

## THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA THẢO QUẢ TẠI HÀ GIANG

Trần Hữu Giáp<sup>1</sup>, Hà Thị Thoa<sup>1</sup>, Lê Nguyễn Thành<sup>1\*</sup>, Nguyễn Anh Dũng<sup>1</sup>, Giang Lộc Thăng<sup>2</sup>,  
Lương Triệu Vững<sup>3</sup>, Nguyễn Đức Vinh<sup>3</sup>, Nguyễn Thị Minh Hằng<sup>4</sup>, Nguyễn Tiến Đạt<sup>1</sup>,  
Nguyễn Văn Hùng<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Hiệu<sup>1</sup>, Châu Văn Minh<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Viện Hóa Sinh biển, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>2</sup> Trung tâm Giống cây trồng và Gia súc Phó Bảng, Đông Văn, Hà Giang

<sup>3</sup> Sở nông nghiệp và phát triển nông thôn Hà Giang

### Abstract

Cardamom (*Amomum tsaoko* Crevest & Lemaire) is a zingiberaceous plant called 'thảo quả', which is widely distributed in Vietnam and the south of China. Its dried fruit is commonly used as a traditional medicine for malaria, throat infections, abdominal pain, stomach disorders, nausea, vomiting and diarrhea. It is also a well-known food additive that provides a distinct flavor and medicinal effect. It is a commercially important spice in the south-east Asia. In order to make a HPLC fingerprint for the quality evaluation of cardamom in Vietnam, a chemical study of a cardamom sample from Hagiang province was conducted. Seven known compounds tsaokoïn (1), 1 $\beta$ ,2 $\alpha$ -dihydroxy-p-menth-5-ene (2), *E*-nerolidol (3), citral (4), daucosterol (5),  $\beta$ -sistosterol (6) and oleic acid (7) were isolated from the ethyl acetate extract from the fruit of cardamom. The structures of these compounds were elucidated using spectroscopic data and comparison with previously reported literatures. Compound 1 $\beta$ ,2 $\alpha$ -dihydroxy-p-menth-5-ene and oleic acid were firstly isolated from cardamom. Tsaokoïn, that's only isolated from cardamom, can be used as a marker for HPLC fingerprints.

Keywords: *Amomum tsaoko*, Cardamom, tsaokoïn, HPLC fingerprints.

### 1. MỞ ĐẦU

Thảo quả (*Amomum tsaoko* Crevest & Lemaire) là cây thuộc họ gừng phân bố rộng rãi ở Nam Trung quốc, Việt Nam. Quả khô (thảo quả) được sử dụng để điều trị sốt rét, viêm họng, đau bụng, dạ dày, các bệnh đường tiêu hóa [1]. Thảo quả là dược liệu phổ biến với mùi đặc trưng và là gia vị quan trọng ở các nước Đông Nam Á. Thành phần tinh dầu của thảo quả đã được nghiên cứu trên thế giới [2]. Gần đây các nghiên cứu hóa học các hợp chất khác từ thảo quả cũng được báo cáo [3-5]. Tuy nhiên ở Việt Nam chưa thấy có các nghiên cứu về thảo quả. Với mục tiêu xây dựng sắc ký vân tay cho dược liệu thảo quả, qua đó để đánh giá chất lượng các mẫu thảo quả trên thị trường, chúng tôi tiến hành nghiên cứu thành phần hóa học của mẫu thảo quả thu hái từ Hà Giang. Bài học chất đã được phân lập từ dịch chiết ethyl acetat bao gồm tsaokoïn (1), 1 $\beta$ ,2 $\alpha$ -dihydroxy-p-menth-5-ene (2), *E*-nerolidol (3), citral (4), daucosterol (5),  $\beta$ -sistosterol (6) và axit oleic (7). Cấu trúc hóa học của các hợp chất này được xác định bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân, phổ khối và so sánh với các tài liệu tham khảo.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Phương pháp và thiết bị

Điểm nóng chảy được đo trên máy EZ-Melt 3.0. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR được ghi trên máy Bruker Avance 500 MHz với TMS là chất chuẩn nội. Phổ khối lượng (ESI-MS) được đo trên hệ thống sắc ký lỏng ghép khối phổ LC/MS Agilent 1260, sử dụng mode ESI. Sắc ký cột thường được thực hiện trên silica gel (Merck) cỡ hạt 40-63  $\mu$ m hay Sephadex LH-20. Sắc ký lớp mỏng được thực hiện trên bản mỏng trắng sẵn (Merck 60 F254). Phát hiện vết chất bằng đèn tử ngoại bước sóng 254 nm hay thuốc thử Ce-Mo.

