

• 化学成分 •

油茶茎中 1 个新的三萜皂苷

焦玉兰^{1,2}, 付辉政^{2*}, 周国平², 罗跃华², 王 栋², 鄢庆伟², 钟瑞建^{2*}

1. 江西中医药大学, 江西 南昌 330004

2. 江西省药品检验检测研究院, 江西 南昌 330046

摘要: 目的 研究油茶茎的化学成分。方法 利用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶柱色谱、高效制备液相色谱等色谱方法进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定化合物结构。结果 从油茶茎中分离得到 3 个化合物, 分别鉴定为 3-*O*-β-*D*-半乳糖基-(1→2)-[β-*D*-半乳糖基-(1→2)-β-*D*-木糖基-(1→3)]-β-*D*-葡萄糖醛酸基-3β,15α,16α,22α,28-五羟基-22-*O*-当归酰基-齐墩果-12-烯 (1)、camelliasaponin B₂ (2)、gordonsaponin H (3)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为油茶皂苷 Aa, 化合物 2 和 3 为首次从油茶茎中分离得到。

关键词: 油茶茎; 3-*O*-β-*D*-半乳糖基-(1→2)-[β-*D*-半乳糖基-(1→2)-β-*D*-木糖基-(1→3)]-β-*D*-葡萄糖醛酸基-3β,15α,16α,22α,28-五羟基-22-*O*-当归酰基-齐墩果-12-烯; camelliasaponin B₂; gordonsaponin H

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)15-2592-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.15.002

A new triterpene saponin from stem of *Camellia oleifera*JIAO Yu-lan^{1,2}, FU Hui-zheng², ZHOU Guo-ping², LUO Yue-hua², WANG Dong², YAN Qing-wei², ZHONG Rui-jian²

1. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

2. Jiangxi Provincial Institute for Drug Control, Nanchang 330046, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the stem of *Camellia oleifera*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by column chromatography on silica gel, ODS, Sephadex LH-20, and PHPLC. Their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and special analysis. **Results** Three compounds were isolated from the stem of *C. oleifera* and elucidated as 3-*O*-β-*D*-galactopyranosyl-(1→2)-[β-*D*-galactopyranosyl-(1→2)-β-*D*-xylopyranosyl-(1→3)]-β-*D*-glucuronopyranosyl-3β,15α,16α,22α,28-pentol-22-*O*-angeloyloxy-olean-12-ene (1), camelliasaponin B₂ (2), gordonsaponin H (3). **Conclusion** Compound 1 was a new compound, and compounds 2 and 3 were isolated from the stem of this plant for the first time.

Key words: stem of *Camellia oleifera*; 3-*O*-β-*D*-galactopyranosyl-(1→2)-[β-*D*-galactopyranosyl-(1→2)-β-*D*-xylopyranosyl-(1→3)]-β-*D*-glucuronopyranosyl-3β,15α,16α,22α,28-pentol-22-*O*-angeloyloxy-olean-12-ene; camelliasaponin B₂; gordonsaponin H

油茶 *Camellia oleifera* Abel. 为山茶科(Theaceae)山茶属 *Camellia* L. 植物, 遍布我国南方各省, 同时油茶也是我国基本的木本食用油料树种。油茶药用部位主要有茶子心、茶油、茶子饼、油茶根皮、油茶叶等。茶油已被《中国药典》收载^[1]。现有研究表明油茶主含皂苷类、黄酮类及鞣质类等成分, 具

有多种药理活性, 包括抗菌、抗炎、抗突变、抗肿瘤等^[2-6]。目前研究更多的是油茶总皂苷, 对油茶单体皂苷的报道较少^[7], 本课题组前期从油茶茎醇提物中获得 9 个化合物^[8-9], 继续对油茶茎醇提物进行了分离, 从中分离得到 3 个化合物, 分别鉴定为 3-*O*-β-*D*-半乳糖基-(1→2)-[β-*D*-半乳糖基-(1→2)-β-*D*-木糖基-

收稿日期: 2016-04-12

基金项目: 江西省青年科学基金 (20142BAB215062)

作者简介: 焦玉兰 (1989—), 女, 硕士研究生, 主要从事中药活性成分研究。Tel: (0791)88158716 E-mail: 1198924935@qq.com

*通信作者 付辉政, 助理研究员。Tel: (0791)88158716 E-mail: fhzhfz620@sohu.com

钟瑞建, 主任中药师。Tel: (0791)88158786 E-mail: zhongrj@jxfda.gov.cn

(1→3)]-β-D-葡萄糖醛酸基-3β,15α,16α,22α,28-五羟基-22-O-当归酰基-齐墩果-12-烯(3-O-β-D-galactopyranosyl-(1→2)-[β-D-galactopyranosyl-(1→2)-β-D-xylopyranosyl-(13)]-β-D-glucuronopyranosyl-3β,15α,16α,22α,28-pentol-22-O-angeloyloxy-olean-12-ene, **1**)、camelliasaponin B₂ (**2**)、gordonsaponin H (**3**)。其中化合物**1**为新化合物,命名为油茶皂苷 Aa;化合物**2**和**3**为首次从油茶茎中分离得到。

