

Nghiên cứu thành phần hoá học của một số loài cây thuộc họ Betulaceae và họ Zingiberaceae

Trương Thị Tố Chinh

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

Khoa Hóa học

Chuyên ngành: Hóa Hữu cơ; Mã số: 62 44 27 01

Người hướng dẫn:

1. GS. TSKH. Phan Tổng Sơn

2. PGS TS Phan Minh Giang

Năm bảo vệ: 2011

Abstract. Đối tượng nghiên cứu của luận án là 4 loài cây thuộc họ Cáng lò và họ Gừng, là những cây thuộc loại hiếm hoặc mới chỉ được phát hiện gần đây và chưa được nghiên cứu về thành phần hoá học: Tổng quán sủi (*Alnus nepalensis* D. Don), Cáng lò (*Betula alnoides* Buch. -Ham. ex D. Don), Gừng môi tím đốm (*Zingiber peninsulare* I. Theilade), Riêng maclurei (*Alpinia maclurei* Merr.). Kết quả nghiên cứu mới về một số loài thuộc họ Cáng lò và họ Gừng của Việt Nam như sau: Đã xây dựng được qui trình thích hợp để điều chế các phân chiết từ các mẫu của các loài cây được nghiên cứu và các điều kiện phân tách sắc ký để phân lập các hợp chất tinh khiết từ các phân chiết. Lần đầu tiên đã nghiên cứu về thành phần hoá học của cây Tổng quán sủi (*Alnus nepalensis* D. Don) và phân lập được 21 hợp chất; cây Cáng lò (*Betula alnoides* Buch. -Ham. ex D. Don) và đã phân lập được 16 hợp chất cùng hai hỗn hợp, mỗi hỗn hợp gồm 2 hợp chất; cây Gừng môi tím đốm (*Zingiber peninsulare* I. Theilade) – Đã phân lập từ thân rễ của cây này được 9 hợp chất; cây Riêng maclurei (*Alpinia Maclurei* Merr.) – Đã phân lập từ thân rễ của cây này được 5 hợp chất. Đã đánh giá hoạt tính kháng vi sinh

vật kiểm định đối với 8 hợp chất tritecpenoit và steroid phân lập được.

Keywords. Thành phần hóa học; Hợp chất; Thực vật

Content.

1. Đặt vấn đề

Các hợp chất thiên nhiên đã và đang chiếm một vị trí quan trọng trong ngành sản xuất dược phẩm và nhiều lĩnh vực khác. Nhiều hợp chất này có thể được dùng làm nguyên mẫu hoặc cấu trúc dẫn đường cho sự phát hiện và phát triển dược phẩm cũng như các sản phẩm khác phục vụ cuộc sống.

Theo ước tính của tổ chức y tế thế giới, hiện nay khoảng trên 80% dân số thế giới sử dụng nguồn dược liệu để điều trị bệnh tật và chăm sóc sức khỏe. Để đáp ứng nhu cầu sử dụng dược liệu và các sản phẩm có nguồn gốc từ thiên nhiên đang ngày càng tăng, việc nghiên cứu hoá học và hoạt tính sinh học của các cây thuốc nhằm đóng góp vào việc sử dụng hợp lý và có hiệu quả cây thuốc cũng như tiêu chuẩn hoá cây thuốc và tìm ra các hợp chất có hoạt tính sinh học có giá trị có vai trò đặc biệt quan trọng.

Nước ta nằm trong vùng khí hậu nhiệt đới, nóng ẩm, có thảm thực vật đa dạng và phong phú. Theo con số thống kê gần đây, hiện nay Việt Nam có 337 họ cây với 2.342 chi và 10.585 loài, trong số đó có 3.800 loài thực vật được dùng làm thuốc. Với xu hướng nghiên cứu chung trên thế giới, việc đi sâu nghiên cứu tìm kiếm những hợp chất thiên nhiên có hoạt tính sinh học có giá trị dựa trên nền y học cổ truyền đang được các nhà khoa học rất quan tâm.

Các loài cây thuộc họ Cánh lò (Betulaceae) và họ Gừng (Zingiberaceae) từ lâu đã là đối tượng nghiên cứu được các nhà khoa học thuộc lĩnh vực các hợp chất thiên nhiên trên thế giới đặc biệt quan tâm, bởi chúng thường chứa các lớp chất như tectenoit, diarylheptanoit, flavonoit,... với nhiều hoạt tính sinh học lý thú như kháng khuẩn, kháng nấm, chống oxi hoá, chống và dự phòng ung thư,...

Trong luận án này, chúng tôi lựa chọn 4 loài cây thuộc họ Cánh lò (Betulaceae) và họ Gừng (Zingiberaceae), là những cây thuộc loại hiếm hoặc mới chỉ được phát hiện gần đây ở nước ta và chưa được nghiên cứu về thành phần hoá học làm đối tượng nghiên cứu: **Tổng quán súi** (*Alnus nepalensis* D. Don), **Cánh lò** (*Betula alnoides* Buch. -Ham. ex D. Don), **Gừng môi tím đốm** (*Zingiber peninsulare* I. Theilade) và **Riềng maclurei** (*Alpinia maclurei* Merr.).

Những nội dung chính của luận án là:

1. Xây dựng quy trình chiết và điều chế các phần chiết,

2. Phân tích sắc ký các phần chiết, xây dựng các quy trình phân tách và phân lập,
3. Phân tách sắc ký các phần chiết và phân lập các hợp chất thành phần,
4. Xác định cấu trúc của các hợp chất phân lập được,
5. Đánh giá hoạt tính sinh học của một số hợp chất có cấu trúc terpenoit và steroid nhận được trong khuôn khổ của luận án.

2. Ý nghĩa khoa học của luận án

Luận án đóng góp những hiểu biết mới về thành phần hoá học và hoạt tính sinh học của các loài *Alnus nepalensis* D. Don, *Betula alnoides* Buch. -Ham. ex D. Don (Betulaceae), *Zingiber peninsulare* I. Theilade, *Alpinia maclurei* Merr. (Zingiberaceae) nhằm góp phần tạo cơ sở cho việc sử dụng hợp lý và có hiệu quả cao các loài cây được nghiên cứu.

3. Những đóng góp mới của luận án

+ Lần đầu tiên đã nghiên cứu về thành phần hoá học của cây Tổng quán sủi (*Alnus nepalensis* D. Don) – Đã phân lập từ các bộ phận lá, cành con và vỏ cành của cây này được 21 hợp chất, trong số đó 1,5-epoxy-1(3',4'-dihydroxyphenyl)-7-(4"-hydroxyphenyl)heptan là **hợp chất mới**, 2-hydroxydiploterol là chất lần đầu tiên được phân lập từ thực vật, axit mangiferonic, axit 24(E)-3-oxodammarnan-20(21)-24(25)-dien-27-oic và physcion là các chất lần đầu tiên được phân lập từ họ Betulaceae.

+ Lần đầu tiên đã nghiên cứu sâu về thành phần hoá học của cây Cánh lò (*Betula alnoides* Buch. -Ham. ex D. Don) – Đã phân lập từ các bộ phận lá, cành con và vỏ cành của cây này được 16 hợp chất cùng hai hỗn hợp, mỗi hỗn hợp gồm 2 hợp chất, trong số đó betalnozit A, betalnozit B và betalnozit C là **các hợp chất mới**, ovalifoliolid B là chất hiếm được phân lập từ họ Betulaceae, taraxeryl axetat, taraxeron và 1-O-(24-tetracosanoyl)glyxerol là các hợp chất lần đầu tiên được phân lập từ chi *Betula*.

+ Lần đầu tiên đã nghiên cứu về thành phần hoá học của cây Gừng môi tím đóm (*Zingiber peninsulare* I. Theilade) - Đã phân lập được từ thân rễ của cây này 9 hợp chất; trong số đó 1-O-[(26-feruloyloxyhexacosanoyl)]glyxerol và 1-O-(28-hydroxy octacosanoyl)glyxerol là các hợp chất cho đến nay chưa được phát hiện trong họ Zingiberaceae.

+ Lần đầu tiên đã nghiên cứu về thành phần hoá học của cây Riêng maclurei (*Alpinia maclurei* Merr.) – Đã phân tích GC-MS phần chiết *n*-hexan từ thân rễ Riêng maclurei và xác định được 14 hợp chất, chiếm 77,35% phần chiết này. Đã phân lập được từ thân rễ của cây này 5 hợp chất.

+ Đã khảo sát hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định của 8 hợp chất terpenoit và steroid phân lập được, kết quả cho thấy taraxeron là tác nhân kháng vi khuẩn *Pseudomonas aeruginosa* (MIC 25 µg/ml), taraxeryl axetat

có hoạt tính kháng vi khuẩn *Pseudomonas aeruginosa* và nấm mốc *Aspergillus niger* với MIC 100 µg/ml.

4. Cấu trúc của luận án

Luận án dày 150 trang với 7 bảng, 22 sơ đồ và 19 hình. Kết cấu của luận án: Lời mở đầu (1 trang), *Chương 1* Tổng quan (29 trang), *Chương 2* Phương pháp và thiết bị nghiên cứu (2 trang), *Chương 3* Phân thực nghiệm (45 trang), *Chương 4* Kết quả và thảo luận (51 trang), Kết luận (3 trang). Phần Danh mục các công trình khoa học đã được công bố liên quan đến luận án (1 trang), Tài liệu tham khảo (18 trang) với 191 tài liệu. Ngoài ra còn có Phần phụ lục với 3 bảng và 147 hình phở.

NỘI DUNG CHÍNH CỦA LUẬN ÁN

Chương 1 TỔNG QUAN

- 1.1 Thực vật học, nghiên cứu hóa học và hoạt tính sinh học các loài *Alnus* và *Betula* (Betulaceae)
- 1.2 Thực vật học, nghiên cứu hóa học và hoạt tính sinh học các loài *Zingiber* và *Alpinia* (Zingiberaceae)
- 1.3 Tổng quan về các cây nghiên cứu trong luận án.

Chương 2 PHƯƠNG PHÁP VÀ THIẾT BỊ NGHIÊN CỨU

2.1 Điều chế các phần chiết:

Bột nguyên liệu khô được ngâm chiết với metanol ở nhiệt độ phòng rồi phân bố chọn lọc trong các dung môi *n*-hexan, diclometan, etyl axetat và *n*-butanol để thu được các phần chiết tương ứng.

2.2 Các phương pháp phân tích, phân tách các hỗn hợp và phân lập các hợp chất

2.2.1 Sắc ký lớp mỏng (TLC): Sắc ký lớp mỏng được thực hiện trên lớp mỏng silica gel trắng sẵn, DC-Alufolien 60 F₂₅₄, với lớp silica gel dày 0,2mm (Merck).

2.2.2 Sắc ký cột (CC và FC): Chất hấp phụ dùng cho CC và FC là silica gel (Merck) với các cỡ hạt khác nhau: 0,063-0,200 mm; 0,063-0,100 mm; 0,040-0,063 mm và 0,015-0,040 mm.

2.2.3 Kết tinh lại.

Các phương pháp khảo sát cấu trúc các hợp chất

2.3.1 Điểm nóng chảy (đ.n.c.): Điểm nóng chảy được đo trên thiết bị Jasco P-1030 digital polarimeter.

2.3.2 Độ quay cực ($[\alpha]_D$): Độ quay cực được đo trên thiết bị Polartronic D Schmidt + Haensch.

2.3.3 Các phương pháp phổ: Phổ khối lượng va chạm electron (EI-MS), phổ khối lượng ion hóa phun bụi điện tử (ESI-MS), phổ khối lượng phân giải cao (HR-ESI-MS, HR-APCI-MS), phổ hồng ngoại (IR), phổ cộng hưởng từ hạt nhân (¹H-NMR, ¹³C-NMR, DEPT, HSQC, HMBC, COSY, NOESY).

Phương pháp thử hoạt tính sinh học

Thử hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định: Khảo sát *in vitro* về hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định theo phương pháp của Vanden Berghe và Vlietinck.

Chương 3 PHẦN THỰC NGHIỆM

Trong phần này đã mô tả chi tiết các quá trình sau đối với 4 loài cây được nghiên cứu:

Xử lý mẫu nguyên liệu thực vật, điều chế các phần chiết, phân tách sắc ký và phân lập các hợp chất, hằng số vật lý và dữ kiện phổ của các hợp chất phân lập được và khảo sát hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định của một số hợp chất chọn lọc.

Chương 4 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

4.1 Nghiên cứu hoá học cây Tổng quán sủi (*Alnus nepalensis* D. Don)

4.1.1 Điều chế các phần chiết từ lá, cành con và vỏ cành

Hai mẫu cây Tổng quán sủi với các khối lượng mẫu lá (0,62 và 1,48 kg), cành con (0,16 và 0,45 kg), vỏ cành (0,14 và 1,1 kg) được ngâm chiết riêng rẽ bằng metanol ở nhiệt độ phòng. Dịch ngâm chiết được cất loại dung môi, rồi pha thêm nước và tiến hành phân bố hai pha lỏng lần lượt với *n*-hexan, diclometan, etyl axetat và hoặc *n*-butanol để thu các phần chiết tương ứng với hiệu suất **ALHI** (3,68%), **ALHII** (3,82%), **ALDII** (1,38%), **ALEI** (1,31%), **ALEII** (2,76%), **ALBII** (0,13%), **ACHI** (0,81%), **ACHII** (4,19%), **ACDI** (0,76%), **ACDII** (2,87%), **ACEI** (0,43%), **ACEII** (3,46%), **AVHI** (1,04%), **AVHII** (1,20%), **AVDI** (1,0%), **AVDII** (0,85%), **AVEI** (1,18%), **AVEII** (0,81%).

4.1.2 Phân tách các phần chiết từ cây Tổng quán sủi

4.1.2.1 Phân tách các phần chiết từ lá cây Tổng quán sủi

a. Phân tách các phần chiết từ lá của mẫu 1

Phần chiết *n*-hexan từ lá của mẫu 1 (**ALHI**, 22 g) được phân tách bằng sắc ký cột CC trên silica gel thành 14 nhóm phân đoạn. Các nhóm phân đoạn từ **ALHI1** đến **ALHI6** được phân tách nhiều lần bằng sắc ký cột CC trên silica gel hoặc kết tinh lại cho các chất **A1**, **A2**, **A3** và **A4**.

Phần chiết etyl axetat từ lá của mẫu 1 (**ALEI**, 8 g) cũng được phân tách bằng sắc ký cột CC trên silica gel thành 9 nhóm phân đoạn. Các nhóm phân đoạn **ALEI7** và **ALEI9** được phân tách nhiều lần bằng sắc ký cột CC và FC trên silica gel để cho các chất **A5**, **A6** và **A7**.

b. Phân tách các phần chiết từ lá của mẫu 2

Phần chiết diclometan từ lá của mẫu 2 (**ALDII**, 17,5 g) được phân tách bằng sắc ký cột CC trên silica gel thành 9 nhóm phân đoạn. Các nhóm phân đoạn **ALD1** đến **ALD6** được phân tách tiếp nhiều lần bằng sắc ký cột CC và FC trên silica gel cho các chất **A1**, **A2**, **A8**, **A9**, **A10**, **A11**, **A12**, **A13**, **A14** và **A15**.

Phần chiết etyl axetat từ lá của mẫu 2 (**ALEII**, 40 g) được phân tách bằng sắc ký cột CC trên silica gel thành 6 nhóm phân đoạn. Các nhóm phân đoạn từ **ALEII1** đến **ALEII5** được phân tách tiếp nhiều lần bằng sắc ký cột CC và FC trên silica gel cho các chất **A5**, **A7**, **A16**, **A17** và **A18**.

4.1.2.2 Phân tách các phần chiết từ cành con cây Tổng quán sủi

Phần chiết *n*-hexan từ cành con của mẫu 1 (ACHI, 1,3 g) và 2 (ACHII, 18,87 g) đều được phân tách bằng sắc ký cột CC trên silica gel thành 4 nhóm phân đoạn. Các nhóm phân đoạn ACHI.1, ACHI.2, ACHI.4 và ACHII.1, ACHII.2, ACHII.4 được rửa bằng *n*-hexan cho các chất **A1**, **A3** và **A19**.

Phần chiết diclometan từ cành con của 2 mẫu (ACD, 14,1 g) được phân tách bằng sắc ký cột CC trên silica gel thành 6 nhóm phân đoạn. Nhóm phân đoạn ACD1 được rửa bằng *n*-hexan cho chất **A8**. Các nhóm phân đoạn ACD2 và ACD3 được rửa và kết tinh lại trong axeton cho chất **A19**.

Phần chiết etyl axetat từ cành con của 2 mẫu (ACE, 16,3 g) được phân tách bằng sắc ký cột FC trên silica gel thành 5 nhóm phân đoạn. Nhóm phân đoạn ACE5 được phân tách tiếp bằng FC trên silica gel và kết tinh lại trong diclometan-metanol cho chất **A6**.

4.1.2.3 Phân tách các phần chiết từ vỏ cành cây Tổng quán sủi

Phần chiết *n*-hexan từ vỏ cành của 2 mẫu (AVH, 14,76 g) được phân tách bằng sắc ký cột CC trên silica gel thành 7 nhóm phân đoạn. Các nhóm phân đoạn AVH1, AVH2, AVH3, AVH4 và AVH6 được rửa bằng *n*-hexan và phân tách nhiều lần bằng sắc ký cột FC trên silica gel cho các chất **A1**, **A3**, **A19**, **A20** và **A21**.

Phần chiết diclometan từ vỏ cành của 2 mẫu (AVD, 10,8 g) được phân tách bằng sắc ký cột CC trên silica gel thành 5 nhóm phân đoạn. Các nhóm phân đoạn AVD1, AVD2 và AVD4 được phân tách tiếp nhiều lần bằng sắc ký cột FC trên silica gel cho các chất **A1**, **A8**, **A19** và **A20**.

Như vậy, từ cây Tổng quán sủi (*Alnus nepalensis* D. Don) chúng tôi đã phân lập được 21 hợp chất, ký hiệu từ **A1** đến **A21**.

4.1.3 Cấu trúc của các hợp chất phân lập được từ cây Tổng quán sủi

Phần này trình bày chi tiết kết quả phân tích phổ và xác định cấu trúc của 21 hợp chất được phân lập từ cây Tổng quán sủi là taraxeryl axetat (**A1**), physcion (**A2**), 1-nonacosanol (**A3**), axit heptacosanoic (**A4**), quercetin (**A5**), \square -sitosterol-3-*O*-D-glucopyranozit (**A6**), quercitrin (**A7**), taraxerol (**A8**), 22-hydroxyhopan-3-on (**A9**), 2-hydroxydiploterol (**A10**), axit betulinic (**A11**), axit mangiferonic (**A12**), axit 24(*E*)-3-oxodammaran-20(21)-24-dien-27-oic (**A13**), 1,5-epoxy-1(3',4'-dihydroxyphenyl)-7-(4''-hydroxyphenyl)heptan (**A14**), bis-(4-hydroxyphenyl)heptan-3-ol (**A15**), hirsutenon (**A16**), axit gallic (**A17**), quercetin-3-*O*- \square -D-galactopyranozit (**A18**), betulin (**A19**), taraxeron (**A20**), \square -sitosterol (**A21**).

♦ **A1** (Taraxeryl axetat): Tinh thể hình que màu trắng, đ.n.c. 302-304 °C, $R_f = 0,46$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 4:1, v/v). **EI-MS**: m/z (%) 468 (M^+ , $C_{32}H_{52}O_2$, 4,4), 344 (23,6), 329 (14,3), 269 (17,7), 218 (21,9), 204 (100), 69 (60,2). **¹H-NMR** ($CDCl_3$): δ 0,82 (3H, s, 17- CH_3), 0,86 (3H, s, 4- CH_3), 0,88 (3H, s, 4- CH_3), 0,90 (3H, s, 20- CH_3), 0,91 (3H, s, 13- CH_3), 0,95 (6H, s, 10- CH_3 , 20- CH_3), 1,09 (3H, s, 8- CH_3), 2,04 (3H, s, 3-OAc), 4,46

(1H, dd, $J = 11,0$ Hz, 5,0 Hz, H-3), 5,53 (1H, dd, $J = 8,0$ Hz, 3,0 Hz, H-15). ¹³C-NMR/DEPT (CDCl₃): δ 15,5 (q, C-25), 16,6 (q, C-24), 17,5 (t, C-11), 18,7 (t, C-6), 21,3 (q, C-30), 23,5 (t, C-2), 25,9 (q, C-26), 27,9 (q, C-23), 28,8 (s, C-20), 29,8 (q, C-27), 29,9 (q, C-28), 33,1 (t, C-7), 33,4 (q, C-29), 33,7 (t, C-16), 35,1 (t, C-21), 35,8 (s, C-17), 36,7 (t, C-12), 37,4 (t, C-22), 37,6 (s, C-10), 37,7 (t, C-1), 37,7 (s, C-13), 37,9 (s, C-4), 39,0 (s, C-8), 41,3 (t, C-19), 48,8 (d, C-18), 49,2 (d, C-9), 55,7 (d, C-5), 81,0 (d, C-3), 116,9 (d, C-15), 158,0 (s, C-14), 170,9 (s)/ 21,3 (q) (3-OAc).

♦ **A2** (Physion): Tinh thể hình kim màu cam, đ.n.c. 200-202 °C, $R_f = 0,54$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 15:1, v/v). **EI-MS**: m/z (%) 284 (M^+ , C₁₆H₁₂O₅, 100), 283 (5,54), 255 (16,5), 128 (17,0). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 2,45 (3H, s, 6-CH₃), 3,94 (3H, s, 3-OCH₃), 6,69 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-7), 7,08 (1H, br s, H-2), 7,37 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-5), 7,63 (1H, br s, H-4), 12,1 (1H, s, 1-OH), 12,3 (1H, s, 8-OH). ¹³C-NMR/DEPT (CDCl₃): δ 22,2 (q, C-15), 56,1 (q, 3-OCH₃), 106,8 (d, C-2), 108,2 (d, C-4), 110,3 (s, C-13), 113,7 (s, C-7), 121,3 (d, C-12), 124,5 (d, C-5), 133,3 (s, C-14), 135,3 (s, C-11), 148,5 (s, C-6), 162,5 (s, C-8), 165,2 (s, C-1), 166,6 (s, C-3), 182,1 (s, C-10), 190,8 (s, C-9).

