

GÓP PHẦN NGHIÊN CỨU CÁC HỢP CHẤT PHẦN CỤC TRONG CÂY CHÈO LÁ PHONG (*ENGELHARDTIA SPICATA* LESCH. ex BLUME, JUGLANDACEAE)

Phan Minh Giang¹, Nguyễn Thị Quỳnh Hoa, Phan Tổng Sơn

Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Đến Tòa soạn 9-3-2012

Abstract

3,5,7-Trihydroxychromone (1), aromadendrin (2), curcuyphin (3), and astilbin (4) were isolated from the leaves of (*Engelhardtia spicata* Lesch. ex Blume, Juglandaceae). Their structures were determined on the basis of spectroscopic methods.

Keywords: *Engelhardtia spicata*, Juglandaceae, chromone, flavanonol.

1. MỞ ĐẦU

Chèo lá phong (*Engelhardtia spicata* Lesch. ex Blume) thuộc họ Hồ đào (Juglandaceae) là cây gỗ lớn cao 10-20 m, mọc ở rừng thứ sinh và rừng thông ở độ cao 1.000-2.000 m. Về công dụng, ở Việt Nam người ta dùng vỏ cây này để nhuộm cá [1]. Loài cây này của Việt Nam còn chưa được nghiên cứu về thành phần hóa học. Một số ít nghiên cứu về các loài *Engelhardtia* khác cho thấy vai trò của các hợp chất flavonoid và triterpenoid trong tác dụng chữa bệnh theo y học truyền thống của các loài cây này như các flavonoid astilbin và taxifolin từ cây *Engelhardtia chrysolylis* Hance [2-4]. Một nghiên cứu khác đã phân lập được 2 axit triterpenic, axit betulinic và axit ursolic từ cây *Engelhardtia serrata* Bl. theo định hướng gây độc tế bào và gây giáng hóa (apoptosis) trên dòng tế bào K562 [5]. Do các chất chống oxy hóa có thể được sử dụng trong y học dự phòng ung thư nghiên cứu này tập trung vào phát hiện các hợp chất phenolic trong các phần chiết phần cực của cây Chèo lá phong.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Phương pháp và Thiết bị

Phổ ESI-MS được ghi trên thiết bị LC-MS-Orbitrap-XL (Thermo Scientific). Phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton ($^1\text{H-NMR}$, 500 MHz) và cacbon 13 ($^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz) được ghi trên thiết bị Bruker Avance 500 với tetrametylsilan (TMS) là chất chuẩn nội zero ($\delta = 0$) cho $^1\text{H-NMR}$ và tín hiệu

của dung môi cho $^{13}\text{C-NMR}$. Tính bội của các tín hiệu cacbon 13 được xác định bằng các kỹ thuật phổ DEPT. Sắc ký lớp mỏng được thực hiện trên bản mỏng trắng sẵn DC-Alufolien 60 F₂₅₄ (Merck, Darmstadt, CHLB Đức) với lớp silica gel dày 0,2 mm trên nền nhôm. Phát hiện vết chất bằng các thuốc thử vanilin/ H_2SO_4 đặc 1%, FeCl_3 5% và đèn tử ngoại ở bước sóng λ 254 nm. Sắc ký cột thường (CC), sắc ký cột nhanh (FC) và sắc ký cột tinh chế (Mini-C) được thực hiện trên chất hấp phụ silica gel (Merck, Darmstadt, CHLB Đức) với các cỡ hạt 63 - 200, 63-100 và 40-63 μm . Diaion HP-20 (Mitsubishi Chemicals, Nhật Bản) được sử dụng để phân tách pha đảo phần chiết nước.

2.2. Nguyên liệu thực vật

Nguyên liệu thực vật là lá cây Chèo lá phong (*Engelhardtia spicata* Lesch. ex Blume, Juglandaceae) đã được thu thập vào tháng 11 năm 2007 tại Tân Sơn, Phú Thọ. Mẫu thực vật (số 2111) đã được nhà thực vật học, TS. Trần Ngọc Ninh, Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam thu thập và giám định.