#### 2.2. Nguyên liệu thực vật

Quả khô (thảo quả) được ThS. Đào Đình Cường thu hái tại Cao Mã Pờ, Quán Bạ, Hà Giang.

#### 2.3. Chiết và phân lập các hợp chất 1-7

Thảo quả sau khi thu hái được sấy khô và xay nhỏ (3,7 kg) rồi đem ngâm chiết với dung môi

methanol 5 lần ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ, sau khi cô cạn dung môi dưới áp suất giảm thu được 460 g cặn MeOH. Hòa tan cặn chiết MeOH bằng 500 ml nước cất, rồi chiết lần lượt với các dung môi *n*-hexan, etyl axetat để cho các phần chiết *n*-hexan (53,5 g) và etyl axetat (149 g).

Cặn EtOAc của cây Thảo quả được phân tách bằng sắc ký cột trên silica gel, rửa giải gradient với *n*-hexan-etyl axetat từ 0-100%. Các phân đoạn được phân tách được gộp lại và cất loại dung môi dưới áp suất giảm để thu được 10 phân đoạn F1-F10. Phân đoạn F7 (12 g) được phân tách bằng sắc ký cột trên silica gel với hệ dung môi *n*-hexan-axeton 100:1, 50:1, 19:1 để thu được 3 phân đoạn F7.1 đến F7.3. Phân đoạn F7.1 được phân tách bằng sắc ký cột trên silica gel với hệ dung môi *n*-hexan-dicloetan 50:1, 19:1, 9:1 để thu được hợp chất 1 (300 mg). Phân đoạn F7.3 được phân tách bằng sắc ký cột trên silica gel với hệ dung môi *n*-hexan-dicloetan 50:1, 19:1, 9:1 để thu được hợp chất 2 (24 mg). Phân đoạn F3 (13 g) được phân tách bằng sắc ký cột trên silica gel, rửa giải gradient với *n*-hexan-axeton 100:1, 50:1, 19:1 thu được 4 phân đoạn F3.1 đến F3.4. Phân đoạn F3.1 được phân tách bằng sắc ký cột trên silica gel với hệ dung môi *n*-hexan-dicloetan 100:1, 50:1, 19:1 thu được hợp chất 3 (6 mg). Phân đoạn F3.4 được phân tách bằng sắc ký cột trên silica gel với hệ dung môi *n*-hexan-dicloetan 100:1, 50:1 thu được hợp chất 4 (7 mg). Phân đoạn F9 (15 g) được phân tách trên cột Sephadex, rửa giải với MeOH-dicloetan 9/1 để thu được 3 phân đoạn F9.1 đến F9.3. Phân đoạn F9.3 được tinh chế qua sắc ký cột Sephadex với hệ dung môi MeOH-dicloetan 9/1 để thu được hợp chất 5 (20 mg). Phân đoạn F6 (2,8 g) được phân tách bằng sắc ký cột trên silica gel, rửa giải với *n*-hexan-axeton 4/1 để thu được 4 phân đoạn F6.1 đến F6.4. Phân đoạn F6.3 được tinh chế qua sắc ký cột trên silica gel với hệ dung môi *n*-hexan-axeton 9/1 để thu được hợp chất 6 (12 mg). Phân đoạn F6.4 được tinh chế qua sắc ký cột trên silica gel với hệ dung môi *n*-hexan-axeton 9/1 để thu được hợp chất 7 (10 mg).

