cho thấy phân tử có 30 carbon ($8 \times \text{CH}_3, 9 \times \text{CH}_2, 6 \times \text{CH}$ và $7 \times \text{Cq}$), không thấy có tín hiệu của nhóm CH-OH, mà thay vào đó là tín hiệu của nhóm keton ($\delta_{\text{C}}217,83$).

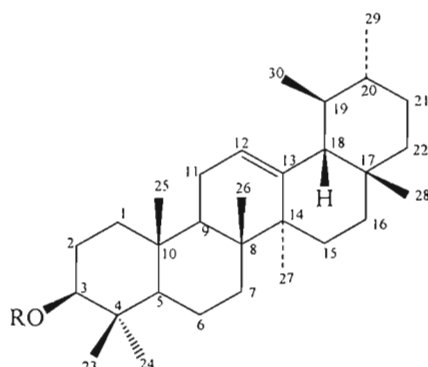
Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của chất 5 có tín hiệu của hai nhóm keton ($\delta_{\text{C}}217,13$ và $199,05$). Tín hiệu của

carbon gắn với nối đôi D^{12} ($C_{12}=C_{13}$) có sự thay đổi đáng kể so với chất **2** (δ_c 165,32; 130,37) (bảng 1), cho thấy có nhóm keton α,β không no ở C-11. Kết hợp số liệu phổ EI-MS, phổ NMR và so sánh với tài liệu đã công bố [11, 12], đã xác định được cấu trúc của chất **4** là Δ^{12} -ursen-3-on (urs-12-en-3-on,



1 : R = H bauerenol
1a: R = Ac bauerenyl acetat

α -amyrenon) và chất **5** là Δ^{12} -ursen-3,11-dion (urs-12-en-3,11-dion). α -Amyrenon đã được tìm thấy trong cây *Boswellia carteri*, *Canarium zeylanicum*, *Salvia mellifera* và đã được bán tổng hợp từ α -amyrin để tìm hiểu mối liên quan giữa cấu trúc và hoạt tính [14].