2.3. Chiết và Phân lập các hợp chất 1-4

Lá cây Chèo lá phong tươi được rửa sạch, phơi se trong bóng râm và sấy ở 45-50°C trong 2 ngày. Nguyên liệu thực vật được xay thành bột mịn (3 kg) và ngâm chiết trong metanol khan ở nhiệt độ phòng 3 lần, mỗi lần trong 3 ngày. Sau khi lọc bỏ phần bã các dịch chiết metanol được gộp lại và cất loại kiệt

dung môi dưới áp suất giảm ở 50°C. Phần chiết metanol toàn phần được hòa với nước cất và chiết phân bố lần lượt với các dung môi hữu cơ có độ phân cực tăng dần *n*-hexan, diclometan và etyl axetat. Các dịch chiết được làm khan bằng Na₂SO₄ và cất loại kiệt dung môi dưới áp suất giảm, cho các phần chiết được điều chế từ lá cây Chẹo lá phong gồm các phần chiết *n*-hexan, diclometan và etyl axetat. Dịch nước còn lại được cô kiệt dưới áp suất giảm cho phần chiết nước.

Phần chiết etyl axetat (15 g) được phân tách bằng CC (silica gel; *n*-hexan-etyl axetat-axit fomic 20:19:1 và 10:19:1,5) cho 2 cụm nhóm phân đoạn chính từ 1-5 (rửa giải với *n*-hexan-etyl axetat-axit fomic 20:19:1) và từ 6-9 (*n*-hexan-etyl axetat-axit fomic 10:19:1,5). Nhóm phân đoạn 9 (52 mg) được phân tách Mini-C (silica gel; CH₂Cl₂-CH₃OH 11:1, 10:1 và 9:1 cho các chất 3 (4 mg) và 4 (3,2 mg).

Phần chiết nước (20 g) được hòa tan trong MeOH, lọc hệt chân không bằng phễu lọc Büchner và đưa trực tiếp lên cột chất hấp phụ polyme Diaion HP-20 (CC; H₂O, MeOH-H₂O 1:4, 2:3, 3:2 và MeOH) cho 4 nhóm phân đoạn. Nhóm phân đoạn 3 (5 g) rửa giải với MeOH-H₂O 3:2 được phân tách CC (silica gel, CH₂Cl₂-CH₃OH 15:1, 9:1, 5:1 và *n*-hexan-EtOAc-axit fomic 10:20:1) cho 5 phần đoạn. Tinh chế phân đoạn 1 (73 mg) bằng Mini-C (silica gel; CH₂Cl₂-CH₃OH 40:1, 20:1 và 12:1) cho các chất 1 (2 mg) và 2 (5,3 mg). Tinh chế phân đoạn 2 (0,6 g) bằng FC (silica gel; CH₂Cl₂-CH₃OH 12:1, 10:1 và 9:1) cho chất 3 (4,8 mg). Tinh chế phân đoạn 4 (0,3 g) bằng FC (silica gel; CH₂Cl₂-CH₃OH 12:1, 11:1 và 10:1) cho chất 4 (3,8 mg).

3,5,7-Trihydroxychromon (1): Bột vô định hình màu trắng, phát quang từ ngoại màu trắng, hiện màu nâu với thuốc thử FeCl₃ 5%. ¹H-NMR (CD₃OD): δ 6,19 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-8), 6,3 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-6), 7,89 (1H, s, H-2). ¹³C-NMR/DEPT (CD₃OD): δ 94,6 (d, C-8), 99,5 (d, C-6), 106,5 (s, C-10), 141,4 (d, C-2), 141,7 (s, C-3), 159,5 (s, C-9), 163,1 (s, C-5), 165,7 (s, C-7), 178,4 (s, C-4).