**E-Nerolidol (1):** Chất dầu không màu. ESI-MS:  $m/z$  223,2 [M+H]<sup>+</sup>, công thức phân tử C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O (M = 222). <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8,92 (1H, dd, *J* = 16,5 Hz, *J* = 10,5 Hz, H-2), 5,20 (1H, dd, *J* = 16,5 Hz, *J* = 1,0 Hz, H-1), 5,13 (1H, td, *J* = 7,0 Hz, *J* = 1,0 Hz, H-6), 5,08 (1H, m, H-10), 5,05 (1H, dd, *J* = 1,0 Hz, *J* = 10,5 Hz, H-1), 2,08-1,96 (6H, m, H-5, H-8, H-9), 1,67 (3H, d, *J* = 1,0 Hz, H-12), 1,59 (3H, s, H-13), 1,59 (3H, s, H-13), 1,58-1,55 (2H, m, H-4), 1,27 (3H, s, H-15), <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 145,0 (C-2), 135,5 (C-7), 131,4 (C-11), 124,2 (C-6), 124,2 (C-11), 111,6 (C-1), 73,5 (C-3), 42,0 (C-4), 39,7 (C-8),

27,8 (C-15), 26,6 (C-9), 25,6 (C-12), 22,7 (C-5), 17,6 (C-13), 16,0 (C-14).

**Citral (2):** Chất dầu không màu. ESI-MS:  $m/z$  171,1 [M+H]<sup>+</sup>, công thức phân tử C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (M = 170). <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9,98 (1H, d, *J* = 8,0 Hz, *J* = 1,0 Hz, H-1), 5,87 (td, *J* = 7,5 Hz, *J* = 1,0 Hz, H-2), 5,06 (1H, m, H-6), 2,22-2,25 (4H, m, H-4; H-5), 2,16 (3H, s, H-10), 1,68 (3H, s, H-8), 1,60 (3H, s, H-9). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 191,4 (C-1), 164,0 (C-2), 133,0 (C-3), 127,5 (C-6), 122,6 (C-7), 40,7 (C-10), 25,8 (C-4), 25,7 (C-5), 17,8 (C-8), 17,7 (C-9).

**Tsakooin(3):** Chất dầu màu vàng. ESI-MS:  $m/z$  167,1 [M+H]<sup>+</sup>, công thức phân tử C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (M = 166). Phổ <sup>1</sup>H-NMR và <sup>13</sup>C-NMR: bảng 1.

**1β,2α-dihydroxy-p-menth-5-ene (4):** Chất rắn màu trắng. T<sub>nc</sub>: 53-54 °C. ESI-MS:  $m/z$  171,1 [M+H]<sup>+</sup>, công thức phân tử C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (M = 170). Phổ <sup>1</sup>H-NMR và <sup>13</sup>C-NMR: bảng 1.

**Daucosterol:** Chất rắn màu trắng. <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 5,34 (1H, br, H-6), 4,80 (3H, br, Glc-OH), 4,42 (1H, br, Glc-OH), 4,21 (1H, d, *J* = 8,0 Hz, Glc-1), 3,63 (1H, d, *J* = 12,0 Hz, Glc-6), 3,44 (1H, m, H-3), 3,40 (1H, m, Glc-6), 3,12 (1H, d, *J* = 8,5 Hz, Glc-3), 3,01-3,08 (2H, m, Glc-4,5), 2,89 (1H, t, *J* = 8,0 Hz, Glc-2), 2,36 (1H, dd, *J* = 10,0 Hz, H-4), 2,12 (1H, m, H-4), 1,89-1,96 (2H, m), 1,75-1,85 (3H, m), 0,90-1,64 (20H, m), 0,95 (3H, s, H-18), 0,91 (3H, d, *J* = 6,5 Hz, H-21), 0,82 (3H, t, *J* = 7,0 Hz, H-29), 0,81 (3H, d, *J* = 7,0 Hz, H-27), 0,79 (3H, d, *J* = 7,0 Hz, H-26), 0,64 (3H, s, H-19). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 140,6 (C-5); 121,1 (C-6); 100,8 (Glc-1); 76,9 (C-3), 76,7 (Glc-3), 76,7 (Glc-5), 73,4 (Glc-23), 70,1 (Glc-4), 61,1 (Glc-6), 56,1 (C-14), 55,4 (C-17), 49,6 (C-9), 45,1 (C-24), 41,8 (C-13), 39,2 (C-12), 38,3 (C-4), 36,8 (C-1), 36,2 (C-10), 35,4 (C-20), 33,3 (C-22), 31,4 (C-7), 31,3 (C-8), 29,2 (C-2), 28,7 (C-25), 27,7 (C-16), 25,4 (C-23), 23,8 (C-15), 22,6 (C-28), 20,5 (C-11), 19,6 (C-27), 19,0 (C-18), 18,9 (C-26), 18,6 (C-21), 11,7 (C-19), 11,6 (C-29).

