

## MỘT SỐ KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU MỚI VỀ THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA CÂY DÂY THÌA CANH (*GYMNUMA SYLVESTRE*)

Nguyễn Quyết Tiến<sup>1\*</sup>, Phạm Thị Hồng Minh<sup>1</sup>, Nguyễn Quảng An<sup>1</sup>,  
Trương Thị Thanh Nga<sup>1</sup>, Nguyễn Ngọc Tuấn<sup>1</sup>, Vũ Đình Doanh<sup>2</sup>, Phạm Hữu Điền<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Viện Hóa học - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam,

<sup>2</sup>Trường ĐH Sư phạm - ĐH Thái Nguyên, <sup>3</sup>Trường ĐH Sư phạm Hà Nội

### TÓM TẮT

Bằng phương pháp sắc ký cột, bên cạnh các hợp chất phytosterol stigmasterol (1) và 3 $\beta$ -O-stigmasterol-glucopyranoside (2), hai hợp chất triterpenoid là lupeol (3) và 3 $\beta$ -O-cinnamoyl- $\beta$ -amyrin (4) đã được phân lập từ cành, lá Dây thìa canh (*Gymnema sylvestre*). Cấu trúc hóa học của chúng đã được nhận dạng bằng các phương pháp phổ IR, ESI-MS và NMR. Chất 3 $\beta$ -O-cinnamoyl- $\beta$ -amyrin (4) lần đầu tiên phân lập được từ cây *Gymnema sylvestre*.

**Từ khóa:** *Gymnema sylvestre*, sterol, triterpenoid

### GIỚI THIỆU

Dây thìa canh hay còn gọi là Dây muôi, với danh pháp khoa học là *Gymnema sylvestre* (Retz.), thuộc họ Thiến lý (Asclepiadaceae). Cây thường mọc trong các bờ bụi, hàng rào tại một số nơi ở miền Bắc Việt Nam từ Hải Hưng, Hải Phòng, Hà Bắc, Ninh Bình, Thanh Hoá, Kon Tum, ... Ngoài ra, còn phân bố ở Trung Quốc, Ấn Độ, Indônêxia. Thu hái các bộ phận của toàn cây quanh năm, dùng tươi hay phơi khô. Ở Việt Nam, chỉ Lỗ ti (*Gymnema*) có khoảng 8 loài [1, 2]. Đến nay đã có khoảng 70 nghiên cứu về Dây thìa canh trên thế giới, bao gồm cả nghiên cứu trên động vật và người, các nghiên cứu đã cho thấy tác dụng giảm đường huyết rất rõ rệt của Dây thìa canh. Thành phần hóa học của Dây thìa canh gồm các lớp chất chất béo (axit béo, ancol mạch dài), flavonoid, anthraquinon, các axit carboxylic, alcaloid và triterpen 5 vòng (khung oleanan, khung dammaran). Hoạt chất sinh học chính của Dây thìa canh là axit gymnemic, một hoạt chất thuộc nhóm triterpenoid-glycosid khung dammaran, nó được cho là hoạt chất kháng viêm, chống đái tháo đường chính của cây Dây thìa canh [3-9].

### THỰC NGHIỆM

#### Nguyên liệu

Mẫu lá, cành cây Dây thìa canh – *Gymnema sylvestre* (Retz.). (2.0 kg khô) được thu hái ở

Thái Nguyên tháng 10 năm 2010 và được TS. Đỗ Hữu Thư, Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam xác định tên khoa học là *Gymnema sylvestre*.

#### Thiết bị nghiên cứu

Điểm chảy được đo trên máy Electrothermal IA-9200 (Anh). Phổ IR được ghi trên máy IMPACT 410 sử dụng đĩa nén tinh thể KBr. Phổ ESI-MS đo trên máy HP-1100 LS/MS Trap. Phổ <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz) và <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz) được ghi trên máy Bruker AM500 FT-NMR và TMS được sử dụng là chất nội chuẩn. Sắc kí cột (CC) sử dụng chất nhồi Silica gel (Kieselgel 60, 70 - 230 mesh và 230 - 400 mesh, Merck).

#### Phương pháp nghiên cứu

Mẫu thực vật tươi được khử men trong tủ sấy 10 phút ở nhiệt độ 110°C, sau đó được sấy khô đến khối lượng không đổi (độ ẩm < 10%) ở nhiệt độ 60°C. Mẫu khô được nghiền nhỏ và được tiến hành ngâm chiết phân đoạn và phân lập các chất sạch bằng phương pháp sắc kí cột silica gel. Phương pháp ngâm chiết và phân lập chất xem sơ đồ 1.