♦ **A3** (1-Nonacosanol): Bột vô định hình màu trắng, đ.n.c. 67-69 °C, $R_f = 0,5$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 4:1, v/v). **EI-MS**: m/z (%) 364 (<1), 181 (3,36), 153 (7,38), 139 (11,4), 125 (21,8), 111 (36,7), 97 (61,8), 83 (100), 57 (85,7). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0,88 (3H, t, $J = 7,0$ Hz, H₃-29); 1,26 (50H, br s), 1,58 (4H, m) (H₂-2→H₂-28); 3,64 (2H, t, $J = 6,5$ Hz, H₂-1).

♦ **A4** (Axit heptacosanoic): Bột vô định hình màu trắng ngà, đ.n.c. 70-71 °C, $R_f = 0,37$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 4:1, v/v). **EI-MS**: m/z (%) 410 (M^+ , C₂₇H₅₄O₂, 2,9), 396 (12,2), 129 (26,7), 83 (31,5), 57 (100). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0,88 (3H, t, $J = 7,0$ Hz, H₃-27), 1,26 (46H, br s, H₂-4→H₂-26), 1,62 (2H, quintet, $J = 7,5$ Hz, H₂-3), 2,34 (2H, t, $J = 7,5$ Hz, H₂-2).

♦ **A5** (Quercetin): Tinh thể hình kim màu vàng, đ.n.c. 295-297 °C, $R_f = 0,54$ (TLC, silica gel, diclometan-axeton 2:1, v/v). **ESI-MS**: m/z 302,9 [$M + H$]⁺, m/z 301,0 [$M - H$]⁻, C₁₅H₁₀O₇. ¹H-NMR (CD₃OD): δ 6,20 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-8), 6,40 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-6), 6,90 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-5'), 7,64 (1H, dd, $J = 8,5$ Hz, 2,0 Hz, H-6'), 7,75 (1H, d, $J = 2,5$ Hz, H-2'). ¹³C-NMR/DEPT (CD₃OD): δ 94,4 (d, C-8), 99,2 (d, C-6), 104,5 (s, C-10), 116,0 (d, C-2'), 116,2 (d, C-5'), 121,7 (s, C-6'), 124,1 (s, C-1'), 137,2 (s, C-3), 146,2 (s, C-3'), 148,0 (s, C-2), 148,7 (s, C-4'), 158,2 (s, C-9), 162,5 (s, C-5), 165,5 (s, C-7), 177,3 (s, C-4).

♦ **A6** (β -Sitosterol 3-*O*- β -D-glucopyranozit): Bột vô định hình màu trắng, đ.n.c. 280-282 °C, $R_f = 0,54$ (TLC, silica gel, diclometan-axeton 1:3, v/v). **ESI-MS**: m/z 599,4 [$M + Na$]⁺, m/z 575,3 [$M - H$]⁻, m/z 611,5 [$M - H +$

2H₂O]⁻, C₃₅H₆₀O₆. ¹H-NMR (CD₃OD): δ 0,72 (3H, s, 10-CH₃), 0,83 (3H, d, *J* = 6,8 Hz, 25-CH₃), 0,85 (3H, d, *J* = 6,8 Hz, 25-CH₃), 0,87 (3H, t, *J* = 7,4 Hz, 28-CH₃), 0,94 (3H, d, *J* = 6,4 Hz, 20-CH₃), 1,03 (3H, s, 13-CH₃), 3,18 (1H, d, *J* = 8,5 Hz, H-6'a), 3,20 (2H, m, H-5', H-6'b), 3,60 (2H, m, H-3', H-4'), 3,68 (1H, dd, *J* = 12,0 Hz, 5,0 Hz, H-3), 3,86 (1H, dd, *J* = 13,0 Hz, 2,0 Hz, H-2'), 4,39 (1H, d, *J* = 8,0 Hz, H-1'), 5,37 (1H, br d, *J* = 5,4 Hz, H-6).

♦ **A7** (Quercitrin, quercetin-3-*O*-β-L-rhamnopyranozit): Tinh thể hình que màu vàng, đ.n.c. 180-182 °C, R_f = 0,57 (TLC, silica gel, diclometan-axeton 1:3, v/v). **EI-MS**: *m/z* 302 (M⁺, C₂₁H₂₀O₁₁, 100 [M - 146]⁺), 286 (23,0), 229 (13,4), 137 (26,6), 69 (41,0). ¹H-NMR (CD₃OD): δ 0,96 (3H, d, *J* = 6,0 Hz, 5"-CH₃), 3,33 (1H, m, H-5"), 3,34 (1H, m, H-4"), 3,77 (1H, dd, *J* = 8,0 Hz, 3,5 Hz, H-3"), 4,24 (1H, m, H-2"), 5,37 (1H, d, *J* = 1,0 Hz, H-1"), 6,22 (1H, d, *J* = 2,0 Hz, H-8), 6,39 (1H, d, *J* = 2,0 Hz, H-6), 6,93 (1H, d, *J* = 8,5 Hz, H-5'), 7,32 (1H, dd, *J* = 8,5 Hz, 2,0 Hz, H-6'), 7,36 (1H, d, *J* = 2,0 Hz, H-2'). ¹³C-NMR/DEPT (CD₃OD): δ 17,6 (q, C-6"), 71,9 (d, C-5"), 72,0 (d, C-3"), 72,1 (d, C-2"), 73,3 (d, C-4"), 94,7 (d, C-8), 99,8 (d, C-6), 103,6 (d, C-1"), 105,9 (s, C-10), 116,4 (d, C-2'), 117,0 (d, C-5'), 122,9 (s, C-6'), 123,0 (s, C-1'), 136,3 (s, C-3), 146,4 (s, C-3'), 149,8 (s, C-4'), 158,5 (s, C-2), 159,3 (s, C-9), 163,2 (s, C-5), 165,8 (s, C-7), 179,6 (s, C-4).

♦ **A8** (Taraxerol): Tinh thể hình que màu trắng, đ.n.c. 282-283 °C, R_f = 0,63 (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 7:1, v/v). **EI-MS**: *m/z* (%) 426 (M⁺, C₃₀H₅₀O, 11,9), 411 (7,30), 302 (31,6), 287 (28,7), 218 (34,7), 204 (88,1), 189 (26,6). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,80 (3H, s, 4-CH₃), 0,82 (3H, s, 17-CH₃), 0,91 (6H, s, 13-CH₃, 20-CH₃), 0,93 (3H, s, 4-CH₃), 0,95 (3H, s, 20-CH₃), 0,98 (3H, s, 10-CH₃), 1,09 (3H, s, 8-CH₃), 3,19 (1H, dd, *J* = 11 Hz, 3,5 Hz, H-3), 5,53 (1H, dd, *J* = 8,5 Hz, 3,0 Hz, H-15). ¹³C-NMR/DEPT (CDCl₃): δ 15,4 (q, C-24), 15,5 (q, C-25), 17,5 (t, C-11), 18,8 (t, C-6), 21,3 (q, C-30), 25,9 (q, C-27), 27,2 (t, C-2), 28,0 (q, C-23), 28,8 (s, C-20), 29,8 (q, C-26), 29,9 (q, C-28), 33,1 (t, C-7), 33,4 (q, C-29), 33,7 (t, C-16), 35,2 (t, C-21), 35,8 (s, C-17), 36,7 (t, C-12), 37,6 (s, C-10), 37,7 (t, C-22), 37,8 (t, C-1), 38,0 (s, C-13), 38,8 (s, C-4), 39,0 (s, C-8), 41,4 (t, C-19), 48,8 (d, C-18), 49,3 (d, C-9), 55,6 (d, C-5), 79,1 (d, C-3), 116,9 (d, C-15), 158,1 (s, C-14).

♦ **A9** (22-Hydroxyhopan-3-on): Tinh thể hình que màu trắng, đ.n.c. 240-242 °C, R_f = 0,44 (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 7:1, v/v). **EI-MS**: *m/z* (%) 442 (M⁺, C₃₀H₅₀O₂, 0,6), 384 (3,36), 424 (1,1), 207 (12,6), 205 (12,4), 189 (38,0), 149 (77,3), 59 (100). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0,77 (3H, s, 18-CH₃), 0,93 (3H, s, 10-CH₃), 0,96 (3H, s, 14-CH₃), 1,0 (3H, s, 8-CH₃), 1,02 (3H, s, 4-CH₃), 1,07 (3H, s, 4-CH₃), 1,18 (3H, s, 22-CH₃), 1,21 (3H, s, 22-CH₃), 2,37 (1H, ddd, *J* = 16,5 Hz, 7,5 Hz, 4,5 Hz, H-2a), 2,48 (1H, ddd, *J* = 16,5 Hz, 8,0 Hz, 7,5 Hz, H-2b). ¹³C-NMR/DEPT (CDCl₃): δ 15,7 (q, C-25), 16,2 (q, C-28), 16,5 (q, C-26), 16,9 (q, C-27), 19,8 (t, C-6),

21,1 (q, C-24), 21,6 (t, C-11), 21,9 (t, C-16), 24,1 (t, C-12), 26,6 (q, C-23), 26,6 (t, C-20), 28,8 (q, C-29), 30,9 (q, C-30), 32,6 (t, C-7), 34,2 (t, C-2), 34,4 (t, C-15), 36,9 (s, C-10), 39,6 (t, C-1), 41,3 (t, C-19), 41,7 (s, C-8), 41,9 (s, C-14), 44,1 (s, C-18), 47,4 (s, C-4), 49,7 (d, C-9), 50,1 (d, C-13), 51,1 (d, C-21), 53,9 (d, C-17), 54,9 (d, C-5), 73,9 (s, C-22), 218,1 (s, C-3).

♦ **A10** (2-Hydroxydiploterol): Tinh thể hình phiến màu trắng, đ.n.c. 254-256 °C, $[\alpha]_D^{25} +29,8$ (*c* 0,1, CHCl₃), R_f = 0,36 (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 4:1, v/v). **IR** (film): ν_{\max} cm⁻¹ 3323, 2940, 1458, 1375, 1158, 1036. **EI-MS**: *m/z* 444 (%) (M⁺, C₃₀H₅₂O₂, 0,6), 426 (1,8), 207 (49,4), 189 (84,1), 149 (61,6), 59 (100). **HR-ESI-MS**: *m/z* 467,3862 (tính được: *m/z* 467,3859, C₃₀H₅₂O₂Na). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ 0,69 (1H, t, *J* = 12,0 Hz, H-1a), 0,71 (1H, d, *J* = 11,3 Hz, H-5), 0,76 (3H, s, 18-CH₃), 0,84 (3H, s, 4-CH₃), 0,86 (3H, s, 10-CH₃), 0,92 (3H, s, 4-CH₃), 0,94 (1H, m, H-19a), 0,95 (3H, s, 8-CH₃), 0,96 (3H, s, 14-CH₃), 1,08 (1H, t, *J* = 12,0 Hz, H-3b), 1,18 (3H, s, 22-CH₃), 1,20 (3H, s, 22-CH₃), 1,23 (1H, m, H-7a), 1,24 (1H, m, H-15a), 1,30 (1H, br s, H-13), 1,33 (1H, m, H-6a), 1,38 (1H, m, H-9), 1,38 (1H, m, H-11a), 1,41 (1H, m, H-15b), 1,43 (1H, m, H-12a), 1,45 (1H, m, H-17), 1,47 (1H, m, H-7b), 1,49 (1H, m, H-12b), 1,49 (1H, m, H-20a), 1,53 (1H, m, H-19b), 1,54 (1H, m, H-6b), 1,58 (1H, m, H-16a), 1,59 (1H, m, H-11b), 1,75 (1H, m, H-3a), 1,77 (1H, m, H-20b), 1,93 (1H, m, H-16b), 2,05 (1H, br d, *J* = 12,0 Hz, H-1b), 2,22 (1H, m, H-21), 3,86 (1H, tt, *J* = 11,5 Hz, 4,0 Hz, H-2). **¹³C-NMR/DEPT** (CDCl₃): δ 16,1 (q, C-28), 16,7 (q, C-25), 16,9 (q, C-26), 16,98 (q, C-27), 18,4 (t, C-6), 21,0 (t, C-11), 21,8 (t, C-16), 22,4 (q, C-23), 24,0 (t, C-12), 26,6 (t, C-20), 28,6 (q, C-29), 30,6 (q, C-30), 33,1 (t, C-7), 33,4 (q, C-24), 34,3 (t, C-15), 34,9 (s, C-4), 39,1 (s, C-10), 41,2 (t, C-19), 41,2 (s, C-14), 41,9 (s, C-8), 44,1 (s, C-18), 49,2 (t, C-1), 49,9 (d, C-9), 50,3 (d, C-13), 50,9 (t, C-3), 51,0 (d, C-21), 53,9 (d, C-17), 55,5 (d, C-5), 65,2 (d, C-2), 73,9 (s, C-22).

♦ **A11** (Axit betulinic): Bột vô định hình màu trắng, đ.n.c. 270-272 °C, R_f = 0,35 (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 4:1, v/v). **EI-MS**: *m/z* (%) 456 (M⁺, C₃₀H₄₈O₃, 7,9), 438 (10,5), 207 (20,7), 189 (56,3), 55 (100). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ 0,76 (3H, s, 4-CH₃), 0,83 (3H, s, 10-CH₃), 0,95 (3H, s, 14-CH₃), 0,96 (3H, s, 4-CH₃), 0,98 (3H, s, 8-CH₃), 1,71 (3H, s, 20-CH₃), 3,15 (1H, dd, *J* = 11,0 Hz, 8,5 Hz, H-3), 4,55 (1H, s, H-29a), 4,68 (1H, s, H-29b).

♦ **A12** (Axit mangiferonic, Axit 3-oxocycloart-24(*E*)-en-26-oic): Tinh thể hình đa giác màu trắng, đ.n.c. 180-182 °C, $R_f = 0,50$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 4:1, v/v). **EI-MS**: m/z (%) 454 (M^+ , $C_{30}H_{46}O_3$, 21,8), 439 (5,9), 421 (5,9), 316 (21,0), 236 (7,6), 175 (24,4), 95 (94,9). **¹H-NMR** ($CDCl_3$): δ 0,57 (1H, d, $J = 4,0$ Hz, H-19a), 0,79 (1H, d, $J = 4,0$ Hz, H-19b), 0,91 (3H, s, 14- CH_3), 0,92 (3H, d, $J = 7,0$ Hz, 20- CH_3), 0,95 (1H, dd, $J = 13,0$ Hz, 2,0 Hz, H-6a), 1,0 (3H, s, 13- CH_3), 1,05 (3H, s, 4- CH_3), 1,09 (3H, s, 4- CH_3), 1,1 (1H, m, H-22a), 1,17 (1H, m, H-7b), 1,17 (1H, m, H-11a), 1,18 (1H, m, H-22a), 1,31 (1H, m, H-16a), 1,31 (2H, m, H₂-15), 1,36 (1H, m, H-7a), 1,44 (1H, m, H-20), 1,56 (1H, m, H-1a), 1,57 (1H, m, H-6b), 1,59 (1H, m, H-22b), 1,59 (1H, m, H-8), 1,6 (1H, m, H-17), 1,66 (2H, dd, $J = 8,5$ Hz, 7,0 Hz, H₂-12), 1,72 (1H, dd, $J = 12,5$ Hz, 4,5 Hz, H-5), 1,85 (3H, s, 25- CH_3), 1,87 (1H, dd, $J = 10,0$ Hz, 4,0 Hz, H-1b), 1,92 (1H, m, H-16b), 2,05 (1H, m, H-11b), 2,13 (1H, m, H-23a), 2,26 (1H, m, H-23b), 2,30 (2H, ddd, $J = 14,0$ Hz, 4,5 Hz, 2,5 Hz, H-2a), 2,70 (1H, ddd, $J = 14,0$ Hz, 13,0 Hz, 5,0 Hz, H-2b), 6,89 (1H, t, $J = 6,5$ Hz, H-24). **¹³C-NMR/DEPT** ($CDCl_3$): δ 12,0 (q, C-27), 18,1 (q, C-18), 18,1 (q, C-21), 19,3 (q, C-30), 20,8 (q, C-29), 21,1 (s, C-9), 21,5 (t, C-6), 22,2 (q, C-28), 25,8 (t, C-7), 25,9 (t, C-23), 26,0 (s, C-10), 26,7 (t, C-11), 28,2 (t, C-16), 29,5 (t, C-19), 32,8 (t, C-12), 33,4 (t, C-1), 34,8 (t, C-22), 35,6 (t, C-15), 35,8 (d, C-20), 37,5 (t, C-2), 45,4 (s, C-13), 47,9 (d, C-8), 48,4 (d, C-5), 48,8 (s, C-14), 50,2 (s, C-4), 52,2 (d, C-17), 126,6 (d, C-25), 145,6 (s, C-24), 173,0 (s, C-26), 216,6 (s, C-3).

♦ **A13** (Axit 24(*E*)-3-oxodammara-20(21),24-dien-27-oic): Tinh thể hình đa giác màu trắng, đ.n.c. 145-146 °C, $[\alpha]_D^{26} = +37,9$ ($c = 0,09$, $CHCl_3$), $R_f = 0,48$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 4:1, v/v). **IR**: ν_{max} cm^{-1} 2948, 2867, 1703, 1641, 1454, 1383, 1283, 1079. **ESI-MS**: m/z 453,5 $[M - H]^-$ ($C_{30}H_{45}O_3$). **HR-ESI-MS**: m/z 477,33377 $[M + Na]^+$ (tính được m/z 477, 33392 $C_{30}H_{45}O_3Na$). **HR-APCI-MS**: m/z 455,35129 $[M + H]^+$ (tính được m/z 455,35197, $C_{30}H_{47}O_3$). **¹H-NMR** ($CDCl_3$): δ 0,9 (3H, s, 14- CH_3), 0,97 (3H, s, 10- CH_3), 1,04 (3H, s, 13- CH_3), 1,06 (3H, s, 4- CH_3), 1,11 (3H, s, 4- CH_3), 1,11 (1H, m, H-12a), 1,16 (1H, ddd, $J = 11,7$ Hz, 9,5 Hz, 2,1 Hz, H-15a), 1,29 (1H, dd, $J = 12,8$ Hz, 4,4 Hz, H-11a), 1,37 (1H, m, H-7a), 1,42 (2H, m, H-5, H-16a), 1,45 (1H, m, H-9), 1,47 (1H, m, H-1a), 1,49 (1H, m, H-6a), 1,54 (1H, m, H-11b), 1,59 (1H, m, H-6b), 1,62 (2H, s, H-12b, H-15b), 1,64 (1H, m, H-7a), 1,70 (1H, ddd, $J = 12,0$ Hz, 11,5 Hz, 3,5 Hz, H-13), 1,87 (3H, s, 25- CH_3), 1,95 (2H, m, H-1a, H-16b), 2,12 (2H, m, H₂-22),

2,22 (1H, ddd, $J = 15,0$ Hz, 11,0 Hz, 7,0 Hz, H-17), 2,38 (2H, q, $J = 7,5$ Hz, H₂-23), 2,49 (1H, m, H-2a), 2,53 (1H, m, H-2b), 4,75 (1H, d, $J = 1,0$ Hz, H-21a), 4,82 (1H, br s, H-21b), 6,92 (1H, br t, $J = 7,0$ Hz, H-24). ¹³C-NMR/DEPT (CDCl₃): □ □12,1 (q, C-27), 15,4 (q, C-18), 15,9 (q, C-30), 16,1 (q, C-19), 19,7 (t, C-6), 21,0 (q, C-29), 21,9 (t, C-11), 24,9 (t, C-12), 26,8 (q, C-28), 27,7 (t, C-23), 28,9 (t, C-16), 31,4 (t, C-15), 32,7 (t, C-22), 34,1 (t, C-2), 34,8 (t, C-7), 36,9 (s, C-10), 39,9 (t, C-1), 40,4 (s, C-8), 45,6 (d, C-13), 47,4 (s, C-4), 47,7 (d, C-17), 49,5 (s, C-14), 50,3 (d, C-9), 55,4 (d, C-5), 108,3 (t, C-21), 127,1 (s, C-25), 144,7 (d, C-24), 151,4 (s, C-20), 172,5 (s, C-27), 218,1 (s, C-3).

♦ **Chất mới A14** (1,5-Epoxy-1-(3',4'-dihydroxyphenyl)-7-(4''-hydroxyphenyl)heptan): Tinh thể hình kim màu trắng, đ.n.c. 210-212 °C, $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -216,8$ ($c = 0,05$, MeOH). $R_f = 0,69$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 1:1, v/v). **IR**: ν_{max} (film) cm⁻¹: 3367, 1603, 1535, 1512, 1442, 1375, 1220, 1076, 1024. **EI-MS**: m/z 314 (%) (M⁺, C₁₉H₂₂O₄, 3,4), 190 (5,6), 176 (5,3), 149 (13,4), 107 (100), 77 (22,1). **HR-ESI-MS**: m/z 337,1412 [M + Na]⁺ (tính được m/z 337,1410, C₁₉H₂₂O₄Na). ¹H-NMR (CDCl₃ + CD₃OD): □ 1,27-1,34 (1H, m), 1,51-1,93 (7H, m) (2-CH₂, 3-CH₂, 4-CH₂, 6-CH₂), 2,59-2,70 (2H, m, 7-CH₂), 3,45 (1H, m, H-5), 4,22 (1H, dd, $J = 9,0$ Hz, 2,0 Hz, H-1), 6,73 (2H, d, $J = 8,5$ Hz, H-2'', H-6''), 6,74 (1H, dd, $J = 8,0$ Hz, 2,0 Hz, H-6'), 6,79 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, H-5'), 6,89 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-2''), 7,02 (2H, d, $J = 8,5$ Hz, H-3'', H-5'').