**β-sistosterol:** Tinh thể hình kim, màu trắng. <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 5,34 (1H, brd, *J* = 5,0 Hz, H-6), 3,52 (1H, dddd, *J* = 12 Hz, 11 Hz, 5 Hz, 4 Hz, H-3), 2,20-2,32 (2H, m, H-4), 1,94-2,03 (2H, m), 1,80-1,88 (3H, m), 1,47-1,70 (9H, m), 1,20-1,38 (6H, m), 0,90-1,20 (8H, m), 1,01 (3H, s, H-18), 0,92 (3H, d, *J* = 6,5 Hz, H-21), 0,84 (3H, t, *J* = 7,5 Hz, H-29), 0,83 (3H, d, *J* = 7,0 Hz, H-27), 0,81 (3H, d, *J* = 7,0 Hz, H-26), 0,68 (3H, s, H-19). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 140,7 (C-5), 121,7 (C-6), 71,8 (C-3), 56,7 (C-14), 56,0 (C-17), 50,1 (C-9), 45,8 (C-24), 42,3 (C-5), 42,3 (C-13), 39,8 (C-12), 37,2 (C-1), 36,5 (C-10), 36,1 (C-20), 33,9 (C-22), 31,9 (C-7), 31,9 (C-8), 31,6 (C-2), 29,1

(C-25), 28,2 (C-16), 26,1 (C-23), 24,3 (C-15), 23,1 (C-28), 21,1 (C-11), 19,8 (C-27), 19,4 (C-18), 19,0 (C-26), 18,7 (C-21), 11,9 (C-19), 11,8 (C-29).

**Axit oleic:** Chất rắn màu trắng. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 5,37-5,33 (2H, m, H-9, H-10), 2,35 (2H, t, J = 7,5 Hz, H-2), 2,07-2,00 (4H, m, H-8 và H-11), 1,69-1,61 (2H, m, H-3), 1,32-1,27 (m, 20H), 0,89 (3H, t, J = 7,5 Hz, H-18). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 180,0 (C-1), 130,0 (C-9), 129,7 (C-10), 34,0 (C-2), 31,9, 29,69, 29,66, 29,5, 29,4, 29,2, 29,1, 29,0, 29,0, 27,2, 27,1, 24,6, 22,6, 14,1 (C-18).

**3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

Chất 1 thu được dưới dạng chất dầu màu vàng nhạt. Phổ <sup>1</sup>H-NMR gợi ý cấu trúc một aldehyde với tín hiệu 9,38 (s, 1H), một nhóm CHOH với các tín hiệu δ 4,02 (td, J = 5,0 Hz, 8,5 Hz, 1H), và 1,88 (br, OH). Ngoài ra trong phân tử có một nối đôi với tín hiệu ở vị trí 6,62 ppm (ddd, J = 1 Hz, 3Hz, 5,5 Hz, 1H). Trên phổ <sup>13</sup>C-NMR và DEPT cho tín hiệu của 10 carbon (4 nhóm CH<sub>2</sub>, 5 nhóm CH, 1 carbon bậc 4) trong đó tín hiệu của carbon nhóm carbonyl ở 196,0 ppm. Hai tín hiệu của nối đôi xuất hiện ở vị trí 149,6 (CH) và 146,1 ppm, trong khi tín hiệu carbon nhóm CHOH xuất hiện ở 68,7 ppm. Kết hợp với phổ ESI-MS cho tín hiệu pic giả phân tử m/z 167,1

[M+H]<sup>+</sup> cho phép xác định 1 có công thức phân tử là C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (M = 166). Số liệu phổ <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR của chất 1 phù hợp với hợp chất tsaokoin (Bảng 1) [5]. Tsaokoin là hợp chất vòng đặc trưng của loài cây này, mới chỉ được phát hiện ở thảo quả.