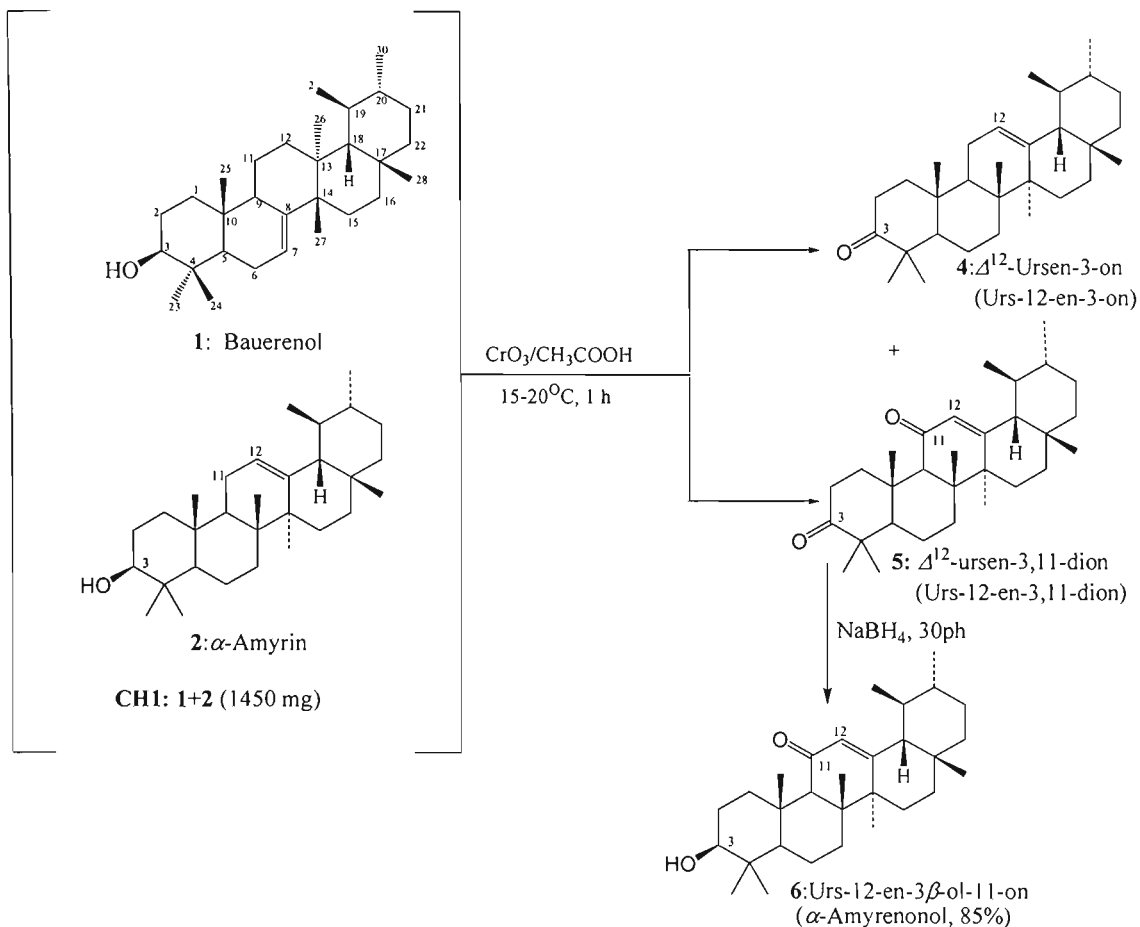


2: R = H α -amyrin
3: R = Ac α -amyrin acetat

Khử hoá chất urs-12-en-3,11-dion (**5**) bằng $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}$ thu được α -amyrenonol (**6**, hs.85 %). Phổ khối EI-MS có pic ion phân tử ở m/z 440 $[\text{M}]^+$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$), cho thấy chỉ có một nhóm keton bị khử. Phổ ^1H -, ^{13}C -NMR và DEPT của chất **6** tương tự như của chất **2**, chỉ khác là có tín hiệu của nhóm keton (δ_c 199,77). Khi so sánh phổ ^{13}C -NMR của chất **6** với phổ của chất **5** ta thấy tín hiệu của $C_{12}=C_{13}$ thay đổi không đáng kể (δ_c 164,81; 130,44), có một nhóm keton ở C-11 (δ_c 199,77) và một nhóm CH-OH (δ_c 78,77) (Bảng 1). Như vậy chỉ có một nhóm keton ở C-3 bị khử thành nhóm CH-OH. Cấu hình của H-3 α được xác định qua doublet của doublet ở δ 3,23 (dd , $J = 4,9$ và $11,2$ Hz), nếu trường hợp là H-3 β tín hiệu này sẽ là một triplet tù. Điều này có thể giải thích là do phía β của chất **5** bị cản trở nhiều về không gian nên phân tử NaBH_4 chủ yếu tiếp cận từ phía α và sản phẩm ưu tiên sẽ là đồng phân 3 β -OH (**6**). Từ các số liệu phổ trên, cấu trúc của **6** được khẳng định là Δ^{12} -ursen-3 β -ol-11-on (11-keto- α -amyrin, α -amyrenonol) [13]. Chất này đã được tìm thấy trong một số cây thuộc chi *Ilex*, *Canarium* và cây *Euphorbia*

maculata, *Populus tremuloides* [14]. α -Amyrin và dẫn xuất của nó khá phổ biến trong thiên nhiên, có nhiều trong các loài cây *Artemisia vulgaris* và *Lactuca denticulata* và có hoạt tính kháng khối u mạnh [14].

Theo nghiên cứu của Duandeun và cộng sự (1986) cho thấy trong quá trình este hoá acid 3 β -axetox-urs-7-en-28-oic (**1b**) với acid HCl trong phenol có sự chuyển vị nối đôi Δ^7 (isomer hoá) tạo thành dẫn xuất phenyl 3 β -axetox-urs-12-en-28-oat (**3a**) và phenyl urs-2,12-dien-28-oat (**3b**, Hình 2) [15]. Tương tự trong phản ứng oxy hoá của CH-1 với CrO_3 trong acid acetic băng có nhiều khả năng bauerenol (**1**) trong sản phẩm CH-1 đã bị isomer hoá thành α -amyrin (**2**), sau đó chất **2** bị oxy hoá tiếp tục tạo ra chất **4** và **5**. Vì vậy chúng tôi chỉ thu được các dẫn xuất oxy hoá của α -amyrin (**4** và **5**) mà không thu được các dẫn xuất oxy hoá của bauerenol. Như vậy, kết hợp phương pháp phổ và chuyển hoá hóa học, chúng tôi đã xác định được cấu trúc của chất **1** là bauerenol và **2** là urs-12-en-3 β -ol (α -amyrin), là hai thành phần chính trong cây Cùm cùm răng (*E. dentata*).