♦ **A15** (Centrololol): Chất rắn màu trắng ngà, đ.n.c. 120-122 °C, $R_f = 0,59$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 1:1, v/v). **EI-MS**: m/z (%) 300 (M⁺, C₁₉H₂₄O₃, 1,99), 282 (3,8), 133 (19,4), 120 (15,4), 107 (100), 77 (25,4). ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ 1,27-1,58 (8H, m), 2,37-2,64 (4H, m) (H₂-1, H₂-2, H₂-4, H₂-5, H₂-6, H₂-7), 3,38 (1H, br s, H-3), 4,31 (1H, br s, -OH), 6,67 (4H, d, $J = 8,0$ Hz, H-3', H-5', H-3'', H-5''), 6,95 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, H-2', H-6'), 6,96 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, H-2'', H-6''), 9,05 (2H, br s, 2OH). ¹³C-NMR/DEPT (DMSO-d₆): δ 24,8 (t, C-5), 30,6 (t, C-1), 31,4 (t, C-6), 34,3 (t, C-7), 36,9 (t, C-4), 39,3 (t, C-2), 69,0 (d, C-3), 114,9 (d, C-2', C-6'), 114,96 (d, (C-2'', C-

6"), 128,9 (d, C-3', C-5', C-3'', C-5''), 132,4 (s, C-1'), 132,5 (s, C-1''), 155,1 (s, C-4', C-4'').

♦ **A16** (Hirsutenon): Bột vô định hình màu trắng, đ.n.c. 235-237 °C, $R_f = 0,36$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 2:1, v/v). **EI-MS**: m/z (%) 310 (0,2), 294 (42,4), 225 (13,1), 211 (100), 165 (11,7), 115 (11,5). **¹H-NMR** (CDCl₃ + CD₃OD): δ 2,59 (2H, br s), 2,78 (2H, br s), 2,89 (2H, t, $J = 5,5$ Hz), 2,97 (4H, m), 3,18 (2H, br s) (H₂-1, H₂-2, H₂-6, H₂-7, 4 OH), 6,53 (1H, d, $J = 15,5$ Hz, H-4), 6,80 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, H-5'), 6,84 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, H-5''), 6,95 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-2'), 7,00 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-2''), 7,02 (2H, m, H-6', H-6''), 7,09 (1H, dt, $J = 15,5$ Hz, 7,5 Hz, H-5). **¹³C-NMR/DEPT** (CDCl₃ + CD₃OD): δ 29,9 (t, C-1), 33,0 (t, C-6), 35,3 (t, C-7), 40,1 (t, C-2), 115,9 (d, C-2'), 116,5 (d, C-2''), 126,3 (s, C-1'), 126,4 (s, C-1''), 128,4 (d, C-5'), 129,0 (d, C-5''), 131,9 (s, C-4'), 132,7 (s, C-4''), 133,6 (d, C-4), 133,9 (d, C-6'), 135,7 (d, C-6''), 149,3 (d, C-5), 150,7 (s, C-3'), 151,8 (s, C-3''), 201,9 (s, C-3).

♦ **A17** (Axit gallic): Tinh thể hình que màu trắng đục, đ.n.c. 219-220 °C, $R_f = 0,3$ (TLC, silica gel, diclometan-axeton 1:1, v/v). **¹H-NMR** (CD₃OD): δ 7,08 (2H, s, H-2, H-6).

♦ **A18** (Quercetin 3-*O*- β -D-galactopyranozit): Tinh thể hình que màu vàng, đ.n.c. 223-225 °C, $R_f = 0,5$ (TLC, silica gel, diclometan-metanol 2:1, v/v). **¹H-NMR** (CD₃OD): δ 3,49 (1H, dd, $J = 6,5$ Hz, 6,0 Hz, H-6''a), 3,56 (1H, m, H-5''), 3,57 (1H, m, H-3''), 3,66 (1H, dd, $J = 11,5$ Hz, 6,0 Hz, H-6''b), 3,84 (1H, dd, $J = 9,5$ Hz, 8,0 Hz, H-2''), 3,87 (1H, d, $J = 3,5$ Hz, H-4''), 5,15 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, H-1''), 6,23 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-6), 6,43 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-8), 7,60 (1H, dd, $J = 8,5$ Hz, 2,0 Hz, H-6'), 7,86 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-2'), 7,87 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-5').

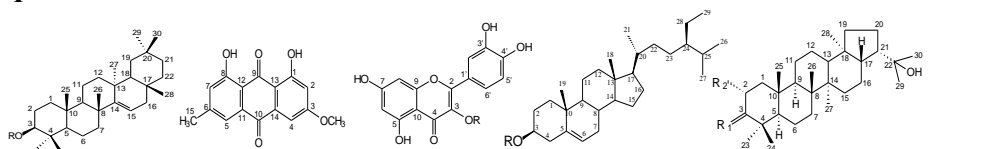
♦ **A19** (Betulin): Bột vô định hình màu trắng, đ.n.c. 251-252 °C, $R_f = 0,32$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 4:1, v/v). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ 0,76 (3H, s, 4-CH₃), 0,83 (3H, s, 10-CH₃), 0,97 (3H, s, 14-CH₃), 0,98 (3H, s, 4-CH₃), 1,03 (3H, s, 8-CH₃), 1,68 (3H, s, 20-CH₃), 2,38 (1H, dd, $J = 6,0$ Hz, 11,0 Hz, H-19), 3,18 (1H, dd, $J = 11,0$ Hz, 5,0 Hz, H-3), 3,33 (1H, d, $J = 11,0$ Hz, H-28a), 3,79 (1H, d, $J = 11,0$ Hz, H-28b), 4,58 (1H, d, $J = 1,5$ Hz, H-29a), 4,68 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-29b). **¹³C-NMR/DEPT** (CDCl₃): δ 14,8 (q, C-27), 15,4 (q, C-24), 15,9 (q, C-26), 16,1 (q, C-25), 18,3 (t, C-6), 19,1 (q, C-30), 20,9 (t, C-11), 25,2 (t, C-12), 27,1 (t, C-15), 27,4 (t, C-2), 27,9 (q, C-23), 29,2 (t, C-16), 29,8 (t, C-21), 33,9 (t, C-22), 34,3 (t, C-7), 37,2 (d, C-13), 37,3 (s, C-10), 38,7 (t, C-1), 38,9 (s, C-4), 40,9 (s, C-8), 42,7 (s, C-14), 47,8 (s, C-17), 47,8 (d, C-19), 48,8 (d, C-18), 50,4 (d, C-9), 55,3 (d, C-5), 60,6 (t, C-28), 78,9 (d, C-3), 109,7 (t, C-29), 150,5 (s, C-20).

♦ **A20** (Taraxeron): Tinh thể hình que màu trắng, đ.n.c. 242-244 °C, $R_f = 0,4$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 40:1, v/v). **¹H-NMR** (CDCl₃ + CD₃OD): δ 0,85 (3H, s, 17-CH₃), 0,92 (3H, s, 20-CH₃), 0,93 (3H, s, 13-

CH₃), 0,96 (3H, s, 20-CH₃), 1,08 (3H, s, 8-CH₃), 1,09 (3H, s, 4-CH₃), 1,10 (3H, s, 10-CH₃), 1,16 (3H, s, 4-CH₃), 2,34 (1H, ddd, *J* = 15,5 Hz, 8,5 Hz, 3,5 Hz, H-2a), 2,60 (1H, ddd, *J* = 15,5 Hz, 12,0 Hz, 7,0 Hz, H-2b), 5,57 (1H, dd, *J* = 8,5 Hz, 3,0 Hz, H-15). ¹³C-NMR/DEPT (CDCl₃ + CD₃OD): δ 14,3 (q, C-25), 17,0 (t, C-11), 19,6 (t, C-6), 20,8 (q, C-30), 20,9 (q, C-24), 25,0 (q, C-27), 25,6 (q, C-23), 28,3 (s, C-20), 29,3 (q, C-26), 29,9 (q, C-28), 32,6 (t, C-7), 32,7 (q, C-29), 33,2 (s, C-17), 33,7 (t, C-2), 34,7 (t, C-21), 35,3 (t, C-16), 36,3 (t, C-12), 37,1 (s, C-10), 37,3 (t, C-22), 37,4 (s, C-13), 37,9 (t, C-1), 38,5 (s, C-8), 40,2 (t, C-19), 47,3 (s, C-4), 48,5 (d, C-9), 48,7 (d, C-18), 55,4 (d, C-5), 116,8 (d, C-15), 157,2 (s, C-14), 219,1 (s, C-3).

♦ **A21** (*β*-Sitosterol): Tinh thể hình que màu trắng, đ.n.c. 134-135 °C, R_f = 0,34 (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 4:1, v/v). IR (KBr): ν_{max} (cm⁻¹): 3428, 2965, 2865, 1646, 1462, 1376, 1060, 956.

Công thức hoá học của các hợp chất được phân lập từ cây Tổng quán sú



A1 R = Ac

R = Glc

A2

A9 R₁ = O, R₂ = H

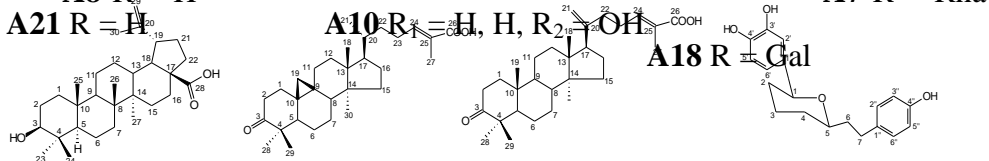
A5 R = H

A6

A8 R = H

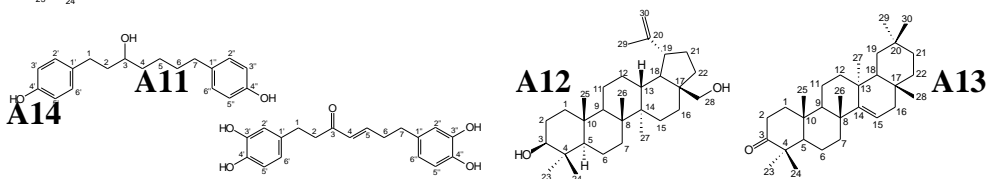
A21 R = H

A7 R = Rha



A10 R₁ = H, R₂ = H, R₃ = OH

A18 R = Gal



A14

A11

A12

A13

A15

A16

A19

A20

♦ **Chất mới A14** (1,5-Epoxy-1-(3',4'-dihydroxyphenyl)-7-(4'-hydroxyphenyl)heptan)

Chất A14 đã được xác định có công thức phân tử C₁₉H₂₂O₄ nhờ các phổ EI-MS (*m/z* 314, M⁺) và HR-ESI-MS: *m/z* 337,1412 ([M + Na]⁺, C₁₉H₂₂O₄Na). Phổ IR chỉ ra đỉnh hấp thụ của nhóm hydroxy ở ν_{max} 3367 cm⁻¹ và của vòng thơm ở

ν_{\max} 1603, 1512 và 1442 cm^{-1} . Phổ $^1\text{H-NMR}$ chỉ ra sự có mặt của 2 vòng thơm, hai nhóm oximetin ở δ_{H} 3,45 (1H, m) và 4,22 (1H, dd, $J = 9,0$ Hz, 2,0 Hz), các tín hiệu proton của 5 nhóm metylen ở δ_{H} 1,27-1,34 (1H, m), 1,51-1,93 (7H, m) và 2,59-2,70 (2H, m). Dựa trên việc phân tích phổ $^1\text{H-NMR}$ cho thấy các tín hiệu proton đặc trưng cho hai vòng thơm là 4-hydroxyphenyl [δ_{H} 6,73 (2H, d, $J = 8,5$ Hz) và 7,02 (2H, d, $J = 8,5$ Hz)] và 3,4-dihydroxyphenyl [δ_{H} 6,74 (1H, dd, $J = 8,0$ Hz, 2,0 Hz), 6,79 (1H, d, $J = 8,0$ Hz) và 6,89 (1H, d, $J = 2,0$ Hz)]. Kết hợp phổ MS với dữ kiện phổ NMR cho phép dự đoán **A14** là một diarylheptanoit. Sự có mặt của một nhóm metylen duy nhất liên kết với vòng thơm ở δ_{H} 2,59-2,70 (2H, m) cho thấy mạch heptan đã được đóng vòng giữa C-1 (δ_{H} 4,22) và C-5 (δ_{H} 3,45) qua một nguyên tử oxy. Để xác định vị trí liên kết của các nhóm phenyl thế vào mạch heptan, phổ EI-MS đã được áp dụng. Với pic cơ sở ở m/z 107 trên phổ EI-MS, vị trí của nhóm 4-hydroxyphenyl đã được xác định là ở C-7. Do đó, cấu trúc của **A14** được xác định là 1,5-epoxy-1-(3',4'-dihydroxyphenyl)-7-(4"-hydroxyphenyl)heptan.

4.2 NGHIÊN CỨU HOÁ HỌC CÂY CÁNG LÒ (*BETULA ALNOIDES* Buch. -Ham. ex D. Don)

4.2.1 Điều chế các phần chiết từ lá, cành con và vỏ cành

Các mẫu lá (0,58 kg), cành con (0,80 kg) và vỏ cành (0,57 kg) của cây Cáng lò được ngâm chiết riêng rẽ bằng metanol ở nhiệt độ phòng. Cô dịch ngâm chiết, sau đó pha thêm nước và tiến hành phân bố hai pha lỏng với *n*-hexan, diclometan, etyl axetat và hoặc *n*-butanol để thu các phần chiết với các hiệu suất tương ứng **BLH** (2,51%), **BLD** (5,26%), **BLE** (1,55%), **BLB** (2,07%), **BCH** (0,3%), **BCD** (0,98%), **BCE** (0,78%), **BVH** (0%), **BVD** (1,61%), **BVE** (0,25%).

4.2.2 Phân tách các phần chiết của cây Cáng lò

4.2.2.1 Phân tách các phần chiết từ lá của cây Cáng lò

a. Phân tách phần chiết *n*-hexan từ lá của cây Cáng lò

Phần chiết *n*-hexan từ lá (**BLH**, 14 g) được phân tách bằng sắc ký cột CC trên silica gel thành 13 nhóm phân đoạn từ BLH1 đến BLH13. Các nhóm phân đoạn BLH3 và BLH5 được rửa bằng *n*-hexan cho **B1**. Các nhóm phân đoạn BLH6, BLH7 và BLH13 được phân tách bằng sắc ký cột CC trên silica gel cho **B2** và **B3**. BLH11 và BLH12 được gộp chung, phân tách bằng sắc ký cột CC trên silica gel và bằng phương pháp chiết pha rắn trên cột RP-SPE (C-18 Sep-Pak Vac Cartridge, Waters, Hoa Kỳ) cho **B3**.

b. Phân tách phần chiết diclometan từ lá của cây Cáng lò

Phần chiết diclometan từ lá của cây Cáng lò (**BLD**, 27,6 g) được phân tách bằng sắc ký cột CC trên silica gel thành 5 nhóm phân đoạn, từ BLD1 đến BLD5. Nhóm phân đoạn BLD1 được rửa bằng *n*-hexan và phân tách bằng sắc ký mini-C trên silica gel, thu được **B1** và **B2**. BLD2 được rửa bằng axeton cho chất sạch **B3**. BLD4 được phân tách bằng sắc ký cột CC trên silica gel sau đó rửa bằng axeton thu được **B3**.

c. Phân tách phần chiết etyl axetat từ lá của cây Cáng lò

Phần chiết etyl axetat từ lá của cây Cáng lò (**BLE**, 9,0 g) được phân tách bằng

sắc kí cột CC trên silica gel thành 3 nhóm phân đoạn từ BLE1 đến BLE3. Nhóm phân đoạn BLE2 được phân tách bằng sắc kí cột CC trên silica gel thành 11 nhóm phân đoạn từ BLE2.1 đến BLE2.11. Nhóm phân đoạn BLE2.6 được rửa và kết tinh lại thu được hỗn hợp 2 chất **B4** và **B5**. BLE2.7 và BLE2.8 được gộp chung và phân tách nhiều lần bằng sắc ký cột FC trên silica gel cho **B6** và **B7**. BLE2.9 được phân tách 2 lần bằng sắc ký cột FC trên silica gel cho **B8** và **B9**. BLE2.11 được rửa và kết tinh lại cho chất sạch **B10**. Nhóm phân đoạn BLE3 được phân tách bằng sắc kí cột CC trên silica gel thành 8 nhóm phân đoạn từ BLE3.1 đến BLE3.8. Các nhóm phân đoạn BLE3.4, BLE3.6 và BLE3.7 được rửa bằng axeton thu được 3 chất sạch là **B10**, **B11** và **B12**.

d. Phân tách phần chiết *n*-butanol từ lá của cây Cáng lò

Phần chiết *n*-butanol dạng lỏng sệt (**BLB**, 1,0 g) được phân tách sắc ký cột FC trên silica gel thành 4 nhóm phân đoạn từ BLB1 đến BLB4. BLB3 được rửa bằng axeton cho **B13**. Phần chiết *n*-butanol dạng rắn (**BLBR**, 11 g) được phân tách sắc ký cột CC trên nhựa trao đổi ion Diaion HP-20 thu được 5 phân đoạn từ BLBR1 đến BLBR5. Nhóm phân đoạn BLBR3 và BLBR4 được phân tách sắc ký cột CC trên silica gel cho **B13** và **B7**.

4.2.2.2 Phân tách các phần chiết từ cành con của cây Cáng lò

a. Phân tách phần chiết *n*-hexan từ cành con của cây Cáng lò:

Phần chiết *n*-hexan từ cành con (**BCH**, 2,4 g) được phân tách bằng sắc ký cột CC trên silica gel thành 7 nhóm phân đoạn từ BCH1 đến BCH7. Nhóm phân đoạn BCH2 được phân tách sắc ký cột FC trên silica gel cho **B14**. Nhóm phân đoạn BCH3 được rửa bằng *n*-hexan cho **B2**.

b. Phân tách phần chiết diclometan từ cành con của cây Cáng lò:

Phần chiết diclometan từ cành con (**BCD**, 7,87 g) được phân tách sắc ký cột CC trên silica gel thành 4 nhóm phân đoạn từ BCD1 đến BCD4. Nhóm phân đoạn BCD2 và BCD3 được gộp chung, phân tách bằng sắc ký cột CC trên silica gel cho **B15**.

4.2.2.3 Phân tách các phần chiết từ vỏ cành của cây Cáng lò

Phân tách phần chiết diclometan từ vỏ cành của cây Cáng lò

Phần chiết diclometan từ vỏ cành (**BVD**, 9,21 g) được phân tách sắc ký cột CC trên silica gel thành 7 nhóm phân đoạn từ BVD1 đến BVD7. Nhóm phân đoạn BVD1 được phân tách sắc ký cột FC với silica gel và rửa bằng axeton cho **B16** và **B17**. Rửa BVD2 bằng axeton cho **B15**. BVD3 được phân tách sắc ký cột CC trên silica gel và rửa bằng metanol cho **B15**. BVD5 được phân tách sắc ký cột CC trên silica gel thu được 2 chất **B15**, **B18** và hỗn hợp 2 chất **B19** và **B20**.

4.2.3 Cấu trúc của các chất phân lập được từ cây Cáng lò

Phần này trình bày chi tiết kết quả phân tích phổ và xác định cấu trúc của 20 hợp chất được phân lập từ cây Cáng lò là axit hexacosanoic (**B1**), β -sitosterol

(**B2**), ovalifoliolit B (**B3**), chrysoeriol (**B4**), kaempferol 7-*O*-metyl ete (**B5**), 1-*O*-(24-tetracosanoyl)glyxerol (**B6**), quercetin (**B7**), betalnozit A (**B8**), betalnozit B (**B9**), β -sitosterol 3-*O*- β -D-glucopyranozit (**B10**), isoquercitrin (**B11**), betalnozit C (**B12**), rutin (**B13**), lupeol (**B14**), betulin (**B15**), taraxeryl axetat (**B16**), taraxeron (**B17**), axit betulinic (**B18**), axit oleanolic (**B19**) và axit ursolic (**B20**).

♦ **B1** (Axit hexacosanoic): Bột vô định hình màu trắng, đ.n.c. 74-75 °C, $R_f = 0,5$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 4:1, v/v). **EI-MS**: m/z (%) 396 (M^+ , $C_{26}H_{52}O_2$, 26), 368 (63), 340 (53,8), 325 (11,8), 311 (6,7), 297 (16,8), 283 (10,9), 269 (12,6), 255 (10,1), 241 (20,2), 199 (11,8), 185 (31,1), 171 (16,8), 129 (58,8), 111 (26,9), 83 (49,6), 85 (45,3), 87 (27,7), 73 (71,1), 71 (63), 59 (58,8), 57 (100). **¹H-NMR** ($CDCl_3$): δ 0,88 (3H, t, $J = 6,5$ Hz, 26- CH_3), 1,27 (44H, br s, $H_2-4 \rightarrow H_2-25$), 1,65 (2H, br s, H_2-3), 2,35 (2H, br s, H_2-2).

♦ **B3** (Ovalifoliolide B): Tinh thể hình que màu trắng, đ.n.c. 196-198 °C, $R_f = 0,42$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-axeton 3:1, v/v). **EI-MS**: m/z (%) 395 (2,8), 327 (3,3), 235 (3,8), 161 (9,8), 143 (100), 125 (29,4), 107 (31,4), 85 (37,7), 59 (82,7). **IR** (film): ν_{max} (cm^{-1}) 3483, 1702, 1633, 1445, 1371, 1292, 1165, 1082. **HR-ESI-MS**: m/z 495,34335 [$M + Na$]⁺ (tính được 495,34448, $C_{30}H_{48}O_4Na$). **¹H-NMR** ($CDCl_3$): δ 0,93 (3H, s, 8- CH_3), 0,95 (3H, s, 14- CH_3), 1,12 (3H, s, 25- CH_3), 1,13 (1H, m, H-15a), 1,13 (3H, s, 10- CH_3), 1,13 (3H, s, 20- CH_3), 1,20 (3H, s, 25- CH_3), 1,22 (1H, m, H-7a), 1,39 (1H, t, $J = 13,5$ Hz, H-1a), 1,47 (1H, m, H-6a), 1,49 (1H, m, H-15b), 1,58 (1H, m, H-16a), 1,59 (1H, m, H-7b), 1,65 (1H, m, H-22a), 1,70 (1H, m, H-22b), 1,73 (1H, m, H-12a), 1,73 (1H, m, H-13), 1,73 (3H, s, 4- CH_3), 1,77 (1H, m, H-16b), 1,77 (1H, m, H-23a), 1,79 (1H, m, H-1b), 1,81 (1H, m, H-5), 1,82 (1H, m, H-9), 1,84 (1H, m, H-17), 1,86 (1H, m, H-23b), 1,91 (1H, m, $J = 9,5$ Hz, H-6b), 2,38 (1H, t, $J = 15,5$ Hz, H-12b), 2,40 (1H, dd, $J = 15,5$ Hz, 8,0 Hz, H-2a), 2,60 (1H, dd, $J = 15,5$ Hz, 12,5 Hz, H-2b), 3,72 (1H, t, $J = 7,0$ Hz, H-24), 4,51 (1H, q, $J = 8,5$ Hz, H-11), 4,69 (1H, s, H-29a), 4,86 (1H, s, H-29b). **¹³C-NMR/DEPT** ($CDCl_3$): δ 15,6 (q, C-30), 16,9 (q, C-18), 18,8 (q, C-19), 23,5 (q, C-28), 23,6 (q, C-21), 24,4 (q, C-26), 25,1 (t, C-6), 25,6 (t, C-16), 26,3 (t, C-23), 27,3 (q, C-27), 29,8 (t, C-2), 30,9 (t, C-15), 33,6 (t, C-7), 34,6 (d, C-13), 35,6 (t, C-12), 36,5 (t, C-22), 39,2 (t, C-1), 39,5 (s, C-10), 40,6 (s, C-8), 49,6 (s, C-14), 50,7 (d, C-17), 52,3 (d, C-9), 57,4 (d, C-5), 71,4 (s, C-25), 76,4 (d, C-11), 83,5 (d, C-24), 85,5 (s, C-20), 114,1 (t, C-29), 146,6 (s, C-4), 176,1 (s, C-3).