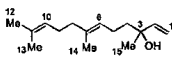
Chất 2 thu được dưới dạng chất rắn màu trắng. Phổ <sup>1</sup>H-NMR xuất hiện tín hiệu của một nối đôi -CH=CH- với 2 proton ở vị trí δ 5,71 (dd, J = 3,2 Hz, J = 10,5 Hz, 1H) và 5,61 (dd, J = 10,5 Hz, J = 2,5 Hz, J = 7,5 Hz, 1H). Bên cạnh đó còn có xuất hiện tín hiệu proton của nhóm CHOH ở vị trí 3,79 (dd, J = 7,0 Hz, 3H). Ở vùng trường cao thấy xuất hiện nhóm methyl ở 1,27 (s, 3H) và nhánh isopropyl với các tín hiệu δ<sub>H</sub> 1,68 (m, 1H) và 2 nhóm methyl δ<sub>H</sub> 0,91 (d, J = 7,0 Hz, 3H). Phổ <sup>13</sup>C-NMR và DEPT xuất hiện tín hiệu của 10 carbon (3 nhóm CH<sub>3</sub>, 1 nhóm CH<sub>2</sub>, 5 nhóm CH và 1 C bậc 4) trong đó có 2 carbon alcohol ở vị trí 73,3 (CH) và 71,1 (C), tín hiệu của liên kết đôi xuất hiện ở vị trí 132,0 và 131,9. Ở vùng trường cao có xuất hiện của 3 nhóm CH<sub>3</sub>. Kết hợp với số liệu phổ ESI-MS với pic giả phân tử m/z 171,1 [M+H]<sup>+</sup> cho biết 2 có công thức phân tử C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (M = 170). Dữ liệu phổ của 2 so sánh với hợp chất 1β,2α-dihydroxy-p-menth-5-ene cho thấy sự trùng hợp [6]. Hợp chất 2 được xác định là 1β,2α-dihydroxy-p-menth-5-ene. Hợp chất này chưa được báo cáo phân lập ở các nghiên cứu trước đây về thảo quả.



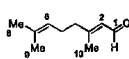
Tsaokoin (1)



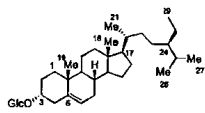
1β,2α-Dihydroxy-p-menth-5-ene (2)



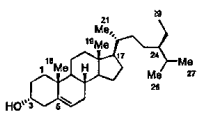
E-Nerolidol (3)



Citral (4)



Daucosterol (5)



β-sitosterol (6)



oleic acid (7)

**Hình 1.** Cấu trúc hóa học các hợp chất phân lập được từ Thảo quả

Bảng 1. Số liệu phổ của hai hợp chất 1 và 2

C	1			2		
	$^{\delta}C$	$^{ab}\delta C$	$^{\delta}H$	$^{\delta}C$	$^{ab}\delta C$	$^{\delta}H$
1	37,6	37,5	2,95 (td, $J = 5$ Hz, 8,5 Hz, 1H)	71,2	71,1	
2	146,2	146,1		73,5	73,3	3,79 (dd, $J = 2,5$ Hz, $J = 7,5$ Hz, 1H)
3	149,6	149,6	6,62 (ddd, $J = 1$ Hz, 3Hz, 5,5 Hz, 1H)	28,8	28,8	1,79 (m, 1H) 1,73 (m, 1H)
4	31,5	31,5	2,53-2,47 (m, 1H) 2,36 (m, 1H)	38,6	38,6	2,18 (m, 1H)
5	68,6	68,7	4,02 (td, $J = 5,0$ Hz, 8,5 Hz, 1H)	132,1	132,0	5,71 (dd, $J = 3,2$ Hz, $J = 10,5$ Hz, 1H)
6	43,1	43,0	2,42 (m, 1H)	132,0	131,9	5,61 (dd, $J = 10,5$ Hz, $J = 1,0$ Hz, 1H)
7	25,3	25,2	1,73 (m, 1H) 1,54 (m, 1H)	23,5	23,4	1,27 (s, 3H)
8	25,0	25,0	1,49 (m, 2H)	32,0	31,9	1,68 (m, 1H)
9	32,6	32,5	2,11-2,05 (m, 1H) 1,42-1,35 (m, 1H)	20,0	19,9	0,91 (d, $J = 7,0$ Hz, 3H)
10	196,0	196,0	9,38 (s, 1H)	19,9	19,8	0,91 (d, $J = 7,0$ Hz, 3H)

$^a$ Đo trong  $CDCl_3$ ,  $^b$ 125 MHz,  $^c$ 500 MHz,  $^{\delta}C$ : tsaokoïn [5],  $^{\delta}C$ : 1 $\beta$ ,2 $\alpha$ -dihydroxy-p-menth-5-ene [6]