Aromadendrin (2): Bột vô định hình màu trắng, phát quang từ ngoại màu trắng, hiện màu nâu với thuốc thử FeCl₃ 5%. ESI-MS: *m/z* 287,03 [M-H]⁻, 289,10 [M+H]⁺, 311,18 [M+Na]⁺. ¹H-NMR (CD₃OD): δ 4,56 (1H, d, *J* = 12 Hz, H-3), 4,99 (1H, d, *J* = 12 Hz, H-2), 5,9 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-6), 5,94 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-8), 6,85 (2H, d, *J* = 8,5 Hz, H-2', H-6'), 7,37 (2H, d, *J* = 8,5 Hz, H-3', H-5'). ¹³C-NMR/DEPT (CD₃OD): δ 73,6 (d, C-3), 84,9 (d, C-2), 96,3 (d, C-8), 97,3 (d, C-6), 101,9 (s, C-10), 116,1 (d, C-2', C-6'), 129,3 (s, C-1'), 130,4 (d, C-3', C-5'), 159,2 (s, C-4'), 164,6 (s, C-9), 165,3 (s, C-5), 168,7 (s, C-7), 198,5 (s, C-4).

Eucryphin (3): Bột vô định hình màu trắng, phát quang từ ngoại màu trắng, hiện màu nâu với thuốc thử FeCl₃ 5%. ESI-MS: *m/z* 339,05 [M-H]⁻, 341,85 [M+H]⁺, 363,16 [M+Na]⁺. ¹H-NMR (CD₃OD): δ 1,3 (1H, d, *J* = 6 Hz, CH₃-6'), 3,48 (1H, t, *J* = 9,5 Hz, H-4'), 3,78 (1H, m, H-5'), 3,85 (1H, dd, *J* = 9,5 Hz, 3 Hz, H-3'), 4,15 (1H, dd, *J* = 3 Hz, 1,5 Hz, H-2'), 5,34 (1H, dd, *J* = 1,5 Hz, H-1'), 6,23 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-8), 6,35 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-6), 8,13 (1H, s, H-2). ¹³C-NMR/DEPT (CD₃OD): δ 17,9 (q, C-6'), 71,2 (d, C-5'), 71,6 (d, C-2'), 71,9 (d, C-3'), 73,5 (d, C-4'), 94,9 (d, C-8), 100 (d, C-6), 102,1 (d, C-1'), 106,5 (s, C-10), 140,4 (s, C-3), 147,9 (d, C-2), 159,3 (s, C-9), 163,5 (s, C-5), 166,2 (s, C-7), 178,7 (s, C-4).

Astilbin (4): Tinh thể hình kim màu vàng, đ.n.c. 179-180°C, phát quang từ ngoại màu vàng, hiện màu nâu với thuốc thử FeCl₃ 5%. ESI-MS: *m/z* 449,09 [M-H]⁻, 451,74 [M+H]⁺, 473,85 [M+Na]⁺. ¹H-NMR (CD₃OD): δ 1,21 (1H, d, *J* = 6 Hz, CH₃-6''), 3,32 (1H, m, H-4''), 3,56 (1H, dd, *J* = 3 Hz, 1,5 Hz, H-2''), 3,68 (1H, dd, *J* = 10 Hz, 3 Hz, H-3''), 4,06 (1H, d, *J* = 1,5 Hz, H-1''), 4,27 (1H, dd, *J* = 10 Hz, 6 Hz, H-5''), 4,6 (1H, d, *J* = 10,5 Hz, H-3), 5,09 (1H, d, *J* = 10,5 Hz, H-2), 5,92 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-6), 5,94 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-8), 6,82 (1H, d, *J* = 8 Hz, H-5'), 6,86 (1H, dd, *J* = 8 Hz, H-6'), 6,97 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-2'). ¹³C-NMR/DEPT (CD₃OD): δ 17,9 (q, C-6''), 70,5 (d, C-5''), 71,8 (d, C-2''), 72,2 (d, C-3''), 73,8 (d, C-4''), 78,6 (d, C-3), 83,9 (d, C-2), 96,3 (d, C-8), 97,4 (d, C-6), 102,2 (s, C-1''), 102,5 (s, C-10), 115,5 (d, C-2'), 116,3 (d, C-6'), 120,5 (d, C-5'), 129,1 (s, C-1'), 146,6 (s, C-3'), 147,4 (s, C-4'), 164,1 (s, C-9), 165,5 (s, C-5), 168,6 (s, C-7), 195,9 (s, C-4).