♦ **B4** và **B5** (hỗn hợp của Chrysoeriol và Kaempferol 7-*O*-metyl ete): Bột vô định hình màu vàng, $R_f = 0,65$ (TLC, silica gel, diclometan-axeton 4:1, v/v).

Kaempferol 7-*O*-metyl ete (**B5**): **¹H-NMR** ($DMSO-d_6$): δ 3,85 (3H, s, 7- OCH_3), 6,56 (1H, s, H-6), 6,74 (1H, s, H-8), 6,92 (2H, d, $J = 9,0$ Hz, H-3', H-5'), 7,89 (2H, d, $J = 9,0$ Hz, H-2', H-6'), 13,0 (1H, s, 5-OH).

Chrysoeriol (**B4**): $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 3,92 (3H, s, 3'-OCH₃), 6,18 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-6), 6,49 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-8), 6,86 (1H, s, H-3), 6,90 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-5'), 7,53 (1H, br s, H-2'), 7,54 (1H, br d, $J = 8,5$ Hz, H-6'), 12,9 (1H, s, 5-OH). $^{13}\text{C-NMR/DEPT}$ (DMSO- d_6): δ 55,9 (q, 3'-OCH₃), 94,1 (d, C-8), 98,8 (d, C-6), 103,2 (s, C-10), 103,6 (d, C-3), 110,1 (d, C-2'), 115,8 (d, C-5'), 120,4 (d, C-6'), 121,5 (s, C-1'), 147,9 (s, C-4'), 150,7 (s, C-3'), 157,3 (s, C-9), 161,4 (s, C-5), 163,7 (s, C-2), 164,1 (s, C-7), 181,8 (s, C-4).

♦ **B6** (1-*O*-(24-Tetracosanoyl)glyxerol): Bột vô định hình màu trắng, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -2,08$, ($c = 0,15$, pyridin), $R_f = 0,57$ (TLC, silica gel, diclometan-axeton 4:1, v/v). **HR-ESI-MS**: m/z 465,39105 (tính được m/z 465,39143, C₂₇H₅₄O₄Na). **HR-APCI-MS**: m/z 443,40887 (tính được m/z 443,40949, C₂₇H₅₅O₄). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): \square 0,88 (3H, t, $J = 7,0$ Hz, 24'-CH₃), 1,26 (40H, br s, 2H-4' → 2H'-23), 1,63 (2H, quintet, $J = 7,0$ Hz, 2H-3'), 2,04 (1H, br s, -OH), 2,35 (2H, t, $J = 7,0$ Hz, 2H-2'), 2,48 (1H, br s, -OH), 3,60 (1H, dd, $J = 12,0$ Hz, 6,0 Hz, H-3a), 3,69 (1H, br d, $J = 8,5$ Hz, H-3b), 3,93 (1H, br s, H-2), 4,15 (1H, dd, $J = 12,0$ Hz, 6,0 Hz, H-1a), 4,21 (1H, dd, $J = 10,0$ Hz, 6,5 Hz, H-1b). $^{13}\text{C-NMR/DEPT}$ (CDCl₃): $\square\square$ 14,1 (q, C-24'), 22,7 (t, C-23'), 24,9 (t, C-3'), 29,2, 29,3, 29,4, 29,5, 29,6, 29,7, 31,9 (t, C-4' → C-22'), 34,2 (t, C-2'), 63,4 (t, C-3), 65,2 (t, C-2), 70,3 (d, C-1), 174,3 (s, C-1').

♦ **B7** (Quercetin): Bột vô định hình màu vàng, đ.n.c. 302-304 °C, $R_f = 0,46$ (TLC, silica gel, diclometan-axeton 4:1, v/v). $^1\text{H-NMR}$ (CD₃OD): δ 6,20 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-6), 6,40 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-8), 6,90 (2H, d, $J = 8,5$ Hz, H-5'), 7,64 (2H, dd, $J = 8,5$ Hz, 2,0 Hz, H-6'), 7,75 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-2').

♦ **Chất mới B8** [(20*S*,24*R*)-20,24-Epoxy-25-hydroxydammaran-3-yl-*O*- β -D-xylopyranozit, Betalnozit A]: Tinh thể hình que màu trắng, $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +0,83$ ($c = 0,06$, MeOH), $R_f = 0,37$ (TLC, silica gel, diclometan-axeton 2:1, v/v). **IR** (film): ν_{max} cm⁻¹ 3381, 1456, 1375, 1240, 1164, 1042. **HR-ESI-MS**: m/z 615,4230 [M + Na]⁺ (tính được m/z 615,4231, C₃₅H₆₀O₇Na). $^1\text{H-NMR}$ (CD₃OD): δ 0,86 (3H, s, 4-CH₃), 0,91 (3H, s, 10-CH₃), 0,93 (3H, s, 14-CH₃), 1,01 (3H, s, 8-CH₃), 1,05 (3H, s, 4-CH₃), 1,15 (3H, s, 25-CH₃), 1,17 (3H, s, 20-CH₃), 1,19 (3H, s, 25-CH₃), 3,15 (1H, dd, $J = 12,0$ Hz, 4,5 Hz, H-3), 3,20 (1H, d, $J = 10,5$ Hz, H-5'a), 3,21 (1H, dd, $J = 9,0$ Hz, 7,5 Hz, H-2'),

3,31 (1H, dd, $J = 9,0$ Hz, 9,0 Hz, H-3'), 3,48 (1H, m, H-4'), 3,77 (1H, t, $J = 7,5$ Hz, H-24), 3,84 (1H, dd, $J = 11,3$ Hz, 5,5 Hz, H-5'b), 4,29 (1H, d, $J = 7,5$ Hz, H-1'). ¹³C-NMR/DEPT (CD₃OD): □ 16,0 (q, C-29), 16,8 (q, C-18), 16,85 (q, C-19), 16,9 (q, C-30), 19,3 (t, C-6), 22,7 (t, C-11), 23,6 (q, C-21), 25,4 (q, C-27), 26,2 (q, C-26), 26,8 (t, C-12), 27,3 (t, C-15), 27,4 (t, C-2), 28,4 (q, C-28), 28,4 (t, C-23), 32,5 (t, C-22), 33,1 (t, C-16), 36,5 (t, C-7), 36,5 (q, C-22), 38,1 (s, C-10), 40,3 (t, C-1), 40,4 (s, C-4), 41,7 (s, C-8), 44,2 (d, C-13), 51,0 (s, C-14), 51,2 (d, C-17), 52,2 (d, C-9), 57,7 (d, C-5), 66,7 (t, C-5'), 71,3 (d, C-4'), 72,9 (s, C-25), 75,5 (d, C-2'), 78,0 (d, C-3'), 84,8 (d, C-24), 87,8 (s, C-20), 90,7 (d, C-3), 107,4 (d, C-1').

♦ **Chất mới B9** (3-*O*-□-*D*-xylopyranozyl 3□,20(*S*),24(*S*)-trihydroxydammar-25-en, Betalnozít B): Bột vô định hình màu trắng, [□]²⁴_D = +108 ($c = 0,03$, CH₃OH), $R_f = 0,33$ (TLC, silica gel, diclometan-axeton 2:1, v/v). **IR** (film): ν_{\max} cm⁻¹ 3385, 1651, 1455, 1374, 1164, 1070, 1042. **HR-ESI-MS**: m/z 615,4229 [M + Na]⁺, (tính được m/z 615,4231, C₃₅H₆₀O₇Na). ¹H-NMR (CD₃OD): δ 0,86 (3H, s, 4-CH₃), 0,91 (3H, s, 10-CH₃), 0,93 (3H, s, 14-CH₃), 1,02 (3H, s, 8-CH₃), 1,05 (3H, s, 4-CH₃), 1,14 (3H, s, 20-CH₃), 1,74 (3H, s, 25-CH₃), 3,15 (1H, dd, $J = 12,0$ Hz, 4,5 Hz, H-3), 3,20 (1H, d, $J = 9,0$ Hz, H-5'a), 3,21 (1H, dd, $J = 11,5$ Hz, 4,5 Hz, H-2'), 3,31 (1H, dd, $J = 9,0$ Hz, 9,0 Hz, H-3'), 3,48 (1H, ddd, $J = 10,0$ Hz, 9,0 Hz, 5,5 Hz, H-4'), 3,84 (1H, dd, $J = 11,5$ Hz, 5,5 Hz, H-5'b), 3,96 (1H, t, $J = 5,2$ Hz, H-24), 4,29 (1H, d, $J = 7,5$ Hz, H-1'), 4,82 (1H, tín hiệu chồng chập, H-26a), 4,93 (1H, br s, H-26b). ¹³C-NMR/DEPT (CD₃OD): □ 16,0 (q, C-29), 16,7 (q, C-19), 16,8 (q, C-18), 16,9 (q, C-30), 17,8 (q, C-27), 19,3 (t, C-6), 22,7 (t, C-11), 25,2 (q, C-21), 25,8 (t, C-12), 27,3 (t, C-2), 28,4 (q, C-28), 28,7 (t, C-15), 30,2 (t, C-23), 38,2 (t, C-22), 32,3 (t, C-16), 36,5 (t, C-7), 38,0 (s, C-10), 40,3 (t, C-1), 40,4 (s, C-4), 41,7 (s, C-8), 43,6 (d, C-13), 51,1 (d, C-17), 51,5 (s, C-14), 52,1 (d, C-9), 57,7 (d, C-5), 66,7 (t, C-5'), 71,3 (d, C-4'), 75,5 (d, C-2'), 75,8 (s, C-20), 77,3 (d, C-24), 77,9 (d, C-3'), 90,6 (d, C-3), 107,4 (d, C-1'), 111,6 (t, C-26), 147,0 (s, C-25).

♦ **B11** (Quercetin 3-*O*- β -*D*-glucopyranozít, Isoquercitrin): Bột vô định hình màu vàng, đ.n.c. 230-232 °C, $R_f = 0,44$ (TLC, silica gel, diclometan-

metanol 4:1, v/v). **ESI-MS**: m/z 465,0 $[M + H]^+$, 462,7 $([M - H]^-)$, $C_{21}H_{20}O_{12}$. **1H -NMR** (CD_3OD): δ 3,25 (1H, m, H-2''), 3,37 (1H, t, $J = 9,5$ Hz, H-3''), 3,45 (1H, t, $J = 10,0$ Hz, H-4''), 3,50 (1H, dd, $J = 9,0$ Hz, 7,5 Hz, H-5''), 3,6 (1H, dd, $J = 12,0$ Hz, 5,0 Hz, H-6''a), 3,73 (1H, dd, $J = 12,0$ Hz, 2,5 Hz, H-6''b), 5,25 (1H, d, $J = 7,5$ Hz, H-1''), 6,22 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-6), 6,4 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-8), 6,89 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-5'), 7,6 (1H, dd, $J = 8,8$ Hz, 2,0 Hz, H-6'), 7,73 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-2'). **^{13}C -NMR/DEPT** (CD_3OD): δ 62,6 (t, C-6''), 71,3 (d, C-4''), 75,7 (d, C-2''), 78,1 (d, C-3''), 78,4 (d, C-5''), 94,7 (d, C-8), 99,9 (d, C-6), 104,4 (d, C-1''), 105,7 (s, C-10), 116,0 (d, C-5'), 117,6 (d, C-2'), 123,1 (s, C-1'), 123,2 (d, C-6'), 135,7 (s, C-3), 145,9 (s, C-3'), 149,8 (s, C-4'), 158,5 (s, C-9), 159,1 (s, C-2), 163,0 (s, C-5), 165,9 (s, C-7), 179,5 (s, C-4).

♦ **Chất mới B12** (3,11-di-*O*- α -L-arabinopyranozyl 20(*S*),24(*R*)-epoxydammaran-3 α ,11 α ,25-triol, Betalnozit C): Tinh thể hình que màu trắng, $[\alpha]_D^{23} = -4,58$ ($c = 0,31$, CH_3OH), $R_f = 0,33$ (TLC, silica gel, diclometan-metanol 4:1, v/v). **IR** (film): ν_{max} cm^{-1} 3392, 1456, 1385, 1160, 1071, 1041. **HR-ESI-MS**: m/z 763,4594 $[M + Na]^+$, (tính được m/z 763,4603, $C_{40}H_{68}O_{12}Na$). **1H -NMR** ($CDCl_3$): δ 0,86 (3H, s, 4- CH_3), 0,94 (3H, s, 4- CH_3), 0,96 (3H, s, 10- CH_3), 1,00 (3H, s, 14- CH_3), 1,05 (1H, s, H-19), 1,10 (1H, m, H-15a), 1,15 (3H, s, 25- CH_3), 1,17 (3H, s, 20- CH_3), 1,18 (3H, s, 25- CH_3), 1,20 (1H, m, H-22a), 1,22 (1H, m, H-5), 1,31 (1H, m, H-23a), 1,32 (2H, m, H₂-1), 1,32 (1H, m, H-12a), 1,41 (1H, m, H-15b), 1,42 (2H, m, H₂-6), 1,42 (1H, m, H-7a), 1,58 (1H, m, H-22b), 1,60 (1H, m, H-2a), 1,62 (1H, m, H-13), 1,62 (1H, m, H-16a), 1,74 (1H, m, H-9), 1,75 (1H, m, H-2b), 1,85 (1H, m, H-23b), 1,95 (1H, m, H-16b), 2,00 (1H, m, H-17), 2,30 (1H, br d, $J = 14,0$ Hz, H-7b), 2,48 (1H, m, H-12b), 3,25 (1H, dd, $J = 12,0$ Hz, 9,0 Hz, H-5''a), 3,29 (1H, br s, H-3), 3,45 (1H, m, H-3'), 3,45 (1H, m, H-5'a), 3,52 (1H, m, H-3''), 3,55 (1H, m, H-2''), 3,55 (1H, m, H-2'), 3,74 (1H, m, H-4'), 3,79 (1H, t, $J = 7,0$ Hz, H-24), 3,84 (1H, m, H-4''), 3,95 (1H, m, H-5''b), 3,95 (1H, m, H-5'b), 4,04 (1H, ddd, $J = 10,5$ Hz, 10,5 Hz, 5,5 Hz, H-11), 4,26 (1H, d, $J = 7,5$ Hz, H-1'), 4,28 (1H, d, $J = 7,5$ Hz, H-1''). **^{13}C -NMR/DEPT** ($CD_3OD + CDCl_3$): δ 16,7 (q, C-19), 16,8 (q, C-18), 16,9 (q, C-30), 18,1 (t, C-6), 21,4 (t, C-2), 22,6 (q, C-29), 24,2 (q, C-27), 24,8 (q, C-21), 26,3 (t, C-16), 26,7 (t, C-23), 26,9 (q, C-26), 29,2 (q, C-28),

31,4 (t, C-15), 33,5 (t, C-1), 33,7 (t, C-12), 34,8 (t, C-7), 35,9 (t, C-22), 37,5 (s, C-4), 39,4 (s, C-8), 40,5 (d, C-13), 41,3 (s, C-10), 48,8 (d, C-17), 50,1 (s, C-14), 50,4 (d, C-5), 53,7 (d, C-9), 65,1 (t, C-5''), 66,4 (t, C-5'), 68,8 (d, C-4''), 69,7 (d, C-4'), 71,7 (d, C-3''), 72,0 (s, C-25), 72,8 (d, C-3'), 73,3 (d, C-2''), 73,5 (d, C-2'), 75,6 (t, C-11), 82,4 (d, C-3), 83,6 (d, C-24), 86,9 (s, C-20), 99,9 (d, C-1''), 100,7 (d, C-1').

♦ **B13** (Rutin, Quercetin 3-*O*-rutinozit): Bột vô định hình màu vàng, đ.n.c. 196-198 °C, $R_f = 0,35$ (TLC, silica gel, diclometan-metanol 2:1, v/v). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): δ 1,14 (3H, d, $J = 7,5$ Hz, 6'''-CH₃), 3,28-3,52 (7H, m, H-2'', H-3'', H-4'', H-5'', H-6''a, H-4''', H-5'''), 3,56 (1H, dd, $J = 9,5$ Hz, 3,5 Hz, H-3'''), 3,67 (1H, dd, $J = 3,0$ Hz, 2,0 Hz, H-2'''), 3,82 (1H, br d, $J = 10,0$ Hz, H-6''b), 4,54 (1H, d, $J = 1,5$ Hz, H-1'''), 5,12 (1H, d, $J = 7,5$ Hz, H-1''), 6,21 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-6), 6,39 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-8), 6,89 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-5'), 7,64 (1H, dd, $J = 8,5$ Hz, 2,0 Hz, H-6'), 7,69 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-2'). $^{13}\text{C-NMR/DEPT}$ (CD_3OD): δ 17,9 (q, C-6'''), 68,5 (t, C-6''), 69,7 (d, C-5'''), 71,4 (d, C-3'''), 72,1 (d, C-2'''), 72,2 (d, C-4''), 73,9 (d, C-4'''), 75,7 (d, C-2''), 77,1 (d, C-3''), 78,1 (d, C-5''), 94,9 (d, C-8), 99,9 (d, C-6), 102,4 (d, C-1'''), 104,7 (d, C-1''), 105,6 (s, C-10), 116,0 (d, C-5'), 117,7 (d, C-2'), 123,1 (s, C-1'), 123,6 (d, C-6'), 135,6 (s, C-3), 145,8 (s, C-3'), 149,7 (s, C-4'), 158,4 (s, C-2), 159,3 (s, C-9), 162,9 (s, C-5), 165,9 (s, C-7), 179,3 (s, C-4).

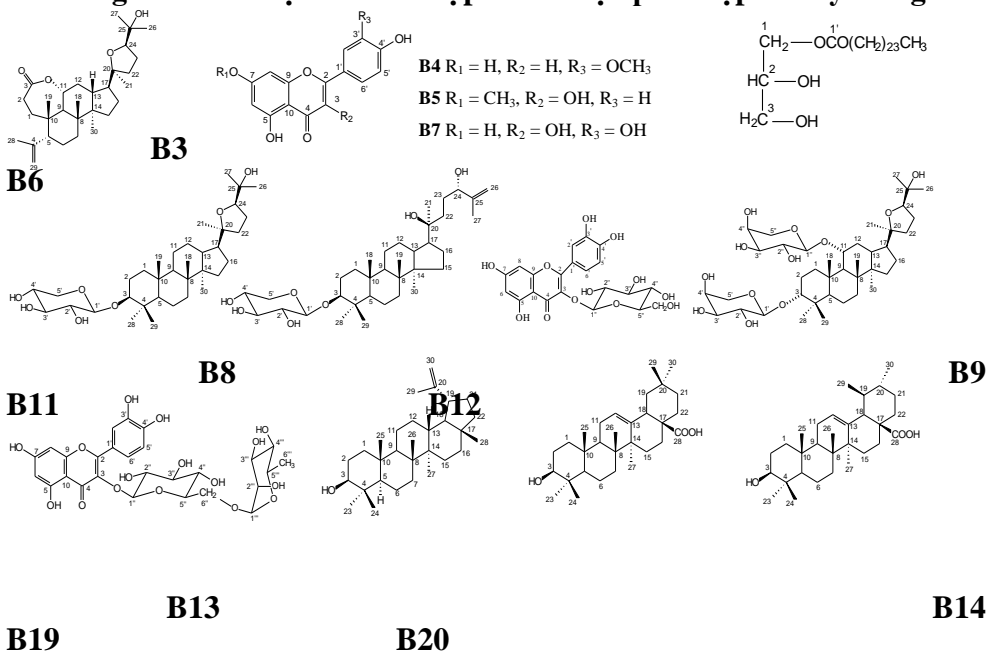
♦ **B14** (Lupeol): Tinh thể hình que màu trắng, đ.n.c. 206-208 °C, $R_f = 0,68$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 7:1, v/v). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0,76 (3H, s, 4-CH₃), 0,79 (3H, s, 17-CH₃), 0,83 (3H, s, 10-CH₃), 0,94 (3H, s, 14-CH₃), 0,96 (3H, s, 4-CH₃), 1,03 (3H, s, 8-CH₃), 1,68 (3H, s, 20-CH₃), 2,37 (1H, dt, $J = 5,5$ Hz, 11,0 Hz, H-19), 3,18 (1H, dd, $J = 11,0$ Hz, 5,0 Hz, H-3), 4,56 (1H, br s, H-29a), 4,68 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-29b). $^{13}\text{C-NMR/DEPT}$ (CDCl_3): δ 14,6 (q, C-27), 15,4 (q, C-24), 15,9 (q, C-26), 16,1 (q, C-25), 18,0 (q, C-28), 18,3 (t, C-6), 19,3 (q, C-30), 20,9 (t, C-11), 25,1 (t, C-12), 27,4 (t, C-15), 27,5 (t, C-2), 28,0 (q, C-23), 29,9 (t, C-21), 34,2 (t, C-7), 35,6 (t, C-16), 37,2 (s, C-10), 38,1 (d, C-13), 38,7 (t, C-1), 38,9 (s, C-4), 40,0 (t, C-22), 40,8 (s, C-8), 42,8 (s, C-14), 43,0 (s, C-17), 47,9 (d, C-19), 48,3 (d, C-18), 50,5 (d, C-9), 55,3 (d, C-5), 79,9 (d, C-3), 109,3 (t, C-29), 150,9 (s, C-20).