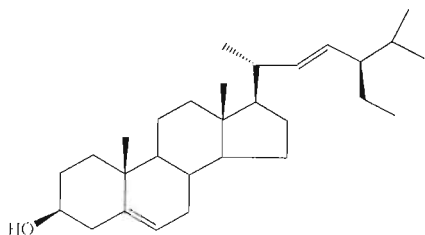
#### Dữ liệu phổ các chất đã phân lập

##### • Stigmasterol (1)

Tinh thể hình kim không màu (63 mg), điểm chảy 155-157 °C,  $[\alpha]_{D}^{25} = -43^{\circ}$  (c=0.05, CHCl<sub>3</sub>). IR (vmax, cm<sup>-1</sup>): 3406,2 (dao động hóa trị OH), 2934.1 (dao động hóa trị CH):

\* Tel: 01676473616; Email: nqtienvhh@gmail.com

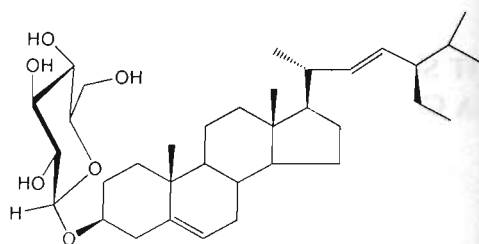
1621,2 (C=C); EI-MS (m/z): 412 [M]<sup>-</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ ppm): 3,49 (1H, m, H-3); 5,33 (1H, dd, J=5 và 2 Hz, H-6); 5,11 (1H, dd, J=15 và 5 Hz, H-22): 5,03 (1H, dd, J=15 và 5 Hz, H-23); 1,01 (3H, s, H-18): 0,92 (3H, d, J<sub>21-20</sub> = 6,5Hz, H-21): 0,85 (3H, d, J = 7,1Hz, H-26); 0,84 (3H, d, J = 6,5Hz, H-29); 0,81 (3H, d, J = 6,5Hz, H-28); 0,69 (3H, s, H-19). <sup>13</sup>C-NMR(125MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ ppm): 36,5 (C-1); 29,1 (C-2); 71,7 (C-3); 42,2 (C-4); 140,7 (C-5); 121,7 (C-6); 37,2 (C-7); 31,8 (C-8); 51,2 (C-9); 36,1 (C-10); 24,3 (C-11); 39,7 (C-12); 42,2 (C-13); 56,8 (C-14); 25,4 (C-15); 29,7 (C-16); 56,0 (C-17); 11,8 (C-18); 19,4 (C-9); 40,5 (C-20); 18,8 (C-21); 128,3 (C-22); 129,2 (C-23); 50,1 (C-24); 31,6 (C-25); 21,2 (C-26); 21,0 (C-27); 18,9(C-28); 12,0(C-29).



Stigmasterol (1)

### • 3β-O-stigmasterol-glucopyranosid (2)

Tinh thể hình kim không màu, điểm chảy 296-298 °C. <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ ppm): 3,41 (1H, m, H<sub>3α</sub>); 5,32 (1H, dd, J=5Hz và 2Hz, H-6); 5,11 (1H, dd, J=15Hz và 5Hz, H-22); 5,03 (1H, dd, J=15Hz và 5Hz, H-23); 1,00 (3H, s, H-18); 0,95 (3H, d, J<sub>21-20</sub> = 6,4Hz, H-21); 0,85 (3H, d, J<sub>26-25</sub> = 7,2Hz, H-26); 0,83 (3H, d, J<sub>29-27</sub> = 6,5Hz, H-29); 0,80 (3H, d, J<sub>28-27</sub> = 6,5Hz, H-28); 0,70 (3H, s, H-19); 4,3 (d, J<sub>1-2</sub> = 7,8Hz, H-1' phần đường); và các tín hiệu của các proton thuộc các C carbinol phần đường glucozo có độ dịch chuyển hóa học nằm trong khoảng 3,2 – 3,9 ppm. <sup>13</sup>C-NMR (125MHz, DMSO, TMS, δ ppm): *Phần đường gồm*: 100,7 (d, C-1'); 73,3 (d, C-2'); 76,4 (d, C-3'); 70,1 (d, C-4'); 76,9 (d, C-5'); 61,9 (d, C-6'); *Phần genin*: 38,1 (t, C-1); 29,5 (t, C-2); 71,7 (d, C-3); 42,2 (t, C-4); 140,6 (s, C-5); 120,8 (d, C-6); 38,2 (t, C-7); 31,5 (d, C-8); 50,3 (d, C-9); 36,0 (s, C-10); 24,4 (t, C-11); 38,2 (t, C-12); 31,5 (s, C-13); 56,1 (d, C-14); 25,6 (t, C-15); 31,1 (t, C-16); 55,4 (d, C-17);



3β-O-stigmasterol-glucopyranosid (2)

15,0 (q, C-18); 18,6 (q, C-19); 45,1 (d, C-20); 20,8 (q, C-21); 137,5 (d, C-22); 128,7 (d, C-23); 49,5 (d, C-24); 33,2 (d, C-25); 20,5 (q, C-26); 19,3 (d, C-27); 18,8 (q, C-28); 11,7 (q, C-29).