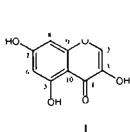
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các hợp chất it phân cực trong phần chiết metanol từ lá cây Chẹo lá phong được phân bố vào các pha *n*-hexan và CH₂Cl₂ bằng cách chiết hai pha lỏng lần lượt giữa H₂O và các dung môi hữu cơ. Các hợp chất phân cực hơn được phân bố trong các phần chiết etyl axetat và nước. Các phần chiết etyl axetat và nước được phân tách bằng sắc kí cột gradient cho 3,5,7-trihydroxychromon (1), aromadendrin (2), eucryphin (3) và astilbin (4).

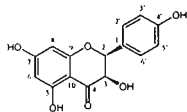
Hợp chất 1 đã được phân lập dưới dạng bột vô định hình màu trắng. Trên phổ ¹³C-NMR sáu tín hiệu cộng hưởng từ cacbon 13 của 1 ở δ_c 94,6 (d, C-8), 99,5 (d, C-6), 106,5 (s, C-10), 159,5 (s, C-9), 163,1 (s, C-5) và 165,7 (s, C-7) phù hợp với một vòng benzen thế hai lần 5,7-dioxy; ba tín hiệu còn lại ở δ_c 141,4 (d, C-2), 141,7 (s, C-3) và 178,4 (s, C-4) là

thuộc phần vòng pyran của một cấu trúc chromon thể ở C-3. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của **1** cho hai proton tương tác *meta* với nhau ở δ_{H} 6,19 (1H, d, $J = 2$ Hz) và 6,3 (1H, d, $J = 2$ Hz) phù hợp với sự thế 5,7-dihydroxy của vòng benzen của khung chromon. Giá trị độ

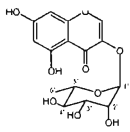
chuyển dịch hóa học của H-2 ở δ_{H} 7,89 phù hợp với sự liên kết của một nhóm hydroxy vào C-3. Trên cơ sở các dữ kiện phổ $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ cấu trúc của **1** đã được xác định là 3,5,7-trihydroxychromon [6].



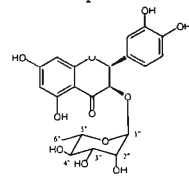
1



2



3



4

Hợp chất **2** đã được phân lập dưới dạng bột vô định hình màu trắng. Phổ ESI-MS của **2** cho các pic ion giả phân tử ở m/z 287,03 ($[\text{M}-\text{H}]^-$), 289,10 ($[\text{M}+\text{H}]^+$) và 311,18 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$), cho phép giả thiết công thức phân tử $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$ của **2**. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của **2** cho các tín hiệu đặc trưng cho H-6 và H-8 của vòng A thế 5,7-dioxy của một chất flavonoid ở δ_{H} 5,9 (1H, d, $J = 2$ Hz) và 5,94 (1H, d, $J = 2$ Hz) và các tín hiệu của vòng B thế 1',4'-dioxy ở δ_{H} 6,85 (2H, d, $J = 8,5$ Hz) và 7,37 (2H, d, $J = 8,5$ Hz). Các tín hiệu cộng hưởng từ proton ở δ_{H} 4,99 (1H, d, $J = 12$ Hz) và 4,56 (1H, d, $J = 12$ Hz) xác định cấu trúc flavanone (δ_{C} 198,5 (s, C-4)) của **2**. Các tín hiệu cộng hưởng từ carbon 13 của hai vòng benzen thế xuất hiện ở δ_{C} 96,3 (d), 97,3 (d), 101,9 (s), 116,1 (d), 129,3 (s), 130,4 (d), 159,2 (s), 164,6 (s), 165,3 (s) và 168,7 (s). Các tín hiệu của vòng C của một flavanone xuất hiện ở δ_{C} 73,6 (d), 84,9 (d) và 198,5 (s). Độ chuyển dịch hóa học của C-4 (δ_{C} 198,5) cho thấy sự liên kết hydro của H-5 với C-4 khẳng định cho cấu trúc này. Trên cơ sở các dữ kiện phổ ESI-MS, $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ cấu trúc của **2** đã được xác định là 3,4',5,7-tetrahydroxyflavanone (aromadendrin) [7].