♦ **B19** và **B20** (Hỗn hợp Axit oleanolic và Axit ursolic, tỷ lệ 5,5:1): Bột vô định hình màu trắng, $R_f = 0,50$ (TLC, silica gel, diclometan-axeton 19:1, v/v).

Axit oleanolic (**B19**): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0,78 (3H, s, 8-CH₃), 0,79 (3H, s, 4-CH₃), 0,86 (6H, s, 10-CH₃, 20-CH₃), 0,93 (3H, s, 20-CH₃), 0,98 (3H, s, 4-CH₃), 1,26 (3H, s, 14-CH₃), 2,83 (1H, dd, $J = 14,0$ Hz, 4,0 Hz, H-18), 3,20 (1H, m, H-3), 5,24 (1H, t, $J = 3,5$ Hz, H-12).

Axit ursolic (**B20**): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0,78 (3H, s, 10- CH_3), 0,90 (3H, d, $J = 5,0$ Hz, 19- CH_3), 0,93 (3H, d, $J = 5,0$ Hz, 20- CH_3), 0,98 (3H, s, 4- CH_3), 1,09 (3H, s, 8- CH_3), 1,14 (3H, s, 14- CH_3), 1,26 (3H, s, 4- CH_3), 2,19 (1H, br d, $J = 11,0$ Hz, H-18), 3,20 (1H, m, H-3), 5,28 (1H, t, $J = 3,5$ Hz, H-12).

Công thức hoá học của các hợp chất được phân lập từ cây Cáng lò



♦ Chất mới **B8** (Betalnosit A)

Phổ HR-ESI-MS của **B8** cho pic ion giả phân tử ở m/z 615,4230 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ cho phép xác định công thức phân tử của **B8** là $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_7$. Phổ IR của **B8** chỉ ra một đỉnh hấp thụ của nhóm hydroxy ở ν_{max} 3381 cm^{-1} . Phổ $^1\text{H-NMR}$ của **B8** cho các tín hiệu của 8 nhóm methyl bậc 3, trong số đó có 3 nhóm liên kết với carbon có gắn oxy ở δ_{H} 1,15 (3H, s), 1,17 (3H, s) và 1,19 (3H, s), 2 nhóm oximetin ở δ_{H} 3,77 (1H, t, $J = 7,5$ Hz) và 3,15 (1H, dd, $J = 12,0$ Hz, 4,5 Hz) và các proton đặc trưng cho một nhóm đường ở δ_{H} 3,14-4,29.

Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ và DEPT của **B8** cho thấy sự có mặt của 35 tín hiệu cacbon. Sau khi trừ đi 5 cacbon của nhóm xylopyranozyl ở δ_{C} 66,7 (t), 71,3 (d), 75,5 (d), 78,0 (d) và 107,4 (d) [79, 128], 30 tín hiệu cacbon còn lại được tính toán cho một tritecpen 4 vòng có chứa 1 vòng epoxy ở δ_{C} 84,8 (d) và 87,8 (s). Do sự thường xuyên xuất hiện của các tritecpenoit dạng dammaran trong lá của các loài *Betula*, chúng tôi đã so sánh các dữ kiện phổ của **B8** với phổ của các tritecpenoit 20,24-epoxydammaran đã được công bố. Phần aglycon của **B8** đã được xác định là

ocotillol. Phần đường của **B8** liên kết với C-3 của aglycon dựa vào sự chuyển dịch lớn ($\Delta\delta_C = 11,7$ ppm) về phía trường thấp của C-3 (δ_{C-3} 90,7) so với ocotillol (δ_{C-3} 79,0). Độ chuyển dịch của C-3 cũng chỉ ra sự định hướng 3□H của **B8**. Sự glycozyl hoá nhóm 3□-hydroxy của khung dammaran đã gây ra sự chuyển dịch về phía trường thấp của C-3 ở δ_C 82-83. Hằng số tương tác của proton anomeric ở δ_H 4,29 (1H, d, $J = 7,5$ Hz) chỉ ra cấu hình □□ của C-1' của xylozơ. Do đó, **B8** được xác định là 3□-O-□-D-xylopyranozyl ocotillol và được đặt tên là betalnozit A. Betalnozit A là một **hợp chất mới**.

◆ **Chất mới B9** (Betalnozit B)

Phổ HR-ESI-MS của **B9** cho pic ion giả phân tử ở m/z 615,4229 $[M + Na]^+$ cho phép xác định công thức phân tử của **B9** là $C_{35}H_{60}O_7$. Phổ IR của **B9** chỉ ra một đỉnh hấp thụ của nhóm hydroxy ở ν_{max} 3385 cm^{-1} . Phổ 1H -NMR của **B9** cho các tín hiệu đặc trưng cho 7 nhóm methyl bậc 3, trong đó có 1 nhóm liên kết với cacbon có gắn oxy ở δ_H 1,14 (3H, s), 1 nhóm oximetin ở δ_H 3,15 (1H, dd, $J = 12,0$ Hz, 4,5 Hz), 2 proton olefinic ở δ_H 4,82 (1H, tín hiệu chồng chập) và 4,93 (1H, br s), và các proton đặc trưng cho một phân tử đường ở δ_H 3,14-4,29. Phổ ^{13}C -NMR và DEPT của **B9** cho thấy sự có mặt của 35 tín hiệu cacbon với 5 cacbon của nhóm xylopyranozyl ở δ_C 66,7 (t), 71,3 (d), 75,5 (d), 78,0 (d) và 107,4 (d). Phổ 1H - và ^{13}C -NMR của **B9** cho thấy **B9** chỉ khác **B8** (Betalnozit A) ở mạch nhánh ở C-24. Các tín hiệu phổ ^{13}C -NMR của **B9** đặc trưng cho một nhóm hydroxy bậc 3 ở δ_C 75,8 và một nhóm hydroxy bậc 2 ở δ_C 77,3, 2 nhóm metylen ở δ_C 30,2 và δ_C 38,2, một nhóm isopropenyl ở δ_C 17,8, 111,6 và 147,0 đã được xác định nhờ việc so sánh phổ của chất này với dữ kiện phổ của 20(S),24(S)-dihydroxydammara-25-en-3-on. Do đó, **B9** được xác định là 3-O-□-D-xylopyranozyl 3□,20(S),24(S)-trihydroxydammar-25-en, được đặt tên thông thường là betalnozit B.

◆ **Chất mới B12** (Betalnozit C)

Phổ HR-ESI-MS cho pic ion giả phân tử ở m/z 763,4594 $[M + Na]^+$ cho phép giả thiết công thức phân tử của **B12** là $C_{40}H_{68}O_{12}$. Phổ IR chỉ ra một đỉnh hấp thụ của nhóm hydroxy ở ν_{max} 3392 cm^{-1} . Phổ ^{13}C -NMR của **B12** chỉ ra sự có mặt của 40 tín hiệu cacbon, trong đó 30 tín hiệu đặc trưng cho một aglycon kiểu ocotillol và 10 tín hiệu đặc trưng cho 2 nhóm đường arabinopyranozyl [δ_C 66,4, 69,7, 72,8, 73,5 và 100,7 và 65,1, 68,8, 71,7, 73,3 và 99,9]. Do đó, các tín hiệu phổ ở δ_C 82,4 và 75,6 được quy cho 2 nhóm oximetin liên kết với hai nhóm hydroxy đã được glycozyl hoá ở C-3 và C-11 bằng cách so sánh các dữ kiện phổ ^{13}C -NMR của **B12** với 3-*epi*-ocotillol (vòng A), 20(S),24(R)-epoxydammaran-3□,11□,25-triol (vòng B, C, D và mạch nhánh), và các chất tương tự. Dựa trên các hằng số tương tác của H-3 ở δ_H 3,29 (1H, br s) và H-11 ở δ_H 4,04 (1H, ddd, $J = 10,5$ Hz, 10,5 Hz, 5,5 Hz)] có thể xác định sự định hướng của H-3 và H-11 là □□ □C. Các vị trí liên kết của các phân tử đường được khẳng định bởi các tương tác HMBC giữa H-1' (δ_H 4,26) và C-3, giữa H-3 và C-1' (δ_C 100,7), và giữa H-1'' (δ_H 4,28) và C-11.

Các cấu hình \square -anomeric của các đường arabinozo được xác định bởi hằng số tương tác $J = 7,5$ Hz giữa H-1 và H-2. Do đó, **B12** được xác định là 3 \square 11-di-*O*- \square -L-arabinopyranozyl 20(*S*),24(*R*)-epoxydammaran-3 \square ,11 \square ,25-triol, được đặt tên thông thường là betalozit C.

4.3 NGHIÊN CỨU HOÁ HỌC CÂY GỪNG MÔI TÍM ĐÓM (*ZINGIBLER PENINSULARE* I.Theilade)

4.3.1 Điều chế các phần chiết từ thân rễ cây Gừng môi tím đóm

Mẫu thân rễ khô cây Gừng môi tím đóm (2 kg) được ngâm chiết bằng metanol ở nhiệt độ phòng. Cô dịch ngâm chiết, sau đó pha thêm nước và tiến hành phân bố hai pha lỏng với *n*-hexan, diclometan, etyl axetat và *n*-butanol để thu các phần chiết với các hiệu suất tương ứng **ZH** (1,79%), **ZD** (0,2%), **ZE** (0,29%), **ZB** (0,82%).

4.3.2 Phân tách các phần chiết từ thân rễ cây Gừng môi tím đóm

a. Phân tách phần chiết *n*-hexan từ thân rễ cây Gừng môi tím đóm

Phần chiết *n*-hexan từ thân rễ cây Gừng môi tím đóm (**ZH**, 35 g) được phân tách bằng sắc ký cột CC trên silica gel thành 14 nhóm phân đoạn, từ ZH0 đến ZH13. Nhóm phân đoạn ZH0 (rửa giải với *n*-hexan) được phân tích bằng phương pháp GC-MS. So sánh các phổ EI-MS nhận được với phổ MS trên thư viện phổ Wiley GC-MS Library đã nhận dạng được thành phần dễ bay hơi trong thân rễ cây Gừng môi tím đóm gồm chủ yếu các sesquiterpenoit (chiếm 21,28% ZH0) và các hidrocarbon béo (chiếm 47,62 % ZH0). Các nhóm phân đoạn ZH3, ZH4, ZH8, ZH10 đến ZH13 được phân tách nhiều lần bằng sắc ký cột (CC, FC) trên chất hấp phụ silica gel, cho **Z1**, **Z2**, **Z3**, **Z4**, hỗn hợp 2 chất **Z5** và **Z6**, **ZA**, **Z7** và **Z8**.

b. Phân tách phần chiết diclometan từ thân rễ cây Gừng môi tím đóm

Phần chiết diclometan từ thân rễ cây Gừng môi tím đóm (**ZD**, 2,85 g) được phân tách bằng sắc ký cột FC với silica gel thành 6 nhóm phân đoạn, ký hiệu từ ZD1 đến ZD6. Các nhóm phân đoạn ZD1 và ZD4 được rửa và kết tinh lại cho **Z2** và hỗn hợp 2 chất **Z5** và **Z6**. Các nhóm phân đoạn ZD5 và ZD6 được phân tách sắc ký cột FC với silica gel, cho **Z7** và **Z8**.

c. Phân tách phần chiết etyl axetat từ thân rễ cây Gừng môi tím đóm

Phần chiết etyl axetat (**ZE**, 5,86 g) được phân tách bằng sắc ký cột FC với silica gel thành 3 nhóm phân đoạn từ ZE1 đến ZE3. Các nhóm phân đoạn ZE2 và ZE3 được phân tách tiếp bằng sắc ký cột FC với silica gel, cho **Z9**.

4.3.3 Cấu trúc của các chất phân lập được từ cây Gừng môi tím đóm

Phần này trình bày chi tiết kết quả phân tích phổ và xác định cấu trúc của 9 hợp chất được phân lập từ cây Gừng môi tím đóm là axit eicosanoic (**Z1**), 5-hydroxy-3,4',7-trimetoxy-flavon (**Z2**), β -sitosterol (**Z3**), 6 β -hydroxy-stigmast-4-en-3-on (**Z4**), 4',5-dihydroxy-7-metoxyflavonol (**Z5**), 4',5-dihydroxy-3,7-dimetoxy-flavon (**Z6**), 1-*O*-[(26-feruloyloxy

hexacosanoyl]glyxerol (**Z7**), 1-*O*-(28-hydroxy octacosanoyl)glyxerol (**Z8**), axit vanillic (**Z9**).

♦ **Z1** (Axit eicosanoic): Bột vô định hình màu trắng, đ.n.c. 75-76 °C, $R_f = 0,36$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 7:1, v/v). **EI-MS**: m/z (%) 284 (13,8), 236 (11,9), 185 (15,1), 129 (50,1), 97 (63,2), 83 (73,8), 73 (93,5), 57 (96,8). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ 0,88 (3H, t, $J = 6,5$ Hz, H₃-20), 1,26 (32H, br s, H₂-4→H₂-19), 1,64 (2H, quintet, $J = 7,5$ Hz, H₂-3), 2,34 (2H, t, $J = 7,5$ Hz, H₂-2). **¹³C-NMR/DEPT** (CDCl₃): δ 14,5 (C-20), 23,1, 25,1, 29,5, 29,6, 29,7, 29,8, 29,9, 30,1 (C-3→C-19), 32,3 (C-2), 179,9 (C-1).

♦ **Z2** (5-Hydroxy-3,4',7-trimetoxyflavon): Tinh thể hình kim màu vàng, đ.n.c. 134-136 °C, $R_f = 0,37$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 4:1, v/v). **EI-MS**: m/z (%) 328 (M⁺, C₁₈H₁₆O₆, 100), 327 (75,8), 285 (58,6), 167 (13,2), 166 (5,9), 138 (9,9), 135 (57,3), 107 (17,9). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ 3,86 (3H, s, 4'-OCH₃), 3,87 (3H, s, 7-OCH₃), 3,89 (3H, s, 3-OCH₃), 6,35 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-8), 6,44 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-6), 7,02 (2H, d, $J = 9,0$ Hz, H-3', H-5'), 8,07 (2H, dd, $J = 9,0$ Hz, H-2', H-6'), 12,6 (1H, s, 5-OH). **¹³C-NMR/DEPT** (CDCl₃): δ 55,4 (q, 4'-OCH₃), 55,8 (q, 7-OCH₃), 60,2 (q, 3-OCH₃), 92,2 (d, C-8), 97,8 (d, C-6), 106,1 (s, C-10), 114,1 (d, C-3', C-5'), 122,9 (s, C-1'), 130,2 (d, C-2', C-6'), 138,9 (s, C-3), 155,9 (s, C-2), 156,8 (s, C-9), 161,7 (s, C-4'), 162,1 (s, C-5), 165,4 (s, C-7), 178,8 (s, C-4).

♦ **Z4** (6 β -Hydroxystigmast-4-en-3-on): Tinh thể hình kim màu trắng, đ.n.c. 210-211 °C, $R_f = 0,52$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 3:1, v/v). **EI-MS**: m/z (%) 428 (M⁺, C₂₉H₄₈O₂, 100), 413 (54), 410 (30,7), 287 (29,3), 269 (36,3), 245 (32,7), 227 (45,3), 152 (99). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ 0,74 (3H, s, 13-CH₃), 0,81 (3H, d, $J = 7,0$ Hz, 25-CH₃), 0,84 (3H, d, $J = 6,5$ Hz, 25-CH₃), 0,85 (3H, t, $J = 7,5$ Hz, 28-CH₃), 0,92 (3H, d, $J = 6,5$ Hz, 20-CH₃), 1,38 (3H, s, 10-CH₃), 2,38 (1H, dt, $J = 17,0$ Hz, 7,0 Hz, H-2a), 2,51 (1H, ddd, $J = 15,0$ Hz, 12,5 Hz, 5,0 Hz, H-2b), 4,35 (1H, br s, H-6), 5,81 (1H, br s, H-4). **¹³C-NMR/DEPT** (CDCl₃): δ 11,9 (q, C-18), 12,0 (q, C-29), 18,7 (q, C-21), 19,0 (q, C-26), 19,5 (q, C-27), 19,8 (q, C-19), 20,9 (t, C-11), 23,1 (t, C-28), 24,2 (t, C-15), 26,1 (t, C-23), 28,2 (t, C-16), 29,2 (d, C-25), 29,7 (d, C-8), 33,9 (t, C-22), 34,3 (t, C-2), 36,1 (d, C-20), 37,1 (t, C-1), 38,0 (s, C-10), 38,6 (t, C-7), 39,6 (t, C-12), 42,5 (s, C-13), 45,9 (d, C-24), 53,7 (d, C-9), 55,9 (d, C-17), 56,1 (d, C-14), 73,3 (d, C-6), 126,3 (d, C-4), 168,6 (s, C-5), 200,2 (s, C-3).

♦ **Z5** và **Z6** (hỗn hợp 4',5-Dihydroxy-7-metoxyflavonol (**Z5**) và 4',5-Dihydroxy-3,7-dimetoxyflavon (**Z6**): Bột vô định hình màu vàng, đ.n.c. 217-219 °C, $R_f = 0,35$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 3:1, v/v).

4',5-Dihydroxy-7-metoxyflavonol (**Z5**): **EI-MS**: m/z (%) 300 (M⁺, C₁₆H₁₂O₆, 18,2), 299 (100), 284 (36,8), 270 (90,3), 120 (81,8). **¹H-NMR** (CDCl₃ + CD₃OD): δ 3,80 (3H, s, 7-OCH₃), 6,26 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-8), 6,40 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-6), 6,86 (2H, d, $J = 9,0$ Hz, H-3', H-5'), 8,01 (2H, dd, $J = 9,0$ Hz, H-2', H-6').

4',5-Dihydroxy-3,7-dimethoxyflavon (**Z6**): **EI-MS**: m/z (%) 314 (M^+ , $C_{17}H_{14}O_6$, 38,9), 313 (100), 312 (90,1), 299 (49,0), 270 (47,8), 120 (41,9). **1H -NMR** ($CDCl_3 + CD_3OD$): δ 3,72 (3H, s, 3-OCH₃), 3,79 (3H, s, 7-OCH₃), 6,26 (1H, br s, H-8), 6,38 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-6), 6,86 (2H, d, $J = 9,0$ Hz, H-3', H-5'), 7,91 (2H, dd, $J = 9,0$ Hz, H-2', H-6'). **^{13}C -NMR/DEPT** ($CDCl_3 + CD_3OD$): δ 55,8 (q, 7-OCH₃), 60,0 (q, 3-OCH₃), 92,2 (d, C-8), 97,9 (d, C-6), 105,8 (s, C-10), 115,6 (d, C-3', C-5'), 121,5 (s, C-1'), 130,3 (d, C-2', C-6'), 138,6 (s, C-3), 155,0 (s, C-2), 156,8 (s, C-9), 160,0 (s, C-4'), 161,5 (s, C-5), 165,5 (s, C-7), 178,8 (s, C-4).

♦ **Z7** (1-*O*-[(26-Feruloyloxy)hexacosanoyl]glycerol): Bột vô định hình màu trắng, đ.n.c. 74-75 °C, $[\alpha]_D^{26} = -9,57$ ($c = 0,07$, pyridin), $R_f = 0,48$ (TLC, silica gel, diclometan-etyl axetat 1:1, v/v). **HR-ESI-MS**: m/z 685,46454 [$M + Na$]⁺ (tính được m/z 685,46499, $C_{39}H_{66}O_8Na$). **1H -NMR** ($CD_3OD + CDCl_3$): δ 1,26 (40H, br s), 1,4 (2H, m) (2H-4'-2H-24'), 1,61 (2H, quintet, $J = 7,5$ Hz, 2H-25'), 1,69 (2H, quintet, $J = 7,5$ Hz, 2H-3'), 2,34 (2H, t, $J = 7,5$ Hz, 2H-2'), 3,55 (1H, dd, $J = 11,5$ Hz, 6,0 Hz) và 3,64 (1H, dd, $J = 11,5$ Hz, 4,0 Hz) (2H-3), 3,88 (1H, quintet, $J = 5,0$ Hz, H-2), 3,92 (3H, s, 6''-OCH₃), 4,12 (2H, dd, $J = 5,0$ Hz, 3,5 Hz, 2H-1), 4,18 (2H, t, $J = 7,0$ Hz, 2H-26'), 6,28 (1H, d, $J = 15,5$ Hz, H-2''), 6,88 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, H-8''), 7,05 (1H, br s, H-5''), 7,05 (1H, dd, $J = 8,0$ Hz, 1,5 Hz, H-9''), 7,60 (1H, d, $J = 15,5$ Hz, H-3''). **^{13}C -NMR/DEPT** ($CD_3OD + CDCl_3$): δ 24,9 (t, C-24'), 25,9 (t, C-3'), 28,8 (t), 29,1 (t), 29,2 (t), 29,4 (t), 29,58 (t), 29,6 (t), 29,7 (t) (C-4'-C-23', C-25'), 34,2 (t, C-2'), 55,9 (q, 6''-OCH₃), 64,6 (t, C-3), 65,2 (t, C-1, C-26'), 70,2 (d, C-2), 109,4 (d, C-2''), 114,8 (d, C-5''), 115,6 (d, C-8''), 123,0 (d, C-9''), 127,0 (s, C-4''), 144,7 (d, C-3''), 147,0 (s, C-7''), 148,0 (s, C-6''), 167,5 (s, C-1''), 174,4 (s, C-1').