1 仪器与材料

Aglient Technologies 1260 液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司);安捷伦 1200 型制备液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司);Buchi 中压液相制备色谱仪(瑞士步琪公司);Sartorius BP211D 型电子天平(德国赛托利斯集团);UV-260 紫外分光光度计(日本岛津公司);RY-1G 熔点测定仪(中国天津天光光学仪器有限公司);Autopol IV-T/V 旋光仪(美国 DKSH 公司);Varian UNITY INOVA 600 超导核磁共振仪(美国 Varian 公司);Micromass ZabSpec 质谱仪(美国 Micromass 公司);Waters ACQUITY UPLC/Xevo G2 Q TOF 高分辨质谱仪(美国 Waters 公司);电热恒温水浴锅(上海跃进医疗器械厂);EYELA SB-1000 旋转蒸发仪、EYELA A-1000 S 型循环水真空泵(日本 EYELA 公司)。Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(瑞典 Amersham Biosciences 公司),C₁₈ 反相填料为日本 YMC 产品,制备色谱柱为 YMC (250 mm×20 mm, 10 μm);D101 大孔树脂为安徽三星树脂科技有限公司产品;柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶为青岛海洋化工厂产品;水为娃哈哈公司产品;氘代吡啶为美国剑桥公司(CIL)产品;其他所用试剂均为分析纯。

药材采自江西广丰,经江西省药品检验检测研究院袁桂平主任中药师鉴定为山茶科山茶属植物油茶 *Camellia oleifera* Abel. 的茎。标本保存在江西省药品检验检测研究院中药标本室。

2 提取与分离

油茶干燥茎 15.5 kg,粉碎,用 4 倍量的 95%乙醇回流提取 3 次,每次 2 h,提取液浓缩至适量。依次用醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取。萃取液分别减压浓缩至干,得醋酸乙酯部分(50 g)和正丁醇部分(110.3 g)。将正丁醇部分经过大孔树脂柱(D101),依次用水和 30%、50%、70%、95%乙醇洗脱,得 50%乙醇洗脱部分(16.7 g),经正相硅胶柱色谱分离,二氯甲烷-甲醇(7:3→6:4)系统梯

度洗脱,经薄层色谱检视,合并相近的组分,得 15 个组分 Fr. 1~15。Fr. 7 (3.5 g)再经过常压反相(ODS)柱色谱,以乙腈-水(15:85→45:55)系统梯度洗脱,经高效液相色谱检测后合并相同组分,得到 7 个流分 Fr. 7-1~7-7。Fr. 3 (51.0 mg)经反相高效制备液相色谱,以甲醇-0.1%三氟乙酸(72:28)为流动相,体积流量 7 mL/min,得到化合物**1**(5.4 mg)。Fr. 6 (29.5 mg)经反相高效制备液相色谱,以甲醇-0.1%三氟乙酸(78:22)为流动相,体积流量 7 mL/min,得到化合物**2**(4.5 mg)和**3**(2.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:白色粉末。mp 240~241 °C; $[\alpha]_D^{20}$ -17.2° (c 0.09, MeOH), 硫酸-乙醇显紫红色斑点, Libermann-Burchard 反应呈现红色,表明为三萜皂苷类化合物。UV 显示该化合物在甲醇溶液中的最大吸收波长为 241 nm。HR-ESI-MS 质谱给出准分子离子峰 m/z : 1 203.590 8 [M-H]⁻ (计算值为 1 203.579 9), 分子式为 C₅₈H₉₁O₂₆。酸水解及衍生化气相分析检出 D-葡萄糖醛酸、D-木糖和 2 个 D-半乳糖。¹H-NMR 谱(表 1)显示三萜类特征 7 个角甲基信号 δ_H 1.89, 1.32, 1.30, 1.16, 1.06, 0.88 和 0.82 (各 3H, s); 1 个三取代的双键信号 δ_H 5.54 (1H, brs, H-12); 1 组羟甲基质子信号 δ_H 3.72 (1H, d, J = 10.2 Hz) 和 3.58 (1H, d, J = 10.2 Hz); 4 个连氧次甲基质子信号: δ_H 3.27 (1H, dd, J = 11.4, 3.0 Hz), 4.40 (1H, m), 4.66 (1H, brs), 6.22 (1H, dd, J = 12.0, 6.0 Hz); 1 组当归酰氧基特征氢信号 δ_H 5.94 (1H, dq, J = 10.2, 6.0 Hz), 2.10 (3H, d, J = 7.2 Hz) 和 1.98 (3H, s); 此外, ¹H-NMR 谱还给出了 4 个糖的端基质子信号: δ_H 5.89 (1H, d, J = 7.2 Hz), 5.72 (1H, d, J = 7.8 Hz), 5.09 (1H, d, J = 7.8 Hz) 和 4.89 (1H, d, J = 7.8 Hz), 以及在 δ_H 4.25~4.56 归属于糖的连氧次甲基和连氧亚甲基的部分重叠氢信号。根据端基氢相对较大的 ³ $J_{H-1, H-2}$ 耦合常数表明葡萄糖醛酸、半乳糖和木糖的端基碳为 β 构型。¹³C-NMR 谱显示 58 个碳信号,其中,2 个烯碳信号: δ_C 124.0 和 143.9; 4 个糖端基碳信号: δ_C 107.6, 105.7, 103.3, 101.9。以上数据表明化合物**1**为齐墩果-12-烯四糖衍生物,具有 β-D-葡萄糖醛酸、2 个 β-D-半乳糖、β-D-木糖以及 1 个当归酰氧基取代基。将化合物**1**核磁数据与文献报道的 gordonsaponin H^[10]进行比较,两者数据基本相似,区别在于 gordonsaponin H 中葡萄糖基在化合物**1**结构中被半乳糖取代。