### Lupeol (3)

Chất bột rắn trắng (39 mg), nhiệt độ nóng chảy: 188 – 189 °C, ESI-MS positive (m/z): 409 [M-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ ppm): 3,199/3,189 và 3,176/3,166; (1H, dd, J=10Hz, H-3); 0,96 (3H, s, H-23); 1,03 (3H, s, H-24); 0,76 (s); (3H, s, H-25); 0,84 (3H, s, H-26); 0,95 (3H, s, H-27); 0,79 (3H, s, H-28); 1,68 (3H, s, H-30); 4,684/4,679 và 4,564/4,559, (2H, dd, J=5Hz, H-29). <sup>13</sup>C-NMR (125MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ ppm): 38,72 (C-1); 27,46 (C-2); 79,02 (C-3); 38,86 (C-4); 55,31 (C-5); 18,33 (C-6); 34,29 (C-7); 40,84 (C-8); 50,45 (C-9); 37,18 (C-10); 20,94 (C-11); 25,16 (C-12); 38,07 (C-13); 42,84 (C-14); 27,40 (C-15); 35,54 (C-16); 43,0 (C-17); 48,32 (C-18); 47,99 (C-19); 150,96 (C-20); 29,86 (C-21); 40,01 (C-22); 27,99 (C-23); 15,37 (C-24); 16,12 (C-25); 15,98 (C-26); 14,55 (C-27); 18,0 (C-28); 109,32 (C-29); 19,32 (C-30).

### 3β-O-Cinnamoyl-β-amyrin (4)

Chất bột rắn trắng (92 mg), nhiệt độ nóng chảy: 226 – 227 °C, ESI-MS positive (m/z): 409 [M+H-cinnamoyloxi]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ ppm): 4,667/4,651/4,638 (1H, t; J = 8Hz, H-3); 5,199/5,192/5,186 (1H, t; J=3Hz, H-12); 0,837 (3H, s, H-23); 0,996 (3H, s, H-24); 0,984 (3H, s, H-25); 0,952 (3H, s, H-26); 1,148 (3H, s, H-27); 0,925 (3H, s, H-28); 0,880 (3H, s, H-29); 0,875 (3H, s, H-30). 6,462/6,430 (1H, d, J = 16Hz, H-2') 7,683/7,651, (1H, d, J = 16Hz, H-3'); 7,527

và 7,542 (2H, m, H-2'a và H-6'a); 7,387 (2H, m, H-3'a và H-5'a); 7,378 (1H, m, H-4'a).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  ppm): 38,31 (C-1); 23,71 (C-2); 81,03 (C-3); 37,99 (C-4); 55,32 (C-5); 18,30 (C-6); 32,62 (C-7); 39,85 (C-8); 47,59 (C-9); 36,90 (C-10); 23,57 (C-11); 121,67 (C-12); 145,23 (C-13); 41,75 (C-14); 26,16 (C-15); 26,95 (C-16); 32,51 (C-17); 47,26 (C-18); 46,81 (C-19); 31,10 (C-20); 34,76 (C-21); 37,16 (C-22); 28,41 (C-23); 16,84 (C-24); 15,59 (C-25); 16,88 (C-26); 25,98 (C-27); 28,12 (C-28); 33,35 (C-29); 23,8 (C-30); 166,83 (C-1'); 118,89 (C-2'); 144,29 (C-3'); 134,59 (C-1'a); 128,05 (C-2'a và C-6'a); 128,85 (C-3'a và C-5'a); 130,13 (C-4'a).