♦ **Z8** (1-*O*-(28-Hydroxyoctacosanoyl)glycerol): Bột vô định hình màu trắng, $[\alpha]_D^{26} = -33,0$ ($c = 0,03$, pyridin), $R_f = 0,30$ (TLC, silica gel, diclometan-etyl axetat 1:1, v/v). **HR-ESI-MS**: m/z 537,44879 [$M + Na$]⁺ (tính được m/z 537,44895, $C_{31}H_{62}O_5Na$). **1H -NMR** ($CD_3OD + CDCl_3$): δ 1,26 (46H, br s) (2H-4'-2H-26'), 1,55 (2H, quintet, $J = 6,5$ Hz, 2H-27'), 1,62 (2H, quintet, $J = 7,0$ Hz, 2H-3'), 2,34 (2H, t, $J = 7,5$ Hz, 2H-2'), 3,55

(1H, dd, $J = 11,5$ Hz, 6,0 Hz) và 3,64 (1H, dd, $J = 11,5$ Hz, 4,0 Hz) (2H-3), 3,61 (2H, t, $J = 7,5$ Hz, 2H-28'), 3,88 (1H, quintet, $J = 5,0$ Hz, H-2), 4,12 (2H, dd, $J = 5,0$ Hz, 3,5 Hz, 2H-1). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{OD} + \text{CDCl}_3$): δ 24,8 (t, C-26'), 25,7 (t, C-3'), 29,0 (t), 29,2 (t), 29,4 (t), 29,6 (t) (C-4'-C-25'), 32,6 (t, C-27'), 34,1 (t, C-2'), 62,7 (t, C-28'), 63,2 (t, C-3), 65,0 (t, C-1), 69,9 (d, C-2), 175,0 (s, C-1').

♦ **Z9** (Axit vanillic): Bột vô định hình màu trắng, đ.n.c. 202-204 °C, $R_f = 0,45$ (TLC, silica gel, diclometan-etyl axetat 2:1, v/v). **EI-MS**: m/z (%) 168 (M^+ , $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$, 100), 153 (76,8), 151 (17,7), 125 (25,6), 123 (9,1), 97 (37,9). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$): \square 3,93 (3H, s, 3-OCH₃), 6,91 (1H, d, $J = 8$ Hz, H-5), 7,56 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-2), 7,65 (1H, br d, $J = 8,5$ Hz, 2 Hz, H-6). $^{13}\text{C-NMR/DEPT}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$): \square 55,9 (q, 3-OCH₃), 112,3 (d, C-2), 114,3 (d, C-5), 121,8 (s, C-1), 124,5 (d, C-6), 146,5 (s, C-4), 150,5 (s, C-3), 169,1 (s, C-7).

Công thức hoá học của các hợp chất, xem trang 22.

4.4 NGHIÊN CỨU HOÁ HỌC CÂY RIÊNG MACLUREI (*ALPINIA MACLUREI* Merr.)

4.4.1 Điều chế các phần chiết từ thân rễ cây Riêng maclurei

Mẫu thân rễ khô cây Riêng maclurei (5,1 kg) được ngâm chiết bằng metanol ở nhiệt độ phòng. Cô dịch ngâm chiết, sau đó pha thêm nước và tiến hành phân bố hai pha lỏng với *n*-hexan, diclometan, etyl axetat để thu các phần chiết với các hiệu suất tương ứng **MH** (0,31%), **MD** (1,45%), **ME** (1,37%).

4.4.2 Phân tách các phần chiết từ thân rễ cây Riêng maclurei

4.4.2.1 Phân tích GC-MS và phân tách phần chiết *n*-hexan

a. Phân tích GC-MS phần chiết *n*-hexan:

Kết quả phân tích sắc ký khí - khối phổ (GC-MS) phần chiết *n*-hexan (**MH**) đã xác định được 14 hợp chất, chiếm 77,35% phần chiết này. Các chất được nhận dạng bằng cách so sánh các phổ EI-MS nhận được với phổ MS của thư viện phổ Wiley GC-MS Library và các phổ chuẩn của chúng tôi. Thành phần hoá học của các hợp chất trong tinh dầu thân rễ cây Riêng Maclurei bao gồm các monotecpenoit (36,72% phần chiết **MH**) với geraniol là thành phần chính (50,38%), các sesquitecpenoit chiếm 5,71 % phần chiết **MH**. Axit palmitic (2,07%) và các metyl este của các axit béo mạch dài (5,85%) là các thành phần khác đã được xác định.

b. Phân tách phần chiết *n*-hexan từ thân rễ cây Riêng maclurei:

Phần chiết *n*-hexan (**MH**, 10 g) được phân tách bằng sắc ký cột CC trên chất hấp phụ silica gel thành 5 nhóm phân đoạn từ MH1 đến MH5. Nhóm phân đoạn MH5 được phân tách bằng sắc ký cột CC trên silica gel, cho **M1**.

4.4.2.2 Phân tách phần chiết diclometan từ thân rễ cây Riêng maclurei

Phân chiết diclometan từ thân rễ cây Riêng maclurei (**MD**, 40 g) được phân tách bằng sắc ký cột CC trên chất hấp phụ silica gel thành 7 nhóm phân đoạn từ MD1 đến MD7. Nhóm phân đoạn MD3 được phân tách bằng sắc ký cột CC trên silica gel cho **M1**. MD4 được phân tách bằng sắc ký cột CC và sắc ký cột FC trên silica gel, cho **M2** và **M3**. MD6 được phân tách nhiều lần bằng sắc ký cột trên silica gel, cho **M4**.

4.4.2.3 Phân tách phân chiết etyl axetat từ thân rễ cây Riêng maclurei

Phân chiết etyl axetat từ thân rễ cây Riêng maclurei (**ME**, 20 g) được phân tách bằng sắc ký cột CC trên silica gel thành 7 nhóm phân đoạn từ ME1 đến ME7. Rửa ME5 bằng axeton cho **M4**. ME7 được phân tách bằng sắc ký cột FC sau đó kết tinh lại trong hỗn hợp dung môi diclometan-metanol cho **M5**.

4.4.3 Cấu trúc của các chất phân lập được từ cây Riêng maclurei

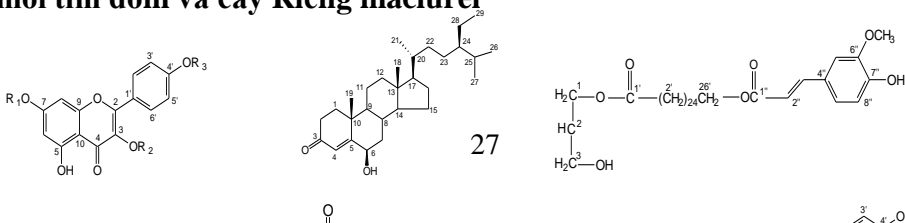
Phần này trình bày chi tiết các kết quả phân tích phổ và xác định cấu trúc của 5 hợp chất được phân lập từ cây Riêng Maclurei, đó là: β -sitosterol (**M1**), axit palmitic (**M2**), alpininon (**M3**), narigenin 5-*O*-metyl ete (**M4**) và β -sitosterol-3-*O*- β -D-glucopyranozit (**M5**).

♦ **M2** (Axit palmitic): Bột vô định hình màu trắng, đ.n.c. 59-60 °C, $R_f = 0,39$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 4:1, v/v). **EI-MS**: m/z (%) 256 (M^+ , $C_{16}H_{32}O_2$, 22), 239 (4), 213 (11), 227 (3), 114 (5), 185 (11), 171 (10), 157 (11), 143 (7), 129 (5), 115 (14), 97 (23), 83 (32), 73 (100), 60 (44).

♦ **M3** (Alpininon): Tinh thể hình kim màu vàng, đ.n.c. 264-265 °C, $R_f = 0,45$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 4:1, v/v). **¹H-NMR** ($CDCl_3$): δ 0,88 (3H, t, $J = 7,0$ Hz, 10- CH_3), 1,28-1,34 (8H, m, 2H-6, 2H-7, 2H-8, 2H-9), 1,66 (2H, quintet, $J = 7,0$ Hz, H-5), 2,65 (2H, t, $J = 7,5$ Hz, H-4), 6,62 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, H-2), 6,89 (2H, d, $J = 8,5$ Hz, H-3', H-5'), 7,45 (2H, d, $J = 8,5$ Hz, H-2', H-6'), 7,53 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, H-1). **¹³C-NMR** ($CDCl_3$): δ 14,1 (q, C-10), 22,6 (t, C-9), 24,7 (t, C-5), 29,1 (t, C-7), 29,3 (t, C-6), 31,7 (t, C-8), 40,8 (t, C-4), 116,1 (d, C-3', C-5'), 123,7 (d, C-2), 126,9 (s, C-1'), 130,2 (d, C-2', C-6'), 143,0 (d, C-1), 158,5 (s, C-4'), 201,9 (C-3).

♦ **M4** (Narigenin 5-*O*-metyl ete): Bột vô định hình màu vàng nhạt, đ.n.c. 165-166 °C, $R_f = 0,3$ (TLC, silica gel, *n*-hexan-etyl axetat 2:3, v/v). **¹H-NMR** ($DMSO-d_6$): δ 2,52 (1H, bị che khuất bởi tín hiệu dung môi, H-3a), 2,96 (1H, dd, $J = 13,0$ Hz, 16,0 Hz, H-3b), 3,71 (3H, s, 5- OCH_3), 5,31 (1H, dd, $J = 2,5$ Hz, 13,0 Hz, H-2), 5,92 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-6), 6,03 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-8), 6,76 (2H, d, $J = 8,5$ Hz, H-2', H-6'), 7,26 (2H, d, $J = 8,5$ Hz, H-3', H-5'), 9,5 (1H, br s, -OH).

Công thức hoá học của các hợp chất được phân lập từ cây Gừng môi tím đốm và cây Riêng maclurei



Z2 $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$
Z7

Z5 $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$

Z6 $R_1 = R_2 = CH_3, R_3 = H$

Z4

Z8

M3

M4

3.5 Khảo sát hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định

Tám hợp chất tecpenoit và steroid được lựa chọn để thử hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định là **A1**, **A8**, **A19**, **B3**, **B14**, **B17**, **B18** và **Z4**. Các chủng vi khuẩn Gr (-): *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 25923); vi khuẩn Gr (+): *Bacillus subtilis* (ATCC 27212), *Staphylococcus aureus* (ATCC 12222); nấm sợi: *Aspergillus niger* (439), *Fusarium oxysporum* (M42) và nấm men: *Candida albicans* (ATCC 7754), *Saccharomyces cerevisiae* (SH 20). Kết quả thử hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định cho thấy trong số 8 hợp chất được thử, taraxeron (**B17**) có hoạt tính kháng vi khuẩn *Pseudomonas aeruginosa*, taraxeryl axetat (**A1**) có hoạt tính kháng vi khuẩn *Pseudomonas aeruginosa* và nấm mốc *Aspergillus niger*. Như vậy, hoạt tính kháng khuẩn và kháng nấm của nhóm hợp chất taraxeran có thể được quyết định bởi nhóm thế ở C-3 của khung taraxeron. Nhóm hydroxy được hoạt hoá một cách chọn lọc khi được chuyển thành các nhóm xeton cacbonyl và axetyl. Các hợp chất có cấu trúc khung lupan liên quan **A19**, **B14**, và **B18** đều không thể hiện hoạt tính và sự thay đổi các nhóm chức ở C-3 và C-28 đều không điều chỉnh được các hoạt tính này. Các hợp chất mẫu cho các tritecpenoit khung secodammaran (**B3**) và steroid khung stigmastan (**Z4**) đều không có các hoạt tính đáng kể. Với giá trị MIC 25 µg/ml, taraxeron đã được phát hiện là một tác nhân kháng khuẩn *Pseudomonas aeruginosa* mới.

KẾT LUẬN

1. Đã xây dựng được quy trình phù hợp để điều chế các phần chiết từ các mẫu của các loài cây được nghiên cứu trong luận án và phân tách sắc ký để phân lập các hợp chất tinh khiết từ các phần chiết.

2. Lần đầu tiên đã nghiên cứu về thành phần hoá học của cây Tổng quán sủi (*Alnus nepalensis* D. Don) và phân lập được 21 hợp chất. Lá bao gồm 18 hợp chất với 7 tritecpenoit, 3 flavonoid, 3 diarylheptanoit,... Cành con chứa 5 hợp chất với 1 hợp chất không có mặt trong lá là betulin. Vỏ cũng gồm 5 hợp chất với betulin có trong cành và 2 hợp chất chưa được phát hiện trong cành và lá là taraxeron và □-sitosterol.

Các hợp chất đã phân lập được từ cây Tổng quán sủi là: taraxeryl axetat, physcion, 1-nonacosanol, axit heptacosanoic, quercetin, \square -sitosterol 3-*O*- β -glucopyranozit, quercitrin, taraxerol, 22-hydroxyhopan-3-on, 2-hydroxydiploterol, axit betulinic, axit mangiferonic, axit 24(*E*)-3-oxodammaran-20(21)-24-dien-27-oic, 1,5-epoxy-1(3',4'-dihydroxyphenyl)-7-(4"-hydroxyphenyl)heptan, bis-(4-hydroxyphenyl)heptan-3-ol, hirsutenon, axit gallic, quercetin-3-*O*- \square - β -D-galactopyranozit, betulin, taraxeron và \square -sitosterol; trong số đó:

- 1,5-Epoxy-1(3',4'-dihydroxyphenyl)-7-(4"-hydroxyphenyl)heptan là **chất mới**,

- 2-Hydroxydiploterol là chất lần đầu tiên được phân lập từ thực vật,
- Axit mangiferonic, axit 24(*E*)-3-oxodammaran-20(21)-24-dien-27-oic và physcion là các chất lần đầu tiên được phân lập từ họ Betulaceae,

3. Lần đầu tiên đã nghiên cứu sâu về thành phần hoá học của cây Cáng lò (*Betula alnoides* Buch. -Ham. ex D. Don) và đã phân lập được 16 hợp chất cùng hai hỗn hợp, mỗi hỗn hợp gồm 2 hợp chất. Lá gồm 11 hợp chất và một hỗn hợp của chrysoeriol và kaempferol 7-*O*-metyl ete. Cành con gồm có 3 hợp chất, trong đó có 2 hợp chất không có mặt trong lá là lupeol và betulin. Ngoài lupeol và betulin vỏ cành còn có thêm 2 hợp chất chưa được phát hiện trong cành và lá là taraxeryl axetat, taraxeron và hỗn hợp của 2 axit hữu cơ.

Các hợp chất đã phân lập được từ cây Cáng lò là: axit hexacosanoic, β -sitosterol, ovalifoliolid B, chrysoeriol, kaempferol 7-*O*-metyl ete, 1-*O*-(24-tetracosanoyl) glyxerol, quercetin, betalnozít A, betalnozít B, β -sitosterol 3-*O*- β -D-glucopyranozit, isoquercitrin, betalnozít C, rutin, lupeol, betulin, taraxeryl axetat, taraxeron, axit betulinic, axit oleanolic và axit ursolic; trong số đó:

- Betalnozít A, betalnozít B và betalnozít C là **các hợp chất mới**,
- Ovalifoliolid B là chất hiếm được phân lập từ họ Betulaceae,
- Taraxeryl axetat, taraxeron và 1-*O*-(24-tetracosanoyl)glyxerol là các chất lần đầu tiên được phân lập từ chi *Betula*.

4. Lần đầu tiên đã nghiên cứu về thành phần hoá học của cây Gừng môi tím đốm (*Zingiber peninsulare* I. Theilade).

+ Đã phân tích GC-MS và nhận dạng được các thành phần dễ bay hơi có trong thân rễ của cây Gừng môi tím đốm chủ yếu là các sesquiterpenoit với \square -bisabolen là thành phần chính, và các hidrocarbon dãy béo.

+ Đã phân lập từ thân rễ của cây này được 9 hợp chất và xác định được cấu trúc của chúng là: axit eicosanoic, 5-hydroxy-3,4',7-trimetoxy-flavon, β -sitosterol, β -hydroxy-stigmast-4-en-3-on, 4',5-dihydroxy-7-metoxyflavonol, 4',5-dihydroxy-3,7-dimetoxyflavon, 1-*O*-[(26-feruloyloxyhexacosanoyl)]glyxerol, 1-*O*-(28-hydroxyoctacosanoyl)glyxerol và axit vanillic. Trong số đó 1-*O*-[(26-feruloyloxyhexacosanoyl)]glyxerol và 1-*O*-(28-hydroxyoctacosanoyl)glyxerol là các chất cho đến nay chưa được phát hiện trong họ Zingiberaceae.

5. Lần đầu tiên đã nghiên cứu về thành phần hoá học của cây Riềng maclurei (*Alpinia maclurei* Merr.).

+ Đã phân tích GC-MS phân chiết *n*-hexan từ thân rễ Riềng maclurei và nhận dạng được 14 hợp chất, chiếm 77,35% phân chiết này; trong số đó, các monotecpenoit chiếm 36,72% phân chiết với geraniol là thành phần chính (50,38%), các sesquitecpenoit chiếm 5,71 %, axit palmitic chiếm 2,07% và các metyl este của các axit béo mạch dài chiếm 5,85%.

+ Đã phân lập từ thân rễ của cây này được 5 hợp chất và xác định được cấu trúc của chúng là: □-sitosterol, axit palmitic, alpininon, narigenin 5-*O*-metyl ete và □-sitosterol-3-*O*-□-D-glucopyranozit.

6. Đã đánh giá hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định đối với 8 hợp chất tecpenoit và steroid phân lập được. Trong số 8 hợp chất được thử nghiệm, taraxeron (**B17**) đã được xác định là tác nhân kháng vi khuẩn *Pseudomonas aeruginosa* (MIC 25 µg/ml), taraxeryl axetat (**A1**) có hoạt tính kháng vi khuẩn *Pseudomonas aeruginosa* và nấm mốc *Aspergillus niger* với MIC 100 µg/ml.

References.

Tiếng Việt

1. Võ Văn Chi (1999), *Từ điển cây thuốc Việt nam*, Nhà xuất bản Y học, tr. 1234.
2. Trịnh Đình Chính (1995), “Nghiên cứu thành phần hoá học của một số cây họ Gừng (*Zingiberaceae*) ở Việt Nam”, *Luận án Phó Tiến sĩ Hoá học*, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội I.
3. Trịnh Đình Chính, Hồng Triệu Hùng, Nguyễn Thị Hoàng Anh (2007), “Bước đầu nghiên cứu thành phần hóa học của cây Gừng dại ở tỉnh Kon tum”, *Tạp chí Dược liệu* tập **12**, số 3 + 4, tr. 89-91.
4. Nguyễn Thế Dũng, Phạm Khắc Tiệp, Nguyễn Kim Sơn, Mai Kim Nhung, Phạm Minh Diệp (2006), “Khảo sát thành phần hóa học của thân rễ cây Gừng gió”, *Tạp chí Dược liệu* tập **11**, số 3, tr. 120-124.
5. Lê Thị Anh Đào, Phạm Hữu Điền, Nguyễn Thị Mai Phương, Trần Thu Hương (2005), “Một số thành phần hoá học trong cây gừng *Zingiber eberhardtii* Gagnep ở Yên Tử - Quảng Ninh”, *Tuyển tập các công trình Hội nghị Khoa học và Công nghệ Hoá hữu cơ toàn quốc lần thứ 3*, tr. 276-280.
6. Lê Thị Anh Đào, Lê Thị Thu Hương, Vũ Lê Thu Hoài (2007), “Một số thành phần hóa học và hoạt tính sinh học của củ gừng gió chùa Hương-

- Hà Tây (*Zingiber purpureum* Rosc)”, *Tạp chí Khoa học ĐHSP Hà Nội* số **4**, tr. 95-100.
7. Phan Minh Giang, Phan Tổng Sơn (2004), “Phytochemical investigation of *Alpinia globosa* (Lour.) Horaninov, Zingiberaceae”, *Tạp chí Hóa học* tập **42** (3), tr. 376-378.
 8. Phạm Hoàng Hộ (2000), *Cây cỏ Việt nam*, Nhà xuất bản Trẻ, Quyển II, tr. 667.
 9. Văn Ngọc Hương, Lê Anh Tuấn, Chu Thị Lộc (2000), “Thành phần và hoạt tính kháng khuẩn của tinh dầu hạt và quả của cây Riềng Bắc Bộ (*Alpinia tonkinensis* Gagnep.)”, *Tuyển tập các công trình Hội nghị khoa học lần thứ hai-Ngành Hoá học*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội, tr. 168-172.
 10. Văn Ngọc Hương, Đỗ Thị Thanh Thuý, Phạm Thế Chính (2006), “Phân lập và xác định cấu trúc một số thành phần từ củ gừng gió (*Zingiber zerumbet* Sm.) vùng Tam Đảo”, *Tuyển tập các công trình khoa học kỷ niệm 50 năm thành lập Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQGHN*, tr. 52-57.
 11. Đỗ Tất Lợi (2001), *Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam*, Nhà xuất bản Y học, Hà Nội.
 12. Phan Tổng Sơn, Văn Ngọc Hương, Nguyễn Thị Hồng (1993), “Thành phần chính của tinh dầu thân rễ loài *Alpinia officinarum* Hance ở Việt Nam”, *Kỷ yếu Hội nghị Hoá học toàn quốc lần thứ hai, Hà Nội*, tr. 308.
 13. Lê Huyền Trâm (2007), *Nghiên cứu thành phần hoá học và hoạt tính sinh học của một số loài Alpinia (Zingiberaceae) Việt Nam*, Luận án Tiến sĩ Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội.

Tiếng Anh

14. Ageta H., Shiojima K., Suzuki H., Nakamura S. (1993), “NMR Spectra of Triterpenoids. I. Conformation of the Side Chain of Hopane and Isohopane, and Their Derivatives”, *Chem. Pharm. Bull.* Vol. **41**, pp. 1939-1943.
15. Agrawal P. K. (ed.) (1989), *Carbon-13 NMR of flavonoids*, Elsevier, Amsterdam.
16. Akiyama K., Kikuzaki H., Aoki T., Okuda A., Lajis N. H. and Nakatani N. (2006), “Terpenoids and a Diarylheptanoid from *Zingiber ottensii*”, *J. Nat. Prod.* Vol. **69**, pp. 1637-1640.