Hợp chất **3** đã được phân lập dưới dạng bột vô định hình màu trắng. Phổ ESI-MS của **3** cho các pic ion giả phân tử ở m/z 339,05 ($[\text{M}-\text{H}]^-$), 341,85 ($[\text{M}+\text{H}]^+$) và 363,16 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$), phù hợp với giả thiết công thức phân tử $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_9$ của **3**. Trên phổ $^1\text{H-NMR}$ của **3** nhóm đường rhamnosid đã được xác

định bằng các tín hiệu cộng hưởng từ proton của proton anomeric ở δ_{H} 5,34 (1H) và nhóm methyl C-6 ở δ_{H} 1,3 (3H, d, $J = 6$ Hz). Các tín hiệu cộng hưởng từ carbon 13 trên phổ $^{13}\text{C-NMR}$ và DEPT của **3** ở δ_{C} 17,9 (q), 71,2 (d), 71,6 (d), 71,9 (d) và 73,5 (d) cho thấy nhóm rhamnosid có dạng pyranosid. Cấu hình α của nhóm rhamnosyl đã được xác định từ hằng số tương tác $J = 1,5$ Hz của proton anomeric (equatorial). Chín tín hiệu carbon 13 của **3** ở δ_{C} 94,9 (d), 100 (d), 102,1 (d), 106,5 (s), 140,4 (s), 147,9 (d), 159,3 (s), 163,5 (s), 166,2 (s) và 178,7 (s) cho thấy cấu trúc chromon thế ba lần oxy của **3**. Giá trị độ chuyển dịch hóa học ở δ_{H} 8,13 phù hợp với sự liên kết của một nhóm hydroxy vào C-3. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của **3** cho hai proton tương tác *meta* với nhau ở δ_{H} 6,23 (1H, d, $J = 2$ Hz) và 6,35 (1H, d, $J = 2$ Hz) phù hợp với sự thế 5,7-dihydroxy của vòng benzen của khung chromon. Trên cơ sở các dữ kiện phổ ESI-MS, $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ cấu trúc của **3** đã được xác định là 3,5,7-trihydroxychromon 3-O- α -L-rhamnosylated (cucryphin) [8].

Hợp chất **4** đã được phân lập dưới dạng tinh thể hình kim màu vàng. Phổ ESI-MS của **4** cho các pic ion giả phân tử ở m/z 449,09 ($[\text{M}-\text{H}]^-$), 451,74 ($[\text{M}+\text{H}]^+$) và 473,85 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$), phù hợp với giả thiết công thức phân tử $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ của **4**. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ và DEPT của **4** cho các tín hiệu của 21 carbon, bao gồm 7 carbon thế vòng benzen (δ_{C} 102,5, 129,1, 146,6, 147,4, 164,1, 165,5 và 168,6), 12 nhóm methyl (δ_{C} 70,5, 71,8, 72,2, 73,8, 78,6, 83,9, 96,3, 97,4,

115,5, 116,3, 120,5 và 129,1), một nhóm cacbonyl (δ_C 195,9) và một nhóm methyl (δ_C 17,9). Các tín hiệu trong khoảng độ chuyển dịch hóa học từ δ_C 168,6 đến 96,3 thuộc về các cacbon vòng thơm và tín hiệu ở δ_C 195,9 của một nhóm cacbonyl liên hợp của một khung flavonoid. Các tín hiệu δ_C 83,9 (d) và 78,6 (d) cho thấy cấu trúc dihydroflavonol của 4; cấu trúc này được khẳng định bằng các dữ kiện phổ $^1\text{H-NMR}$ với hai tín hiệu doublet đặc trưng cho H-2 và H-3 ở δ_H 5,09 và 4,6 (mỗi tín hiệu có $J = 10,5$ Hz). Hằng số tương tác $J = 10,5$ Hz xác định dạng hình học *trans*-điaxial giữa các proton H-2 và H-3. Các nhóm tín hiệu proton tương tác *meta* ở δ_H 5,92 (1H, d, $J = 2$ Hz) và 5,94 (1H, d, $J = 2$ Hz) của vòng A và ở δ_H 6,82 (1H, d, $J = 8$ Hz), 6,86 (1H, dd, $J = 8$ Hz, 2 Hz) và 6,97 (1H, d, $J = 2$ Hz) của một vòng B thể 1',3',4'-trioxy cho thấy cấu trúc phần flavonoid là taxifolin. Các tín hiệu cacbon oxymetin ở δ_C từ 70,5 đến 73,8 cùng với tín hiệu nhóm methyl ở δ_C 17,9 (δ_H 1,21, d, $J = 6$ Hz, 3H) xác định nhóm rhamnopyranosyl. Cấu hình α của nhóm này đã được xác định từ hằng số tương tác tín hiệu của tín hiệu proton anomeric ở δ_H 4,06 (1H, d, $J = 1,5$ Hz) của nhóm rhamnosyl. Nhóm này được liên kết với C-3 dẫn đến sự chuyển dịch về phía trường thấp của δ_{C-3} và trường cao δ_{C-2} và δ_{C-4} khi được so sánh với các giá trị δ_C tương ứng của aromadendrin. Trên cơ sở các dữ kiện phổ ESI-MS, $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ cấu trúc của 4 đã được xác định là taxifolin 3-O- α -L-rhamnopyranosid (astilbin) [9].