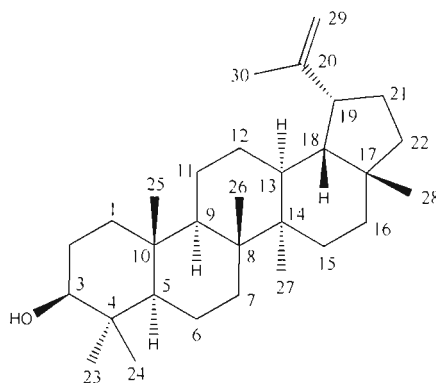
### KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Từ các phân đoạn dịch chiết n-hexan và etylaxetat của bột khô thân, lá cây Dây thìa canh – *Gymnema sylvestre* (2,0 kg), bằng các phương pháp ngâm chiết, phân lập các chất trên sắc ký cột với chất nhồi Silica gel và các hệ dung môi thích hợp chúng tôi đã thu được 4 chất sạch. Trong đó, các chất stigmasterol (**1**), lupeol (**3**) và  $3\beta\text{-O-cinnamoyl-}\beta\text{-amyrin}$  (**4**) được phân lập từ dịch n-hexan, còn chất  $3\beta\text{-O-stigmasterol-glucopyranosid}$  (**2**) từ dịch etyl axetat của thân lá cây Dây thìa canh. Dựa vào các số liệu phổ của chất **1** và **2** so sánh với các số liệu phổ của stigmasterol và  $3\beta\text{-O-stigmasterol-glucopyranosid}$  trong các tài liệu đã công bố chúng được xác định là các phytosterol stigmasterol và  $3\beta\text{-O-stigmasterol-glucopyranosid}$  tương ứng.

Hợp chất **3** trong phổ IR của nó cho biết một số dao động liên kết ở các tần số ( $\text{v cm}^{-1}$ ) đặc trưng như: 3453 (OH), 2829 và 2937 (CH), 1613 (C=C). Phổ LC/MS của **3** cho biết pic phân tử mất nước với ion  $[\text{M-H}_2\text{O}+\text{H}] = 409$  ứng với công thức  $\text{C}_{30}\text{H}_{49}$ . Do vậy, hợp chất **3** có công thức phân tử là  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ . Phân tích các phổ  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-DEPT}$  và HSQC của **3** cho biết một số tín hiệu đặc thù với 7 nhóm methyl ( $\text{CH}_3$ ) ở các độ dịch chuyển hóa học 0,96 (3H, s, H-23); 1,03 (3H, s, H-24); 0,76 (s); (3H, s, H-25); 0,84 (3H, s, H-26); 0,95 (3H, s, H-27); 0,79 (3H, s, H-28); 1,68

(3H, s, H-30); một nhóm metylen ( $\text{CH}_2$ ) liên kết ngoài ở  $\delta_{\text{H}}$  4,684/4,679 và 4,564/4,559. (2H, dd,  $\text{J}=5\text{Hz}$ , H-29).

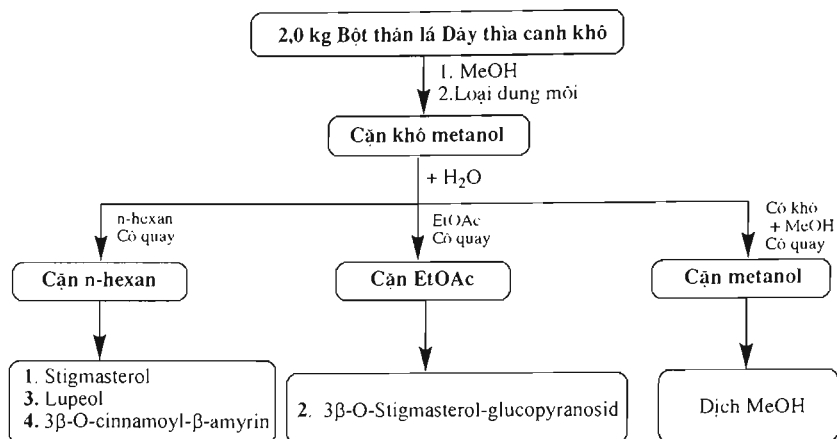
Phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  và DEPT của **3** còn cho biết có tổng số 30 C trong phân tử gồm: 7 nhóm  $\text{CH}_3$  ở các  $\delta_{\text{C}}$  27,99 (C-23); 15,37 (C-24); 16,12 (C-25); 15,98 (C-26); 14,55 (C-27); 18,0 (C-28); 109,32 (C-29); 19,32 (C-30).; 11 nhóm  $\text{CH}_2$  ở các  $\delta_{\text{C}}$  38,72 (C-1); 27,46 (C-2); 18,33 (C-6); 34,29 (C-7); 20,94 (C-11); 25,16 (C-12); 27,40 (C-15); 35,54 (C-16); 29,86 (C-21); 40,01 (C-22) và 109,32 (C-29); 6 nhóm CH ở các  $\delta_{\text{C}}$  79,02 (C-3); 55,31 (C-5); 50,45 (C-9); 38,07 (C-13); 48,32 (C-18) và 47,99 (C-19); và 6 C bậc 4 ở các  $\delta_{\text{C}}$  38,86 (C-4); 40,84 (C-8); 37,18 (C-10); 42,84 (C-14); 43,0 (C-17); và 150,96 (C-20). Các số liệu phổ NMR và các tương tác xa của hợp chất **3** được thống kê trong bảng 1. Qua phân tích các số liệu phổ của **3** so sánh với số liệu phổ của lupeol trong tài liệu [9] cho phép khẳng định hợp chất **3** thu được từ dịch n-hexan của thực vật *Gymnema sylvestre* chính là lupeol với công thức hóa học như sau:



Lupeol

Phổ IR của **4** cho biết một số dao động liên kết ở các tần số ( $\text{v cm}^{-1}$ ) đặc trưng như: 2829 và 2937 (CH), 1734 (C=O), 1613 (C=C), 1082-1247 (C-O-C). Phổ HR/MS cho các pic ion  $[\text{M-Cinnamoyloxi}]^+ = 409$ , 37556 và pic ion  $[\text{M} - \beta\text{-amyrin} + \text{H}]^+ = 131$ , khẳng định phân tử **4** gồm 2 phần hợp thành là axit cinnamic và  $\beta\text{-amyrin}$  thông qua liên kết este.

Sơ đồ 1. Phương pháp ngâm chiết và phân lập các chất từ cây Dây thìa canh.



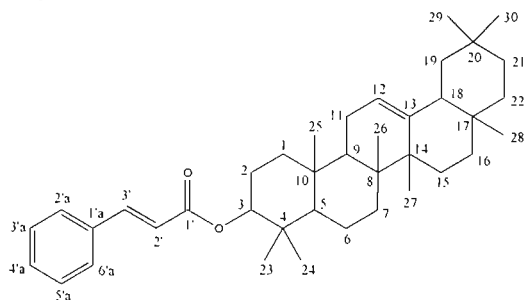
**Bảng 1.** Số liệu phổ NMR và các tương tác xa của **3** 500MHz (<sup>1</sup>H-NMR), 125MHz (<sup>13</sup>C-NMR); Nội chuẩn TMS, dung môi CDCl<sub>3</sub>

| TT | H (δ ppm)                              |  | C (δ ppm) |       | H → C (HMBC) | CH <sub>n</sub> (DEPT) |
|----|--|--|-----------|-------|--------------|------------------------|
|    | 3                                      |  | Lupeol*   |       |              |                        |
| 1  | 0.91                                   |  | 38.72     | 38.7  | 2: 10        | CH <sub>2</sub>        |
| 2  |  |  | 27.46     | 27.4  | 1: 3         | CH <sub>2</sub>        |
| 3  | dd. 3.199/3.189 và 3.176/3.166; J=10Hz |  | 79.02     | 78.9  | 2: 4         | CH                     |
| 4  | -                                      |  | 38.86     | 38.8  | -            | C                      |
| 5  | 0.69/0.67                              |  | 55.31     | 55.3  | 4: 6; 10     | CH                     |
| 6  | 1.4/1.5                                |  | 18.33     | 18.3  | 5: 7         | CH <sub>2</sub>        |
| 7  | 1.39                                   |  | 34.29     | 34.2  | 6: 8         | CH <sub>2</sub>        |
| 8  | -                                      |  | 40.84     | 40.8  | -            | C                      |
| 9  | 1.29                                   |  | 50.45     | 50.4  | 8: 10: 11    | CH                     |
| 10 | -                                      |  | 37.18     | 37.1  | -            | C                      |
| 11 | 1.23/1.43                              |  | 20.94     | 20.9  | 9: 12        | CH <sub>2</sub>        |
| 12 | 1.09/1.68                              |  | 25.16     | 25.1  | 11: 13       | CH <sub>2</sub>        |
| 13 | 1.65                                   |  | 38.07     | 38.0  | 12: 14: 18   | CH                     |
| 14 | -                                      |  | 42.84     | 42.8  | -            | C                      |
| 15 | 1.58/1.7                               |  | 27.40     | 27.4  | 14: 16       | CH <sub>2</sub>        |
| 16 | 1.38/1.48                              |  | 35.54     | 35.5  | 15: 17       | CH <sub>2</sub>        |
| 17 | -                                      |  | 43.0      | 43.0  | -            | C                      |
| 18 | 1.37                                   |  | 48.32     | 48.2  | 13: 17: 19   | CH                     |
| 19 | 2.38                                   |  | 47.99     | 47.9  | 18: 20: 21   | CH                     |
| 20 | -                                      |  | 150.96    | 150.9 | -            | C                      |
| 21 | 1.3/1.9                                |  | 29.86     | 29.8  | 19: 22       | CH <sub>2</sub>        |
| 22 | 1.2/1.4                                |  | 40.01     | 40.0  | 21: 23       | CH <sub>2</sub>        |
| 23 | 0.96 (s)                               |  | 27.99     | 28.0  | 4            | CH <sub>3</sub>        |
| 24 | 1.03 (s)                               |  | 15.37     | 15.4  | 4            | CH <sub>3</sub>        |
| 25 | 0.76 (s)                               |  | 16.12     | 16.1  | 10           | CH <sub>3</sub>        |
| 26 | 0.84 (s)                               |  | 15.98     | 15.9  | 8            | CH <sub>3</sub>        |
| 27 | 0.95 (s)                               |  | 14.55     | 14.5  | 14           | CH <sub>3</sub>        |
| 28 | 0.79 (s)                               |  | 18.0      | 18.0  | 17           | CH <sub>3</sub>        |
| 29 | dd. 4.684/4.679 và 4.564/4.559; J=5Hz  |  | 109.32    | 109.3 | 20: 30       | CH <sub>2</sub>        |
| 30 | 1.68 (s)                               |  | 19.32     | 19.3  | 20: 29       | CH <sub>3</sub>        |