17. Alcanatara A. F. de C., Souza M. R., Piló-Veloso D. (2000), "Constituents of *Brosimum potabile*", *Fitoterapia* Vol. **71**, p. 613.
18. Ali M. S., Tezuka Y., Awale S., Banskota A. H., Kadota S. (2001), "Six New Diarylheptanoids from the Seeds of *Alpinia brepharocalyx*", *J. Nat. Prod.* **64**, pp. 289-293.
19. Ali M. S., Banskota A. H., Tezuka I., Saiki I., Kadota S. (2001), "Antiproliferative Activity of Diarylheptanoids from the Seeds of *Alpinia brepharocalyx*", *Biol. Pharm. Bull.* **24** (5), pp. 525-528.
20. An N., Zou Z. M., Tian Z., Luo X. Z., Yang S. L., Xu L. Z. (2008), "Diarylheptanoids from the Rhizomes of *Alpinia officinarum* and their Anticancer Activity", *Fitoterapia* Vol. **79**, pp. 27-31.
21. An N., Zhang H. W., Xu L. Z., Yang S. L., Zou Z. M. (2010), "New Diarylheptanoids from the Rhizome of *Alpinia officinarum* Hance", *Food Chemistry* Vol. **119**, pp. 513-517.
22. Aoki T., Ohta S. and Suga T. (1988), "Six Novel Secodammarane-type Triterpenes from Male Flowers of *Alnus japonica*", *Phytochemistry* Vol. **27** (9), pp. 2915-2920.
23. Aoki T., Ohta S., Suga T. (1990), "Triterpenoids, Diarylheptanoids and their glycosides in the flowers of *Alnus* species", *Phytochemistry* Vol. **29** (11), pp. 3611-3614.
24. Arai Y., Yamaide M., Yamazaki S., Ageta H. (1991), "Fern constituents: Triterpenoids isolated from *Polypodium vulgare*, *P. fauriei* and *P. virginianum*", *Phytochemistry* Vol. **30**, pp. 3369-3377.
25. Arai Y., Nakagawa T., Hitosugi M., Shiojima K., Ageta H., Basher O. (1998), "Chemical constituents of aquatic fern *Azolla nilotica*", *Phytochemistry* Vol. **48** (3), pp. 471-474.
26. Babdy B., Herz W. (1996), "Triterpenes and 1-(□-hydroxyceratyl)glycerols from *Pentaclethra eetveldeana* root bark", *Phytochemistry* Vol. **42**, pp. 501-504.
27. Başer K. H. C., Demirci B. (2007), "Studies on *Betula* essential oils", *ARKIVOC* 2007 (vii), pp. 335-348.
28. Bhuiyan N. I., Chowdhury J. U. and Begum J. (2009), "Chemical investigation of the leaf and rhizome essential oils of *Zingiber zerumbet* (L.) Smith from Bangladesh", *Bangladesh J. Pharmacol.* Vol. **4**, pp. 9-12.
29. Bisset N. G. and M. Wichtl. (1994), *Herbal Drugs and Phytopharmaceuticals*. Stuttgart, Medpharm Scientific Publishers. /Ginger (*Zingiber officinale*), by Steven Foster © 2009,

www.stevenfoster.com/ginger.html.

30. Chang J. H., Cho J. H., Kim H. H., Lee K. P., Lee M. W., Han S. S. (1995), "Antitumor Activity of Pedunculagin, one of the Ellagitannins", *Arch. Pharm. Res.* Vol. **18** (6), pp. 396-401.
31. Chen B. H., Wu P. Y., Chen K. M., Fu T. F., Wang H. M. and Chen C. Y. (2009), "Antiallergic Potential on RBL-2H3 Cells of Some Phenolic Constituents of *Zingiber officinal* (Ginger)", *J. Nat. Prod.* Vol. **72**, pp. 950-953.
32. Chen J., Gonzalez-Laredob R. F., Karchesya J. J. (2000), "Minor diarylheptanoid glycosides of *Alnus rubra* bark", *Phytochemistry* Vol. **53**, pp. 971-973.
33. Cho S. M., Kwon Y. M., Lee J. H., Yon K. H. and Lee M. W. (2002), "Melanogenesis Inhibitory Activities of Diarylheptanoids from *Alnus hirsuta* Turcz in B16 Mouse Melanoma Cell", *Arch. Pharm. Res.* Vol. **25** (6), pp. 885-888.
34. Choi S. E., Kim K. H., Kwon J. H., Kim S. B., Kim H. W., Lee M. W. (2008), "Cytotoxic Activities of Diarylheptanoids from *Alnus japonica*", *Arch. Pharm. Res.* Vol. **31** (10), pp. 1287-1289.
35. Chung S. Y., Jang D. S., Han A. R., Jang J. O., Kwon Y., Seo E. K., Lee H. J. (2007), "Modulation of P-glycoprotein-Mediated Resistance by Kaempferol Derivatives Isolated from *Zingiber zerumbet*", *Phytother. Res.* Vol. **21**, pp. 565-569.
36. Dai Y. H., Phuong T. T., Tran M. H., Jin W. Y., Cui Z. and Bae K. H. (2005), "Constituents and their DPPH Scavenging Activities from the Leaves of *Alnus hirsuta* (Spach) Rupr.", *Korean J. Medicinal Crop Sci.* Vol. **13** (2), pp. 85-90.
37. Daniere C., Gonnet J. F., Moiroud A. (1991), "Variation in the Flavonoid Aglycone Mixture Excreted on the Leaves of Black Alder (*Alnus glutinosa*) from 12 Different Geographical Origins", *Biochemical Systematics and Ecology* Vol. **19** (7), pp. 587-593.
38. Demirci B., Başer K. H. C., Demirci F., Hamann M. T. (2000), "New Caryophyllene Derivatives from *Betula litwinowii*", *J. Nat. Prod.* Vol. **63**, pp. 902-904.
39. Demirci B., Paper D. H., Demirci F., Başer K. H. C., Franz G. (2004), "Essential Oil of *Betula pendula* Roth. Buds", *Evid. Based Complement Alternat. Med.* Vol. **1** (3), pp. 301-303.
40. *Dictionary of Natural Products on CD-Rom*, Chapman & Hall/CRC Data

(2006).

41. Endo K., Kanno E., Oshima Y. (1990), "Structures of Antifungal Diarylheptenones, gingerenones A, B, C and Isogingerenone B, Isolated from the Rhizomes of *Zingiber officinale*", *Phytochemistry* Vol. **29** (3), pp. 797-799.
42. Fan G. J., Kang Y. H., Han Y. N. and Han B. H. (2007), "Platelet-activating factor (PAF) receptor binding antagonists from *Alpinia officinarum*", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* Vol. **17**, pp. 6720-6722.
43. Favre B. J., Jay M., Wollenweber E. (1978), "A Novel Stilbene from Bud Excretion of *Alnus viridis*", *Phytochemistry* Vol. **17**, pp. 821-822.
44. Frank S. S., Santamour J. R. and Vettel H. E. (1978), "The Distribution of Rhododendrin in Birch (*Betula*) Species", *Biochemical Systematics and Ecology* Vol. **6**, pp. 107-108.
45. Fu H., Koike K., Zheng Q., Mitsunaga K., Jia Z., Nikaido T., Lin W., Guo D., Zhang L. (2001), "Fargoside A-F, triterpenoid saponins from *Holboellia fargesii*", *Chem. Pharm. Bull.* Vol. **49**, pp. 999-1002.
46. Fu L., Zhang S., Li N., Wang J., Zhao M., Sakai J., Hasegawa T., Mitsui T., Kataoka T., Oka S., Kiuchi M., Hirose K., Ando M. (2005), "Three new triterpenes from *Nerium oleander* and biological activity of the isolated compounds", *J. Nat. Prod.* Vol. **68**, p. 198-206.
47. Fuchino H., Satoh T., Tanaka N. (1995), "Chemical evaluation of *Betula* species in Japan . I. Constituents of *Betula ermanii*", *Chem. Pharm. Bull.* Vol. **43**, pp. 1937-1942.
48. Fuchino H., Konishi S., Satoh T., Yagi A., Saitsu K., Tatsumi T., Tanaka N. (1996), "Chemical evaluation of *Betula* species in Japan. II. Constituents of *Betula platyphylla* var. *japonica*", *Chem. Pharm. Bull.* Vol. **44** (5), pp. 1033-1038.
49. Fuchino H., Satoh T., Tanaka N. (1996), "Chemical evaluation of *Betula* species in Japan. III. Constituents of *Betula maximowicziana*", *Chem. Pharm. Bull.* Vol. **44** (9), pp. 1748-1753.
50. Fuchino H., Satoh T., Yokochi M., Tanaka N. (1998), "Chemical evaluation of *Betula* species in Japan. V. Constituents of *Betula ovalifolia*", *Chem. Pharm. Bull.* Vol. **46** (1), pp. 169-170.
51. Goad L. J., Akihisha T. (1997), *Analysis of Sterols*, Chapman & Hall, London.

52. Guz N. R., Lorenz P., Métraux. J. P. (2002), “Oregonin from the bark of European *Alnus species*”, *Biochemical Systematics and Ecology* Vol. **30**, pp. 471-474.
53. Habsah M. , Amran M., Mackeen M. M., Lajis N. H., Kikuzaki H., Nakatani N., Rahman A. A., Ghafar and Ali A. M. (2000), “Screening of Zingiberaceae extracts for antimicrobial and antioxidant activities”, *Journal of Ethnopharmacology* Vol. **72**, pp. 403-410.
54. Han A. R., Min H. Y., Windono T., Jeohn G. H., Jang D. S., Lee S. K. and Seo E. K. (2004), “A Cytotoxic Phenylbutenoid Dimer from the Rhizomes of *Zingiber cassumunar*”, *Planta. Med.* Vol. **70**, pp. 1095-1097.
55. Han B. H., Song B. J. (1977), “A new Triterpene, Betulafolienpentaol, from *Betula platyphylla*”, *Phytochemistry* Vol. **16**, pp. 1075-1078.
56. Han H. K., Choi S. S., Kim Y. R., Kim H. J., Kang G. M., Dong M. S., Na C. S. and Chung H. S. (2006), “Diarylheptanoids and Flavonoid with Antioxidant Activity from *Alnus japonica* Steud on DPPH Free Radical Scavenging Assay”, *J. Food. Sci. Nutr.* Vol. **11**, pp. 171-175.
57. Hanawa F., Shiro M., Hayashi Y. (1997), “Heartwood Constituents of *Betula maximowicziana*”, *Phytochemistry* Vol. **45** (3), pp. 589-595.
58. Harbone J. B., Marby T. J. (1982), *The Flavonoids: Advances in Research*, Chapman & Hall, London.
59. Harborne J. B. (ed.) (1994), *The Flavonoids: Advances in Research since 1986*, Chapman & Hall, London.
60. Harborne J. B., Mabry T. J. (ed.) (1994), *The Favonoids, Advances in Research*, Chapman & Hall, London.
61. Hema P. S., Mangalam S. N. (2009), “Flavonoids and other constituents from the rhizomes of *Alpinia calcarata*”, *Biochemical Systematics and Ecology* Vol. **37**, pp. 52-54.
62. Hiltunen E., Pakkanen T. T., Alvila L. (2004), “Phenolic extractives from wood of birch (*Betula pendula*)”, *Holzforschung* Vol. **58**, pp. 326-329.
63. Hua S. Z., Luo J. G., Wang X. B., Wang J. S., Kong L. Y. (2009), “Two novel monoterpene-chalcone conjugates isolated from the seeds of *Alpinia katsumadai*”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* Vol. **19**, pp. 2728-2730.
64. Ikekawa N., Ohta A., Seki M., Takahashi A. (1972), “Two new Triterpenes from *Betula platyphylla*”, *Phytochemistry* Vol. **11**, pp. 3037-3040.

65. Ishimatsu M., Tanaka T., Nonaka G. I., Nishioka I. (1989), "Alnusins A and B from the leaves of *Alnus sieboldiana*", *Phytochemistry* Vol. **28** (11), pp. 3179-3184.
66. Itokawa H., Morita H., Sumitomo T., Totsuka N., Takeya K. (1987), "Antitumour principles from *Alpinia galanga*", *Planta Med.* **53** (1), pp.32-33.
67. Itokawa H., Morita H., Wantanabe K. (1987), "Novel eudesmane-type sesquiterpenes from *Alpinia japonica* (Thunb.) Miq.", *Chem. Pharm. Bull.* **35** (4), pp. 1460-1463.
68. Jeenapongsa R., Yoovathaworn K., Sriwatanakul K. M., Pongprayoon U., Sriwatanakul K. (2003), "Anti-inflammatory activity of (*E*)-1-(3,4-dimethoxyphenyl) butadiene from *Zingiber cassumunar* Roxb.", *Journal of Ethnopharmacology* Vol. **87**, pp. 143-148.
69. Jin W. Y., Cai X. F., Na M. K., Lee J. J. and Bae K. H. (2007), "Triterpenoids and Diarylheptanoids from *Alnus hirsuta* Inhibit HIF-1 in AGS Cells", *Arch. Pharm. Res.* Vol. **30** (4), pp. 412-418.
70. Jitoe A., Masuda T., Nakatani N. (1993), "Phenylbutenoid Dimers from the Rhizomes of *Zingiber cassumunar*", *Phytochemistry* Vol. **32** (2), pp. 357-363.
71. Jitoe A., Masuda T., Mabry T. J. (1994), "Novel Antioxidants, Cassumunarin A, B, and C, from *Zingiber cassumunar*", *Tetrahedron Letters* Vol. **35** (7), pp. 981-984.
72. Ju E. M., Lee S. E., Hwang H. J., Kim J. H. (2004), "Antioxidant and Anticancer Activity of Extract from *Betula platyphylla* var. *japonica*", *Life Sciences* Vol. **74**, pp. 1013-1026.
73. Kamperdick C., T. T. Thuy, Tran Van Sung, Adam G. (1995), "Triterpenoids from *Betula alnoides*", *Planta Med.* Vol. **61**, p. 486.
74. Kashiwada Y., Sekiya M., Yamazaki K., Ikeshiro Y., Toshihiro F., Takashi Y., Kitagawa S., Takaishi Y. (2007), "Triterpenoids from the Floral Spikes of *Betula platyphylla* var. *japonica* and Their Reversing Activity against Multidrug-Resistant Cancer Cells", *J. Nat. Prod.* Vol. **70**, pp. 623-627.
75. Keinanen M., Julkunen T. R. (1998), "High-performance liquid chromatographic determination of flavonoids in *Betula pendula* and *Betula pubescens* leaves", *Journal of Chromatography A* Vol. **793**, pp. 370-377.
76. Khan M. A., Rahman A. U. (1975), "Karachic acid: A new triterpenoid from *Betula utilis*", *Phytochemistry* Vol. **14**, pp. 789-791.
77. Kikuzaki H., Tsai S. M., Nakatani N. (1992), "Gingerdiol related

- Compounds from the Rhizomes of *Zingiber officinal*”, *Phytochemistry* Vol. **31** (5), pp. 1783-1786.
78. Kikuzaki H., Nakatani N. (1996), “Cyclic Diarylheptanoids from Rhizomes of *Zingiber officinale*”, *Phytochemistry* Vol. **43** (1), pp. 273-277.
79. Kikuzaki H., Tesaki S., Yonemori S., Nakatani N. (2001), “Phenylbutanoid dimers from the leaves of *Alpinia flabellata*”, *Phytochemistry* **56** (1), pp. 109-114.
80. Kikuzaki H., Tesaki S. (2002), “New Flavonol-Phenylbutadien Adducts from the Leaves of *Alpinia flabellata*”, *J. Nat. Prod.* **65**, pp. 389-391.
81. Kim G. S., Sung N. S.; Park C. B., Lee S. E., Jang I. B., Jung T. S., Jung H. Y. (2007), “Composition containing dammarane triterpene compounds for preventing and treating arterial sclerosis, dementia, cancer and oxidative stress”, Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo, 30 pp. CODEN: KRXXA7 KR 2007111202 A 20071121 CAN 148:269345 AN 2008:45154 CAPLUS.
82. Kim H. J., Kim K. H., Yeom S. H., Kim M. K., Shim J. G., Lim H. W., Lee M. W. (2005), “New diarylheptanoids from the barks of *Alnus japonica* Steudel”, *Chinese Chemical Letters* Vol. **16** (10), pp. 1337-1340.
83. Kim J. S., Lee S. I., Park H. W., Yang J. H., Shin T. Y., Kim Y. C., Baek N. I., Kim S. H., Choi S. U., Kwon B. M., Leem K. H., Jung M. Y., Kim D. K. (2008), “Cytotoxic Components from the Dried Rhizomes of *Zingiber officinale* Roscoe”, *Arch. Pharm. Res.* Vol. **31** (4), pp. 415-418.
84. Kim K. S., Bang J. G., Sung N. S., Kim L. M., Lee S. E., Sung J. S., Jeong H. G., Song K. S., Baek N. I., Lee J. O., Kwon B. M. (2006), “Novel anticancer triterpene compound extracted from japanese sumac (*Rhus chinensis* mill.) and preparation method thereof”, Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo (2006), No pp. given. CODEN: KRXXA7 KR 2006081529 A 20060713 CAN 146:323332 AN 2006:1262467 CAPLUS.
85. Kim S. H., Park J. H., Kim T. B., Lee H. L., Lee K. Y., Kim Y. C., Sung S. H. (2010), “Inhibition of Antigen-Induced Degranulation by Aryl Compounds Isolated from the Bark of *Betula platyphylla* in RBL-2H3 cells”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* Vol. **20** (9), pp. 2824-2827.
86. Kiuchi F., Shibuya, Sankawa U. (1982), “Inhibitors of prostaglandin biosynthesis from *Alpinia officinarum*”, *Chem. Pharm. Bull.* **30** (6), pp. 2279-2282.

87. Kuo Y. F., Su Y. Z., Tseng Y. H., Wang S. Y., Wang H. M., Chueh P. J. (2010), "Flavokawain B, a novel chalcone from *Alpinia pricei* Hayata with potent apoptotic activity: Involvement of ROS and GADD153 upstream of mitochondria-dependent apoptosis in HCT116 cells", *Free Radical Biology & Medicine* Vol. **49**, pp. 214-226.
88. Kuroyanagi M., Shimomae M., Nagashima Y., Muto N., Okuda T., Kawahara N., Nakane T., Sano T. (2005), "New Diarylheptanoids from *Alnus japonica* and Their Antioxidative Activity", *Chem. Pharm. Bull.* Vol. **53** (12), pp. 1519-1523.
89. Lai-King S., Brown G. D. (1997), "Oxygenated bisabolanes from *Alpinia densibracteata*", *Phytochemistry* **45** (3), pp. 537-544.
90. Lavoie J. M., Stevanovic T. (2005), "Variation of Chemical Composition of the Lipophilic Extracts from Yellow Birch (*Betula alleghaniensis*) Foliage", *J. Agric. Food Chem.* Vol. **53**, pp. 4747-4756.
91. Lee H. S., Seo E. Y., Kang N. E., Kim W. K. (2008), "[6]-Gingerol inhibits metastasis of MDA-MB-231 human breast cancer cells", *Journal of Nutritional Biochemistry* Vol. **19** pp. 313-319.
92. Lee J. W., Min H. Y., Han A. R., Chung H. J., Park E. J., Park H. J., Hong J. Y., Seo E. K., Lee S. K. (2007), "Growth Inhibition and Induction of G1 Phase Cell Cycle Arrest in Human Lung Cancer Cell by a Phenylbutenoid Dimer Isolated from *Zingiber cassumunar*", *Biol. Pharm. Bull.* Vol. **30** (8), pp. 1561-1564.
93. Lee M. W., Tanaka T., Nonaka G. I., Nishioka I. (1992), "Dimeric Ellagitannins from *Alnus japonica*", *Phytochemistry* Vol. **31** (8), pp. 2835-2839.
94. Lee M. W., Tanaka T., Nonaka G. I., Nishioka I. (1992), "Hirsunin, an Ellagitannin with a Diarylheptanoids Moiety, from *Alnus hirsuta* var. *microphylla*", *Phytochemistry* Vol. **31** (3), pp. 967-970.
95. Lee M. W., Kim J. H., Jeong D. W., Ahn K. H., Toh S. H., Surh Y. J. (2000), "Inhibition of Cyclooxygenase-2 Expression by Diarylheptanoids from the Bark of *Alnus hirsuta* var. *sibirica*", *Biol. Pharm. Bull.* Vol. **23** (4), pp. 517-518.
96. Lee M. W., Park M. S., Jeong D. W., Kim K. H., Kim H. H., Toh S. H. (2000), "Diarylheptanoids from the leaves of *Alnus hirsuta* Turcz", *Arch. Pharm. Res.* Vol. **23** (1), pp. 50-53.
97. Li F., Awale S., Tezuka Y., Kadota S. (2009), "Cytotoxic activity of the constituents of propolis from Myanmar against a panel of six cancer cell

- line and their structure-activity relationship”, *Biol. Pharm. Bull.* Vol. **32**, pp. 2075-2078 .
98. Li P. C, Cheng S. H (1979), “Betulaceae”, In: Kuang K. Z., Li P. C., eds., *Fl. Republ. Popularis Sin.* 21: 44-137. *Flora of China* 4: 286-313, 1999.
 99. Li Q., Yao Z. H., Shi Y. H., Liu X., Yao X. S., Ye W. C. (2007), “Determination of the three-dimensional structure of Gynoside A in solution using NMR and molecular modeling”, *Molecules* Vol. **3**, p. 907.
 100. Lee S. E., Shin H. T., Hwang H. J., Kim J. H. (2003), “Antioxidant Activity of Extracts from *Alpinia katsumadai* Seed”, *Phytotherapy Research* **17**, pp. 1041-1047.
 101. Liimatainen J., Sinkkonen J., Karonen M., Pihlaja K. (2008), “Two new phenylbutanoids from inner bark of *Betula pendula*”, *Magn. Reson. Chem.* Vol. **46**, pp. 195-198.
 102. Likuo F. & Hong Tao (2002), *Fl. Guangdong. Zingib.* 1: 411; *High Pl. China* 13: 47.
 103. Lim J. C., Park J. H., Budesinsky M., Kasal A., Han Y. H., Koo B. S., Lee S. I., Lee D. U. (2005), “Antimutagenic constituents from the thorns of *Gleditsia sinensis*”, *Chem. Pharm. Bull.* Vol. **53** (5), pp. 561-564.
 104. Ly N. T., Shimoyamada M., Kato K., Yamauchi R. (2003), “Isolation and Characterization of Some Antioxidative Compounds from the Rhizomes of Smaller Galanga (*Alpinia officinarum* Hance)”, *J. Agric. Food Chem.* **51**, pp. 4924-4929.
 105. Ma J., Jin X., Yang L., Liu Z. L. (2004), “Diarylheptanoids from the Rhizomes of *Zingiber officinale*”, *Phytochemistry* Vol. **65**, pp. 1137-1143.
 106. Malinovskaya G.V., Novikov V.L., Denisenko V.A., Uvarova N.I. (1980), “A new triterpene from the leaves of *Betula mandschurica*”, *Chem. Nat. Compd.* Vol. **16**, pp. 257-261.
 107. Matsuda H., Ishikado A., Nishida N., Ninomiya K., Fujiwara H., Kobayashi Y., Yoshikawal M. (1998), “Hepatoprotective, Superoxide Scavenging, and Antioxidative activities of Aromatic Constituents from the Bark of *Betula platyphylla* var. *japonica*”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* Vol. **8**, pp. 2939-2944.
 108. Matsuda H., Nakashima S., Oda Y., Nakamura S., Yoshikawa M. (2009), “Melanogenesis inhibitors from the rhizomes of *Alpinia officinarum* in B16 melanoma cells”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* Vol. **17**, pp. 6048-6053.
 109. Matsuda T., Jitoe A., Kato S., Nakatani N. (1991), “Acetylated Flavonol