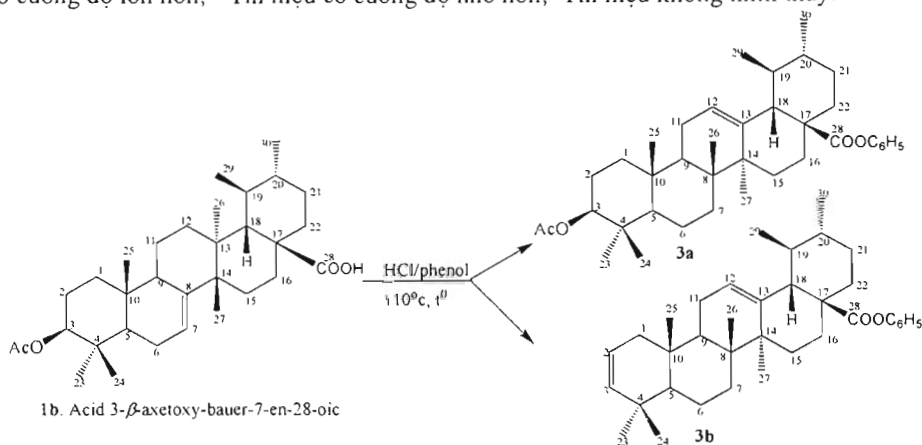
Sơ đồ 1: Phản ứng chuyển hoá CH-1 (1+2)

Bảng 1: Số liệu phổ ¹³C-NMR của các triterpen 1-6 và 1a [125 MHz, CDCl₃, dppm]

C	1 [7]	1*	1a [8]	1a**	2*	3	4	5	6
1	36,7	37,31	36,5	37,17	39,22	38,50	34,23	34,25	39,20
2	24,0	24,07	24,2	24,22	23,69	23,63	39,51	39,84	27,23
3	79,2	79,66	81,1	81,18	79,45	80,98	217,82	217,13	78,77
4	37,5	38,16	37,8	38,29	39,19	37,74	47,43	47,79	36,96
5	50,3	50,85	50,0	^a	55,61	55,29	55,29	55,51	54,93
6	23,5	23,08	24,0	23,71	18,77	18,27	19,68	18,87	16,48
7	116,5	116,87	116,2	116,28	33,36	32,62	39,72	32,29	32,87
8	145,5	145,75	145,4	145,23	40,43	40,06	40,03	43,76	43,63
9	48,1	48,66	48,2	47,68	48,14	47,68	46,95	60,79	61,53
10	35,2	35,62	35,1	34,76	35,15	36,83	36,64	36,61	36,96
11	16,6	17,28	16,9	16,83	23,78	23,63	23,56	199,05	199,77
12	32,2	31,46	32,5	32,08	124,84	124,35	124,23	130,37	130,44
13	37,9	38,12	37,8	36,87	140,00	139,65	139,75	165,32	164,81

C	1 [7]	1*	1a [8]	1a**	2*	3	4	5	6
14	41,1	41,65	41,3	39,84	41,95	41,74	42,26	44,96	45,09
15	28,7	29,30	28,9	28,06	28,15	28,41	28,12	27,32	27,30
16	31,3	31,95	31,5	31,10	27,04	26,17	29,71	27,50	27,50
17	31,9	32,46	32,1	31,27	34,17	32,51	33,81	33,97	34,45
18	54,8	55,33	55,0	55,29	59,49	59,10	59,18	59,06	58,98
19	35,2	35,77	35,4	a	40,03	39,63	39,62	39,29	39,10
20	37,9	38,41	38,0	37,78	40,08	39,68	39,72	39,29	39,23
21	29,0	29,16	29,2	28,76	31,49	34,76	31,26	30,89	30,89
22	37,5	37,22	37,8	36,82	42,14	41,56	41,52	40,91	40,90
23	27,5	27,96	27,5	29,96	28,52	28,12	28,78	26,38	16,35
24	14,5	15,07	15,8	16,70	17,88	16,89	15,47	21,13	21,11
25	12,8	13,40	13,0	15,57	16,00	15,75	16,84	15,77	15,59
26	23,5	24,07	23,6	23,60	16,09	16,83	17,45	18,39	18,51
27	22,5	22,97	22,7	23,24	21,81	23,25	23,20	20,49	20,52
28	32,2	32,46	32,1	32,51	28,81	28,76	28,78	28,87	28,81
29	25,5	25,58	25,6	25,96	28,55	29,63	21,38	21,49	28,10
30	22,4	24,07	22,5	23,39	17,28	17,52	21,52	17,45	17,41
C=O	-	-	170,9	171,01	-	171,01	-	-	-
Me	-	-	21,2	21,40	-	21,31	-	-	-