4. KẾT LUẬN

Các nghiên cứu phân tích, phân lập và xác định cấu trúc đã xác định được các hợp chất 3,5,7-trihydroxychromon (1), aromadendrin (2), eucryphin (3) và astilbin (4) là các thành phần phân cực của cây Chẹo lá phong (*Engelhardtia spicata* Lesch. ex Blume, Juglandaceae).

Liên hệ: Phan Minh Giang

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
Đại học Quốc gia Hà Nội
19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam
Email: phanminhgiang@yahoo.com.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Võ Văn Chi. *Từ điển cây thuốc Việt Nam*, Nhà xuất bản Y học, Thành phố Hồ Chí Minh (1997).
2. K. Igarashi, Y. Uchida, N. Murakami, K. Mizutani, H. Masuda. *Effect of astilbin in tea processed from leaves of Engelhardtia chrysolepis on the serum and liver lipid concentrations and on the erythrocyte and liver antioxidative enzyme activities of rats*, *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, **60**, 513-515 (1996).
3. H. Haraguchi, I. Ohmi, A. Fukuda, Y. Tamura, K. Mizutani, O. Tanaka, W. H. Chou. *Inhibition of aldose reductase and sorbitol accumulation by astilbin and taxifolin dihydroflavonols in Engelhardtia chrysolepis*, *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, **61**, 651-654 (1997).
4. H. Haraguchi, Y. Mochida, S. Sakai, H. Masuda, Y. Tamura, K. Mizutani, O. Tanaka, W. H. Chou. *Protection against oxidative damage by dihydroflavonols in Engelhardtia chrysolepis*, *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, **60**, 945-948 (1996).
5. H. Liu, S. Wang, B. Cai, X. Yao. *Anticancer activity of compounds isolated from Engelhardtia serrata stem bark*, *Archives of Physiology and Biochemistry*, **42**, 475-477 (2004).
6. Y. Lin, C. Zhang, M. Zhang. *Chemical constituents in herbs of Polygonum jucundum*, *China Journal of Chinese Materia Medica*, **34**, 1690-1691 (2009).
7. F. de Paula Madeira Moreira, V. Coutinho, A. B. P. Montanher, M. S. B. Caro, I. M. C. Brighente, M. G. Pizzolatti. *Flavonoids and triterpenes from Bacchasis pseudotenuifolia - Bioactivity on Artemia salina*, *Quim. Nova*, **26**, 309-311 (2003).
8. R. Kasai, S. Hirono, W. H. Chou, O. Tanaka, F. H. Chen. *Sweet dihydroflavonol rhamnocide from leaves of Engelhardtia chrysolepis, a Chinese folk medicine*, *Hung-gi, Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 4167-4170 (1988).
9. A. Lúcia Q. A. Galotta, M. Amélia D. Boaventura, L. A. R. S. Lima. *Antioxidant and cytotoxic activities of Euterpe precatoria Mart.*, *Quim. Nova*, **31**, 1427-1430 (2008).