\* Tài liệu tham khảo [9]

Kết hợp với kết phân tích các phổ 1D và 2D-NMR của **4** có thể khẳng định công thức phân tử của **4** là: C<sub>39</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>. Từ các phổ 1H-NMR, 13C-DEPT và HSQC của **4** cho biết trong phân tử có 8 tín hiệu proton thuộc các liên kết đôi ở các độ dịch chuyển hóa học δ<sub>H/C</sub>: 5,2/121,67 (H-12); 6,46/118,89 (H-2'); 7,68/144,29 (H-3'); 7,53/128,05 (H-2'a và H-6'a); 7,39/128,85 (H-3'a và H-5'a); 7,36/130,13 (H-4'a); 8 loại proton thuộc nhóm methyl (CH<sub>3</sub>) ở các δ<sub>H/C</sub>: 0,837/28,41 (H-23); 0,996/16,84 (H-24); 0,984/15,59 (H-25); 0,952/16,88 (H-26); 1,148/25,98 (H-27); 0,925/28,12 (H-28); 0,880/33,35 (H-29); 0,875/23,8 (H-30); Phổ <sup>13</sup>C-NMR và DEPT của **4** cho biết thêm trong phân tử có 39 C, trong đó 9 C bậc 4 ở các δ<sub>C</sub>: 37,99 (C-4); 39,85 (C-8); 36,90 (C-10); 145,23 (C-13); 41,75 (C-14); 32,51 (C-17); 31,10 (C-20); 166,83 (C-1') và 134,59 (C-1'a); 12 C bậc 3 (CH) ở các δ<sub>C</sub>: 81,03 (C-3); 55,32 (C-5); 47,59 (C-9); 121,67 (C-12); 47,26 (C-18); 118,89 (C-1'); 144,29 (C-3'); 128,05<sup>#</sup> (C-2'a và C-6'a); 128,85<sup>#</sup> (C-3'a và C-5'a) và 130,13 (C-4'a); 10 C bậc 2 (CH<sub>2</sub>) ở các δ<sub>C</sub>: 38,31 (C-1); 23,71 (C-2); 18,30 (C-6); 32,62 (C-7);

23,57 (C-11); 26,16 (C-15); 26,95 (C-16); 46,81 (C-19); 34,76 (C-21) và 37,16 (C-22); 8 C bậc 1 (CH<sub>3</sub>) ở các δ<sub>C</sub>: 28,41 (C-23); 16,84 (C-24); 15,59 (C-25); 16,88 (C-26); 25,98 (C-27); 28,12 (C-28); 33,35 (C-29) và 23,8 (C-29). Qua các phân tích số liệu phổ 1D-, 2D-NMR của **4**, các số liệu phổ cùng các mối tương tác xa trong phân tử được tổng kết trong bảng 2. Phân tích phổ 2D NMR (HSQC và HMBC) cùng với các phổ <sup>1</sup>H-NMR của **4** và so sánh với các số liệu phổ của 3β-O-cinnamoyl-β-amyrin trong tài liệu [9] có thể khẳng định **4** chính là 3β-O-cinnamoyl-β-amyrin với cấu trúc hóa học như sau.