Các hợp chất 3, 4, 5, 6 và 7 được xác định tương ứng là E-nerolidol, citral, daucosterol,  $\beta$ -sistosterol và oleic acid bằng phân tích chi tiết các số liệu phổ  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, ESI-MS và so sánh các số liệu phổ với các giá trị tương ứng đã được công bố trong tài liệu tham khảo [7-10]. Hai hợp chất E-nerolidol và citral là hai thành phần có hàm lượng khá cao trong tinh dầu thảo quả. Hai hợp chất daucosterol và  $\beta$ -sistosterol là hai chất thường gặp ở các loài thực vật và đã được báo cáo phân lập từ thảo quả. Axit oleic lần đầu tiên được báo cáo phân lập từ thảo quả.

#### 4. KẾT LUẬN

Bảy hợp chất tsaokoïn (1), 1 $\beta$ ,2 $\alpha$ -dihydroxy-p-menth-5-ene (2), E-nerolidol (3), citral (4), daucosterol (5),  $\beta$ -sistosterol (6) và axit oleic (7) được phân lập từ dịch chiết ethyl axetat của thảo quả thu hái tại Hà Giang. Hợp chất 1 $\beta$ ,2 $\alpha$ -dihydroxy-p-menth-5-ene (2) và axit oleic (7) được tìm thấy lần đầu tiên ở thảo quả. Hợp chất vòng tsaokoïn (1) mới chỉ tách chiết được từ thảo quả có thể được sử dụng làm một trong các chất chuẩn để xây dựng sắc ký vận tốc HPLC cho được liệu này.

Lời cảm ơn. Công trình nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ

Việt Nam "Xác định thành phần hóa học của một số cây thuốc tại Hà Giang làm cơ sở khoa học cho việc xây dựng vùng được liệu tinh" mã số VAST.UDCN.05/14-16.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Hoàng Hộ, *Cây cỏ Việt Nam*, Nhà xuất bản Trẻ (2006).
2. Yang Y., Yue Y., Runwei Y., Guolin Z., *Cytotoxic, apoptotic and antioxidant activity of the essential oil of Amomum tsaoko*, *Bioresource Tech.*, **101**: 4205-4211(2010).
3. Yang X., Klüenzi P., Plitzko I., Poterat O., Hamburger M. *Bicyclononane aldehydes and antiproliferative constituents from Amomum tsaoko*, *Planta Med.*, **75**: 543-546 (2009).
4. Zhang T.-T., Lu C.-L., Jiang J.-G. *Bioactivity evaluation of ingredients identified from the fruits of Amomum tsaoko Crevost et Lemaire, a Chinese spice*, *Food Funct.*, **5**: 1747-1754 (2014).
5. Moon S.-S., Lee J.-Y., Cho S.-C. *Isotsaokoïn, an antifungal agent from Amomum tsaoko*, *J. Nat. Prod.*, **67**: 889-891 (2004).
6. Sy L.-K., Brown G. D. *Oxygenated bisabolanes from Alpinia densibracteata*, *Phytochemistry*, **45**(3): 531-544 (1997).
7. Miyazawa M., Nankai H., Kameoka H., *Biotransformations of acyclic terpenoids, trans-nerolidol and geranylacetone, by Glomerella*

- cingulata*, J. Agric. Food Chem., **44**: 1543–1547 (1996).
8. Kamimura A., Nozaki Y., Nishiyama M. Nakayama M. *Oxidation of benzyl alcohols by semi-stoichiometric amounts of cobalt-doped birnessite-type layered MnO<sub>2</sub> under oxygen atmosphere*, RSC Adv., **3**: 468–472 (2013).
9. Faizi S., Ali M., Saleem R., Irfanullah, Sarah Bibi S., *Complete <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR assignments of stigma-3-en-3-O-β-glucoside and its acetyl derivative*, Magn. Reson. Chem., **39**: 399–405 (2001).
10. Koshikari Y., Sakakura A., Ishihara K., *N,N-Diarylammonium pyrosulfate as a highly effective reverse micelle-type catalyst for hydrolysis of esters*, Org. Lett., **14**(12): 3194–3197(2012)

*Liên hệ:*

**Lê Nguyễn Thành**

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

Nhà B1, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: lethanh@imbc.vast.vn

Điện thoại: 0983882573.