- Glycosides from *Zingiber zerumbet*”, *Phytochemistry* Vol. **30** (7), pp. 2391-2392.
110. Matsuda T., Jitoe A. (1995), “Phenylbutenoid Monomers from the Rhizomes of *Zingiber cassumunar*”, *Phytochemistry* Vol. **39** (2), pp. 459-461.
 111. Matsuda T., Jitoe A. (1994), “Antioxidative and Antiinflammatory Compounds from Tropical Gingers: Isolation, Structure Determination, and Activities of Cassumunins A, B, and C, New Complex Curcuminoids from *Zingiber cassumunar*”, *J. Agric. Food Chem.* Vol. **42**, pp. 1850-1856.
 112. Matsunaga S., Tanaka R., Akagi M. (1988), “Triterpenoids from *Euphorbia maculata*”, *Phytochemistry* Vol. **27**, pp. 535-537.
 113. Méndez J., Gesto M. D. V., Vázquez A., Vieitez E. (1968), “Growth substances isolated from woody cuttings of *Alnus glutinosa* Medic. and *Fraxinus excelsior* L.”, *Phytochemistry* Vol. **7**, pp. 575-579.
 114. Merr. (1922), “Synonym: *Languas maclurei* (Merr.)”, *Philipp. J. Sci.* Vol. **21**, p. 338.
 115. Meurer B., Wray V., Wiermann R., Strack D. (1988), “Hydroxycinnamic Acid-Spermidine Amides from Pollen of *Alnus glutinosa*, *Betula verrucosa* and *Pterocarya fraxinifolia*”, *Phytochemistry* Vol. **27** (3), pp. 839-843.
 116. Min S. K., Park Y. K., Park J. H., Jin S. H., Kim K. W. (2004), “Screening of Antibacterial Activity from Hot Water Extracts of Indigenous Plants”, *Journal of Life Science.* Vol. **14**, pp. 951-962.
 117. Morikawa T., Matsuda H., Toguchida I., Ueda K., Yoshikawa M. (2002), “Absolute stereostructures of Three New Sesquiterpenes from the Fruits of *Alpinia oxyphylla* with Inhibitory Effects on Nitric Oxide Production and Degranulation in RBL-2H3 cells”, *J. Nat. Prod.* **65**, pp. 1468-1474.
 118. Morita H., Itokawa H. (1988), “Cytotoxic and antifungal diterpenes from the seeds of *Alpinia galanga*”, *Planta Med.* **54** (2), pp. 117-120.
 119. Mshvildadze V., Legault J., Lavoie S., Gauthier C., Pichette A. (2007), “Anticancer diarylheptanoid glycosides from the inner bark of *Betula papyrifera*”, *Phytochemistry* Vol. **68**, pp. 2531-2536.
 120. Mukherjee R. K., Fujimoto Y., Kakinuma K. (1994), “1-(□-Hydroxyfattyacyl) glycerols and two flavanols from *Cinnamomum camphora*”, *Phytochemistry* Vol. **37**, pp. 1641-1643.
 121. Nakatani N. (2000), “Phenolic antioxidants from herbs and spices”, *BioFactors* Vol. **13**, pp. 141-146.

122. Ngo K. S., Brown G. D. (1998), “Stilbenes, monoterpenes, diarylheptanoids, labdanes and chalcones from *Alpinia katsumadai*”, *Phytochemistry* **47** (6), pp. 1117-1123.
123. Nguyen H. T., Kwon H. J., Kim J. H., Ra J. C., Ding Y., Kim J. A., Kim Y. H. (2010), “Anti-influenza diarylheptanoids from the bark of *Alnus japonica*”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* Vol. **20**, pp. 1000-1003.
124. Nomura M., Tokoroyama T., Kubota T. (1981), “Biarylheptanoids and other constituents from wood of *Alnus japonica*”, *Phytochemistry* Vol. **20** (5), pp. 1097-1104.
125. Nuntawong N., Suksamram A. (2008), “Chemical constituents of the rhizomes of *Alpinia malaccensis*”, *Biochemical Systematics and Ecology* Vol. **36**, pp. 661-664.
126. Ogihara K., Higa M., Hokama K., Suga T. (1987), “Triterpenes from the leaves of *Parsonia laevigata*”, *Phytochemistry* Vol. **26** (3), pp. 783-785.
127. Ohta S., Koyama M., Suga T. (1985), “A C₃₁-secodammarane-type triterpenic acid, 12-deoxy alnustic acid, from the female flowers of *Alnus pendula*”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Vol. **58**, 2423.
128. Órourke C., Byres M., Delazar A., Kumarasamy Y., Nahar L., Stewart F., Sarker S. D. (2005), “Hirsutanonol, oregonin and genkwanin from the seeds of *Alnus glutinosa* (Betulaceae)”, *Biochemical Systematics and Ecology* Vol. **33**, pp. 749-752.
129. Ossipov V., Nurmi K., Loponen J., Prokopiev N., Haukioja E., Pihlaja K. (1995), “HPLC Isolation and Identification of Flavonoids from White Birch *Betula pubescens* Leaves”, *Biochemical Systematics and Ecology* Vol. **23** (3), pp. 213-222.
130. Ossipov V., Nurmi K., Loponen J., Haukioja E., Pihlaja K. (1996), “High-performance liquid chromatographic separation and identification of phenolic compounds from leaves of *Betula pubescens* and *Betula pendula*”, *Journal of Chromatography A* Vol. **721**, pp. 59-68.
131. Ossipov V., Loponen J., Ossipova S., Haukiojai E., Pihlaja K. (1997), “Gallotannins of Birch *Betula pubescens* Leaves: HPLC Separation and Quantification”, *Biochemical Systematics and Ecology* Vol. **25** (6), pp. 493-504.
132. Pan H., Lundgren L. N., Andersson R. (1994), “Triterpene Caffeates from Bark of *Betula pubescens*”, *Phytochemistry* Vol. **37** (3), pp. 795-799.

133. Pan H., Lundgren L. N. (1994), "Rhododendrol Glycosides and Phenyl Glucoside Esters from inner Bark of *Betula pubescens*", *Phytochemistry* Vol. **36** (1), pp. 79-83.
134. Phongmaykin J., Kumamoto T., Ishikawa T., Suttisri R., Saijah E. (2008), "A new Sesquiterpene and other Terpenoid Constituents of *Chisocheton penduliflorus*", *Arch. Pharm. Res.* Vol. **31** (1), pp. 21-27.
135. Plattner R. D., Taylor S. L., Grove M. D. (1986), "Detection of Brassinolide and Castasterone in *Alnus glutinosa* (European Alder) Pollen by Mass Spectrometry/Mass Spectrometry", *J. Nat. Prod.* Vol. **49** (3), pp. 540-545.
136. Prakash O., Kasana V. K., Pant A. K., Anjum Zafar, Hore S. K., Mathela C. S. (2006), "Phytochemical composition of essential oil from seeds of *Zingiber roseum* Rosc. and its antispasmodic activity in rat duodenum", *Journal of Ethnopharmacology* Vol. **106**, pp. 344-347.
137. Prodr. Fl. Nepal. 58. 1825. *Flora of China* 4: 286-313, 1999.
138. Qi S. H., Zhang S., Huang J. S., Xiao Z. H., Wu J., Long L. J. (2004), "Glycerol derivatives and sterols from *Sargassum parvivesiculosum*", *Chem. Pharm. Bull.* Vol. **52**, pp. 986-988.
139. Quang D. N., Hashimoto T., Tanaka M., Asakawa Y. (2003), "Tyromycic Acids F and G: Two New Triterpenoids from the Mushroom *Tyromyces fissilis*", *Chem. Pharm. Bull.* Vol. **51**, 1441-1443.
140. Reichardt P. B., Green T. P., Chang S. (1987), "3-O-Malonylbetulafolientriol oxide I from *Betula nana* Subsp. *Exilis*", *Phytochemistry* Vol. **26** (3), pp. 855-856.
141. Sabulal B., Dan M, Anil John J, Kurup R., Pradeep N. S., Valsamma R. K., George V. (2006) "Caryophyllene-rich rhizome oil of *Zingiber nimmonii* from South India: Chemical characterization and antimicrobial activity", *Phytochemistry* Vol. **67**, pp. 2469-2473.
142. Sakamura F., Ohta S., Aoki T. and Suga T. (1985), "Triterpenoids from the female and male flowers of *Alnus sieboldiana*", *Phytochemistry* Vol. **24** (11), pp. 2744-2745.
143. Sakurai N., Yaguchi Y., Inoue T. (1987), "Triterpenoids from *Myrica rubra*", *Phytochemistry* Vol. **26** (1), pp. 217-219.
144. Sakurai N., Koeda M., Aoki Y., Nagai M. (1995), "Studies on the Chinese crude drug Shoma. X. Three new trinor-9,19-cyclolanostanol xylosides, cimicifugosides H-3, H-4 và H-6 from Cimicifuga Rhizome and transformation of cimicifugoside H-1 in to cimicifugosides H-2, H-3 và H-4", *Chem. Pharm. Bull.* Vol. **43**, p. 1475.

145. Schripsema J., Dagnino D. (1996), "Elucidation of the substitution pattern of 9,10-anthraquinones through the chemical shifts of peri-hydroxyl protons", *Phytochemistry* Vol. **42**, pp. 177-184.
146. Seshadri T. R., Vedantham T. N. C. (1971), "Chemical Examination of the Barks and Heartwoods of *Betula* Species of American Origin", *Phytochemistry* Vol. **10**, pp. 897-898.
147. Shu S. J. , ALPINIA Roxburgh, *Asiat. Res.* 11: 350. 1810, nom. cons., *Flora of China* 24: 333-346. 2000.
148. Singh G., Kapoor I. P. S., Singh P., de Heluani C. S., de Lampasona M. P., Catalan C. A. N. (2008), "Chemistry, antioxidant and antimicrobial investigations on essential oil and oleoresins of *Zingiber officinale*", *Food and Chemical Toxicology* Vol. **46**, pp. 3295-3302.
149. Smite E., Pan H., Lundgren L. N. (1995), "Lignan Glycosides from inner bark of *Betula pendula*", *Phytochemistry* Vol. **40** (1), pp. 341-343.
150. Smite E., Lundgren L. N., Andersson R. (1993), "Arylbutanoid and Diarylheptanoid Glycosides from inner Bark of *Betula pendula*", *Phytochemistry* Vol. **32** (2), pp. 365-369.
151. Stark S., Julkunen-Tiitto R., Holappa E., Mikkola K., Nikula A. (2008), "Concentrations of Foliar Quercetin in Natural Populations of White Birch (*Betula pubescens*) Increase with Latitude", *J. Chem. Ecol.* Vol. **34**, pp. 1382-1391.
152. Suga T., Aoki T., Kawada Y., Ohta S., Ohta E. (1984), "C₃₁-Secodammarane-type Triterpenoid Saponins from the male Flowers of *Alnus pendula*", *Phytochemistry* Vol. **23** (6), pp. 1297-1299.
153. Suga T., Ohta S., Ohta E., Aoki T.(1986), "A C₃₁-Secodammarane-type Triterpenic acid, 12-Deoxy Alnustic acid, from the female Flowers of *Alnus pendula*", *Phytochemistry* Vol. **25** (5), pp. 1243-1244.
154. Sultan M., Bhatti H. N., Iqbal Z. (2005), "Chemical Analysis of Essential Oil of Ginger (*Zingiber officinale*)", *Pakistan Journal of Biological Sciences* Vol. **8** (11), pp. 1576-1578.
155. Sultana N., Armstrong J. A., Waterman P. G. (1999), "Benzopyran derivatives from the aerial parts of *Eriostemon rhomboideus*", *Phytochemistry* Vol. **52**, pp. 895-900.
156. Sur T. K., Pandit S., Battacharyya D., Kumar C. K. A., Lakshmi S. M., Chattopadhyay D., Mandal S. C. (2002), "Studies on the Antiinflammatory Activity of *Betula alnoides* Bark", *Phytother. Res.* Vol. **16**, pp. 669-671.
157. Tamura S., Shiomi A., Kaneko M., Ye Y., Yoshida M., Yoshikawa M.,

- Kimura T., Kobayashi M., Murakami N. (2009), "New Rev-export inhibitor from *Alpinia galanga* and structure-activity relationship", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* Vol. **19**, pp. 2555-2557.
- 158.** Tanaka R., Matsunaga S. (1992), "Saturated hopane and gammacerane triperpene-diols from the stem bark of *Abies veitchii*", *Phytochemistry* Vol. **31** (10), pp. 3335-3359.
- 159.** Tao Q. F., Xu Y., Lam R. Y. Y., Schneider B., Dou H., Leung P. S., Shi S. Y., Zhou C. X., Yang L. X., Zhang R. P., Xiao Y. C., Wu X., Stöckigt J., Zeng S., Cheng C. H. K., Zhao Y. (2008), "Diarylheptanoids and a Monoterpenoid from the Rhizomes of *Zingiber officinale*: Antioxidant and Cytoprotective Properties", *J. Nat. Prod.* Vol. **71**, pp. 12-17.
- 160.** Theilade I. (1999), "A synopsis of the genus *Zingiber* (Zingiberaceae) in Thailand", *Nordic. J. Bot.* Vol. **19**, p. 401.
- 161.** Toelke K. D., Nyireddy S. Z., Gross G. A., Sticher O. (1986), "Flavonoid Glycosides from *Betula pubescens* and *Betula pendula*", *Journal of Natural Products* Vol. **49** (6), pp. 1155-1156.
- 162.** Tori M., Hashimoto A., Hirose K., Asakawa Y. (1995), "Diarylheptanoids, Flavonoids, Stilbenoids, Sesquiterpenoids and a Phenanthrene from *Alnus maximowiczii*", *Phytochemistry* Vol. **40** (4), pp. 1263-1264.
- 163.** Torpocco V., Chasvez H., Estesvez-Braun A., Ravelo A. G. (2007), "New dammarane triterpenes from *Maytenus macrocarpa*", *Chem. Pharm. Bull.* Vol. **55**, pp. 812-814.
- 164.** Tuntiwachwuttikul P., Pancharoen O., Jaipetch T., Reutrakul V. (1981), "Phenylbutanoids from *Zingiber cassumunar*", *Phytochemistry* Vol. **20** (5), pp. 1164-1165.
- 165.** Usia T., Iwata H., Hiratsuka A., Watabe T., Kadota S., Tezuka Y. (2004), "Sesquiterpenes and Flavonol Glycosides from *Zingiber aromaticum* and Their CYP3A4 and CYP2D6 Inhibitory Activities", *J. Nat. Prod.* Vol. **67** (7), pp. 1079-1083.
- 166.** Uvarova N. I., Oshitok G. I., Suprunov N. I., Elyakov G. B. (1972), "Triterpenoids and other constituents from the Far-Eastern species of *Alnus*", *Phytochemistry* Vol. **11**, pp. 741-743.
- 167.** Vankar P. S., Tiwari V., Singh L. W., Swapana N. (2006), "Antioxidant Properties of some Exclusive Species of Zingiberaceae Family of Manipur", *EJEAFChe*, Vol. **5** (2), pp. 1318-1322.
- 168.** Vanden Berghe D. A., Vlietinck A. J. (1991), *Methods in Plant Biochemistry*, Vol. **6**, pp. 47-69, Academic Press, London.

169. Vlietinck A. J. (1998), "Screening Methods for Detection and Evaluation of Biological Activities of Plant Preparations", in *Bioassay Methods in Natural Products Research and Drug Development*, Kluwer Academic Publishers, Amsterdam.
170. Wang F., Liu J. K. (2008), "Highly oxygenated lanostane triterpenoids from the fungus *Ganoderma applanatum*", *Chem. Pharm. Bull.* Vol. **56**, pp. 1035-1037.
171. Wang K. J., Yang C. R., Zhang Y. J. (2007), "Phenolic antioxidants from Chinese toon (fresh young leaves and shoots of *Toona sinensis*)", *Food Chem.* **101** (1), p. 365-371.
172. Wang W. L., Lin P. P., Zhang Y. P., Li J., Tao K. W., Gu Q. Q., Zhu W. M. (2009), "2-Hydroxydiplopterol, a new cytotoxic pentacyclic triterpenoid from the halotolerant fungus *Aspergillus variegatus* B-17", *Arch. Pharm. Res.* Vol. **32**, pp. 1211-1214.
173. Wilkins A. L., Ronaldson K. J., Jager P. M., Bird P. W. (1987), "A ^{13}C -NMR study of some oxygenated hopane triterpens", *Aust. J. Chem.* Vol. **40**, pp. 1713-1721.
174. Williams D. E., Sinclair A. R. E., Andersen R. J. (1992), "Triterpene constituents of the Dwarf Birch, *Betula glandulosa*", *Phytochemistry* Vol. **31** (7), pp. 2321-2324.
175. Wollenweber E. (1974), "Flavonoids from *Alnus crispa*, *A. japonica*, *A. koehnei* and *A. sinuata*", *Phytochemistry* Vol. **13**, pp. 2318-2319.
176. Wollenweber E. (1976), "Rare Methoxy Flavonoids from Buds of *Betula nigra*", *Phytochemistry* Vol. **15**, pp. 438-439.
177. Wollenweber E. (1977), "New Flavonoids from *Betula nigra*", *Phytochemistry*, Vol. **16**, p. 295.
178. Wu T. L. (1981), *Fl. Rei. Pop. Sin.*, Vol. **16** (2), pp. 22-148.
179. Xu J. J., Tan N. H., Xiong J., Adebayo A. H., Han H. J., Zeng G. Z., Ji C. J., Zhang Y. M., Zhu M. J. (2009), "Oxyphyllones A and B, novel sesquiterpenes with an unusual 4,5-secoeudesmane skeleton from *Alpinia oxyphylla*", *Chinese Chemical Letters* Vol. **20**, pp. 945-948.
180. Xu J. J., Tan N. H., Zeng G. Z., Han H. J., Peng Y. F. (2010), "Two New Norsesquiterpenes from the Fruits of *Alpinia oxyphylla*", *Chinese Journal of Natural Medicines* Vol. **8** (1), pp. 6-8.
181. Yamaguchi C., In Y., Wada S. I., Yamada T., Tokuda H., Tanaka R. (2009), "Cancer Chemopreventive Activity of Oleanane-Type Triterpenoids from the Stem Bark of *Betula ermanii*", *Chemistry &*

Biodiversity Vol. 6, pp. 1093-1100.

182. Yamahara J., Yu H., Tamai Y. (1990), "Antiulcer effect in rats of bitter cardamon constituents", *Chem. Pharm. Bull.* **38** (11), pp. 3053-3054.
183. Yoshika T., Inokuchi T., Fujioka S., Kimura Y. (2004), 'Phenolic Compounds and Flavonoids as Plant Growth Regulators from Fruit and Leaf of *Vitex rotundifolia*', *Zeitschrift für Naturforschung*, Vol. **59c**, pp. 509-514.
184. Yu Y. B, Miyashiro H., Nakamura N., Hattori M., Park J. C. (2007), "Effects of Triterpenoids and Flavonoids Isolated from *Alnus firma* on HIV-1 Viral Enzymes", *Arch. Pharm. Res.* Vol. **30** (7), pp. 820-826.
185. Zhang B. B., Dai Y., Liao Z. X., Ding L. S. (2010), "Three new antibacterial active diarylheptanoid from *Alpinia officinarum*", *Fitoterapia* Vol. **81**(7), pp. 948-952.
186. Zhao Y., Tao Q. F., Zhang R. P., Zhou C. X., Dou H., Shi S. Y., Xiao Y. C., Sun L. L., Zeng S., Huang K. H., Zhang X. D., Li X. K. (2007), "Two new compounds from *Zingiber officinale*", *Chinese Chemical Letters* Vol. **18**, pp. 1247-1249.
187. Zhao L., Liang J. Y., Zhang J. Y., Chen Y. (2010), "A novel diarylheptanoid bearing flavonol moiety from the rhizomes of *Alpinia officinarum* Hance", *Chinese Chemical Letters* Vol. **21**, pp. 194-196.
188. Zhu X. L., Yang M. H., Luo J. G., Huang X. F., Kong L. Y. (2009), "A new Phenylpropanoic acid from *Alpinia galanga*", *Chinese J. Nat. Med.* Vol. **7** (1), pp. 19-20.

Tiếng Đức

189. Tschesche R., Harz A. und Wulff G. (1974), "3,4-Dihydroxypropiophenon-3-β-D-glucopyranosid aus *Betula alba*", *Phytochemistry* Vol. **13**, pp. 518-519.

Tiếng Hàn Quốc

190. 방면호, 송정춘, 김선립, 허한순, 백남인, "생강(*Zingiber officinale* R. 함산화 활성물질의 분리".

J. Korean Chem. Soc. Vol. **44** (2), pp. 202-205

191. 장기칭, 김성철, 송은영, 김공호, 권혁모, 김

함그서 브지 브키 미 그트디지"

Jang K. C., Kim S. C., Song E. Y., Kim K. H., Kwon H. M., Kang S. H., Park K. H. and Jung Y. H. (2003), "Isolation and Structure Identification of Antibacterial Substances from the Rhizome of *Zingiber mioga* Roscoe", *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.* Vol. **46** (3), pp. 246-250.