*Tín hiệu có cường độ lớn hơn; **Tín hiệu có cường độ nhỏ hơn; °Tín hiệu không nhìn thấy.



Hình 2: Sơ đồ isome hoá axit 3β-axetoxi-bauer-7-en-28-oi (1b) [15]

Lời cảm ơn: Chúng tôi xin chân thành cảm ơn TS. Vũ Xuân Phương, Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam về việc xác định mẫu thực vật.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Vũ Xuân Phương và Bùi Hồng Quang. Danh lục Thực vật, Nxb. Nông nghiệp, T. III, tr. 185-186 (2005).
2. Tram Ngọc Ly, Makoto Shimoyamada and Ryo Yamauchi. J. Agric. Food Chem., **54**, 3786 - 3793 (2006).
3. Nguyễn Thị Vân Khanh, Triệu Duy Diệt, Nguyễn Văn Minh, Vũ Bình Dương, Nguyễn Tuấn Quang, Lương Quang Anh, Phạm Quốc Long. Tuyển tập công trình hội nghị Hoá Hữu cơ lần IV, 422-425 (2007).
4. Phan Văn Kiêm, Châu Văn Minh, Mai Đình Trị, Nguyễn Công Hào, Nguyễn

- Xuân Cường, Vũ Mạnh Hùng, Nguyễn Huy Thái. Tuyển tập các công trình hội nghị khoa học và công nghệ hoá hữu cơ toàn quốc lần thứ 3, 375 - 379 (2005).
5. Nguyễn Xuân Cường, Phan Văn Kiêm, Châu Văn Minh, Mai Đình Trị, Nguyễn Công Hào, Vũ Mạnh Hùng, Nguyễn Huy Thái. Tuyển tập các công trình Hội nghị Khoa học và Công nghệ Hoá hữu cơ toàn quốc lần thứ 3, 257 - 260 (2005).
 6. Trình Thị Thuy, Nguyễn Huy Cường, Trần Văn Sung. Tạp chí Hoá học, **45** (2), 228 - 232 (2007).
 7. Helene B. Nielsen, Alan Hazell, Rita Hazell, Felipe Ghia, Kurt B. G. Torssell. Phytochemistry **37** (6), 1729 - 1735 (1994).
 8. Azit Kumar Chakravarty, Binayak Das, Sibabrata Mukhopadhyay. Tetrahedron, **47** (12&13), 2337 - 2350 (1991).
 9. S. A. Knight, et al. Tetrahedron Letters, 7 (1975).
 10. S. A. Knight, et al. Progress in NMR Spectroscopy, Org. Magn. Reson., **24**, 28 (1992).
 11. S. A. Knight, et al. Progress in NMR Spectroscopy, Org. Magn. Reson. **6**, 603 (1974).
 12. Zaheer Ahmed, Dildar Ali, Abdul Malik, 2006. Structure determination of ursene-type triterpenes by NMR techniques. Magnetic Resonance in Chemistry, **44** (7), 717-719.
 13. S. Matsunaga, R. Tanaka, M. Akagi. Phytochemistry **27**, 535 - 537 (1988).
 14. Dictionary of Natural Products, version 16:1, Copyright © 1982-2007 Chapman & Hall/CRC 2007.
 15. Duangdeun Meksurien, N. P. Dhammika Nanayakkara, Charles H. Hoebe, Geoffrey A. Cordell Phytochemistry, **25** (7), 1685 - 1689 (1986).

Liên hệ: **Trần Văn Sung**

Viện Hóa học

Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy Hà Nội.