3β-O-cinnamoyl-β-amyrin (**4**)

**Bảng 2.** Số liệu phổ NMR và các tương tác xa của **4**  
500MHz (<sup>1</sup>H-NMR), 125MHz (<sup>13</sup>C-NMR); Nội chuẩn TMS, dung môi CDCl<sub>3</sub>

| TT | H (δ ppm)                       |  | C (δ ppm) |                       | H → C (HMBC)     | CH <sub>n</sub> (DEPT) |
|----|---------------------------------|--|-----------|-----------------------|------------------|------------------------|
|    | <b>4</b>                        |  | <b>4</b>  | β-amyrin <sup>#</sup> |                  |                        |
| 1  | 1.1/1.68                        |  | 38.31     | 38,7                  | 2                | CH <sub>2</sub>        |
| 2  | 1.73/1.90                       |  | 23.71     | 27,3                  | 1/ 3             | CH <sub>2</sub>        |
| 3  | t: J = 8Hz<br>4.667/4.651/4.638 |  | 81.03     | 79,0                  | 1' /2/ 4/ 24     | CH                     |
| 4  | -                               |  | 37.99     | 38,8                  | -                | C                      |
| 5  | 0.916                           |  | 55.32     | 55,3                  | 4/ 6/ 10         | CH                     |
| 6  | 1.58/1.45                       |  | 18.30     | 18,5                  | 7                | CH <sub>2</sub>        |
| 7  | 1.36/1.55                       |  | 32.62     | 32,8                  | 8                | CH <sub>2</sub>        |
| 8  | -                               |  | 39.85     | 38,8                  | -                | C                      |
| 9  | 1.61                            |  | 47.59     | 47,7                  | 8/ 10/ 11/ 25/26 | CH                     |
| 10 | -                               |  | 36.90     | 37,6                  | -                | C                      |
| 11 | 0.9/1,7                         |  | 23.57     | 23,6                  | 9/ 13            | CH <sub>2</sub>        |
| 12 | t: J = 3Hz 5.199/5.192/5.186    |  | 121.67    | 121,8                 | 14               | CH                     |
| 13 | -                               |  | 145.23    | 145,1                 | -                | C                      |
| 14 | -                               |  | 41.75     | 41,8                  | -                | C                      |
| 15 | 1.0/1.76                        |  | 26.16     | 26,2                  | 16               | CH <sub>2</sub>        |
| 16 | 0.8/2.0                         |  | 26.95     | 27,0                  | 15/ 17           | CH <sub>2</sub>        |
| 17 | -                               |  | 32.51     | 32,5                  | -                | C                      |
| 18 | 1.96                            |  | 47.26     | 47,4                  | 13/ 12/ 19       | CH                     |
| 19 | 1.68/1.04                       |  | 46.81     | 46,9                  | 18/ 20           | CH <sub>2</sub>        |
| 20 | -                               |  | 31.10     | 31,1                  | -                | C                      |

| TT      | H ( $\delta$ ppm)      |        | C ( $\delta$ ppm) |                              | H $\rightarrow$ C (HMBC) | CH <sub>n</sub> (DEPT) |
|---------|------------------------|--------|-------------------|------------------------------|--------------------------|------------------------|
|         | 4                      | 4      | 4                 | $\beta$ -amyrin <sup>#</sup> |                          |                        |
| 21      | 1.1/1.35               | 34.76  | 34,8              |                              | 20/ 22                   | CH <sub>2</sub>        |
| 22      | 1.24/1.45              | 37.16  | 37,2              |                              | 17/ 21                   | CH <sub>2</sub>        |
| 23      | 0.837                  | 28.41  | 28,2              |                              | 4/ 24                    | CH <sub>3</sub>        |
| 24      | 0.996                  | 16.84  | 15,5              |                              | 3 / 4/ 5                 | CH <sub>3</sub>        |
| 25      | 0.984                  | 15.59  | 15,6              |                              | 10                       | CH <sub>3</sub>        |
| 26      | 0.952                  | 16.88  | 16,9              |                              | 8                        | CH <sub>3</sub>        |
| 27      | 1.148                  | 25.98  | 26,0              |                              | 14                       | CH <sub>3</sub>        |
| 28      | 0.925                  | 28.12  | 28,4              |                              | 17                       | CH <sub>3</sub>        |
| 29      | 0.880                  | 33.35  | 33,3              |                              | 20                       | CH <sub>3</sub>        |
| 30      | 0.875                  | 23.8   | 23,7              |                              | 20                       | CH <sub>3</sub>        |
| 1'      | -                      | 166.83 | -                 |                              | -                        | C                      |
| 2'      | d: 6.462/6.430; J=16Hz | 118.89 | -                 |                              | 1'a/ 1'                  | CH                     |
| 3'      | d: 7.683/7.651; J=16Hz | 144.29 | -                 |                              | 1' / 2' / 2'a/ 6'a       | CH                     |
| 1'a     | -                      | 134.59 | -                 |                              | -                        | C                      |
| 2'a/6'a | m: 7.527/              | 128.05 | -                 |                              | 4'a/3'                   | CH                     |
| 3'a/5'a | m: 7.387               | 128.85 | -                 |                              | 1'a                      | CH                     |
| 4'a     | m: 7.378               | 130.13 | -                 |                              | 2'a/ 6'a                 | CH                     |

<sup>#</sup> Tài liệu tham khảo [8]

## KẾT LUẬN

Bằng các phương pháp sắc ký cột với chất hấp phụ là silicagel pha thường, hai triterpenoid lupeol và 3 $\beta$ -O-cinnamoyl- $\beta$ -amyrin bên cạnh các phytosterol stigmasterol và 3 $\beta$ -O-stigmasterol-gluopyranosid đã được phân lập từ cặn chiết metanol của thân lá cây Dây thìa canh (*Gymnema sylvestre*). Cấu trúc hóa học của các hợp chất được xác định bằng các phương pháp phổ hiện đại như: phổ khối lượng ESI-MS, phổ cộng hưởng từ hạt nhân một chiều (1D-NMR: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR, các phổ DEPT 90, DEPT 135) và hai chiều (2D-NMR: HSQC và HMBC). Đây là lần đầu tiên hợp chất 3 $\beta$ -O-cinnamoyl- $\beta$ -amyrin được phân lập từ loài *Gymnema sylvestre*

**Lời cảm ơn:** Các kết quả nghiên cứu này được thực hiện hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí từ Đề tài Nghiên cứu Khoa học trọng điểm cấp Bộ, mã số B2010-17-275TD.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Võ Văn Chi (1997), *Từ điển cây thuốc Việt Nam*, Nxb Y học, tr.396  
 [2]. *Danh mục các loài thực vật Việt Nam* tập II, tr.65

[3]. Chapman & Hall/CRC. DNP on CD – ROM, 1982-2009, Version 18.1.

[4]. Trần Văn Ôn “DIABETNA – Dây thìa canh: thuốc quý cho bệnh nhân tiểu đường”. Tạp chí Dược học, No391, (2008)

[5]. Sugihara, Y; Nojima, H; Matsuda, H; Murakami, T; Yoshikawa, M; Kimura, I "Antihyperglycemic effects of gymnemic acid IV, a compound derived from *Gymnema sylvestre* leaves in streptozotocin-diabetic mice". *Journal of Asian natural products research*, Vol. 2 (4): p.321–327 (2000).

[6]. Wang, LF; Luo, H; Miyoshi, M; Imoto, T; Hiji, Y; Sasaki, T. "Inhibitory effect of gymnemic acid on intestinal absorption of oleic acid in rats". *Canadian journal of physiology and pharmacology*, vol. 76 (10-11): 1017–1023. (1998)

[7]. Wencai Ye, Qing-Wen Zhang, Xin Liu, Chun-Tao Che, Shou-Xun Zhao. "Oleanane saponins from *Gymnema sylvestre*". *Phytochemistry*, 53, p. 893-899. 2000

[8]. Mario G de C.; Javier R. V.; Lucinene F de O.; Flavio B. B.; Triterpenos isolados de *Eschweilera longipes* Miers (Lecythidaceae). *Quimica nova*, vol. 21(6). p.740-743, 1998.

[9]. Reynolds, W. F., McLean, S., Poplawski, J., Enriquez, R. G., Escobar, L. L. *Tetrahedron*, vol. 42, p.3419, (1986)

SUMMARY  
NEW RESULTS ON THE CHEMICAL COMPOSITION  
OF *GYMNEMA SYLVESTRE*

Nguyễn Quyết Tiến<sup>1\*</sup>, Phạm Thị Hồng Minh<sup>1</sup>, Nguyễn Quang An<sup>1</sup>,  
Trương Thị Thanh Nga<sup>1</sup>, Nguyễn Ngọc Tuấn<sup>1</sup>, Vũ Đình Doanh<sup>2</sup>, Phạm Hữu Dien<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry, VAST; <sup>2</sup>Thainguyen University of Education;

<sup>3</sup>Hanoi University of Education

Chromatographic separation led to the isolation of two triterpenoids lupeol (3) and 3 $\beta$ -O-cinnamoyl- $\beta$ -amyirin (4) with together two phytosterols stigmasterol (1) and stigmasterol-3-O-glucopyranoside (2), from the branches, leaves of *Gymnema sylvestre*. Their structures were elucidated by ESI-MS and NMR experiments. This is the first report of these triterpenoids from *Gymnema sylvestre*.

**Keywords:** *Gymnema sylvestre*, phytosterols and triterpenoids