表 1 化合物 1 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 波谱数据 (600/150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound 1 (600/150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
1	0.78 (1H, m), 1.50 (1H, m)	39.0	22- <i>O</i> -Ang		
2	2.06 (1H, m), 1.85 (1H, m)	26.7	1'		168.2
3	3.27 (1H, dd, $J = 11.4, 3.0$ Hz)	89.8	2'		129.7
4		39.8	3'	5.94 (1H, dq, $J = 10.2, 6.0$ Hz)	136.6
5	1.83 (1H, m)	56.0	4'	2.10 (1H, d, $J = 7.2$ Hz)	16.0
6	1.37 (1H, m), 1.45 (1H, m)	18.6	5'	1.98 (3H, s)	21.1
7	1.94 (1H, m), 1.87 (1H, m)	37.0	sugar (C-3)		
8		40.3	GlcA 1	4.89 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	105.7
9	1.83 (1H, m)	47.6	2	4.54 (1H, m)	79.1
10		35.3	3	4.46 (1H, m)	85.0
11	2.09 (1H, m), 1.92 (1H, m)	24.0	4	4.52 (1H, m)	70.4
12	5.54 (1H, brs)	124.0	5	4.38 (1H, m)	77.2
13		143.9	6		172.1
14		45.0	Xyl (1 $\rightarrow$ 3) GlcA		
15	4.40 (1H, m)	67.7	1	5.72 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	101.9
16	4.66 (1H, brs)	73.3	2	4.50 (1H, m)	76.2
17		45.0	3	4.32 (1H, m)	78.4
18	3.07 (1H, m)	41.9	4	4.52 (1H, m)	69.9
19	1.61 (1H, m), 2.94 (1H, m)	47.1	5	3.46 (1H, t, $J = 10.8$ Hz), 4.51 (1H, m)	67.6
20		32.2	Gal (1 $\rightarrow$ 2) Xyl		
21	2.11 (1H, m), 2.84 (1H, m)	42.0	1	5.09 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	107.6
22	6.22 (1H, dd, $J = 12.0, 6.0$ Hz)	73.3	2	4.56 (1H, m)	83.7
23	1.16 (3H, s)	28.3	3	4.30 (1H, m)	75.2
24	1.30 (3H, s)	16.9	4	4.52 (1H, m)	70.9
25	0.82 (3H, s)	15.8	5	4.54 (1H, m)	76.2
26	0.88 (3H, s)	17.0	6	4.35 (1H, m), 4.43 (1H, m)	62.3
27	1.32 (3H, s)	27.8	Gal' (1 $\rightarrow$ 2) GlcA		
28	3.72 (1H, d, $J = 10.2$ Hz)	64.0	1	5.89 (1H, d, $J = 7.2$ Hz)	103.3
	3.58 (1H, d, $J = 10.2$ Hz)		2	4.11 (1H, m)	73.9
29	1.06 (3H, s)	33.6	3	4.26 (1H, m)	75.2
30	1.89 (3H, s)	25.3	4	4.52 (1H, m)	71.2
			5	4.45 (1H, m)	76.5
			6	4.32 (1H, m), 4.06 (1H, m)	62.0

在 HMBC 中 (图 1), H-22 (δ_{H} 6.22) 和羰基碳 (δ_{C} 168.2) 相关, 表明当归酰氧基连接在母核的 C-22 位, 另外, 葡萄糖醛酸的端基氢信号 H-1 (δ_{H} 4.89) 与苷元 C-3 (δ_{C} 89.8) 远程相关证明 β -D-葡萄糖醛酸单元连接在母核的 C-3 位, 木糖的端基氢信号 H-1 (δ_{H} 5.72) 与葡萄糖醛酸的 C-3 (δ_{C} 85.0) 信号

有远程相关, 表明 D-木糖单元连接在 D-葡萄糖醛酸的 C-3 位, 半乳糖的 H-1 (δ_{H} 5.09) 与木糖的 C-2 (δ_{C} 76.2) 远程相关表明 D-半乳糖单元连接在 D-木糖的 C-2 位。半乳糖的 H'-1 (δ_{H} 5.89) 与葡萄糖醛酸的 C-2 (δ_{C} 79.1) 远程相关表明 D-半乳糖单元连接在 D-葡萄糖醛酸的 C-2 位。

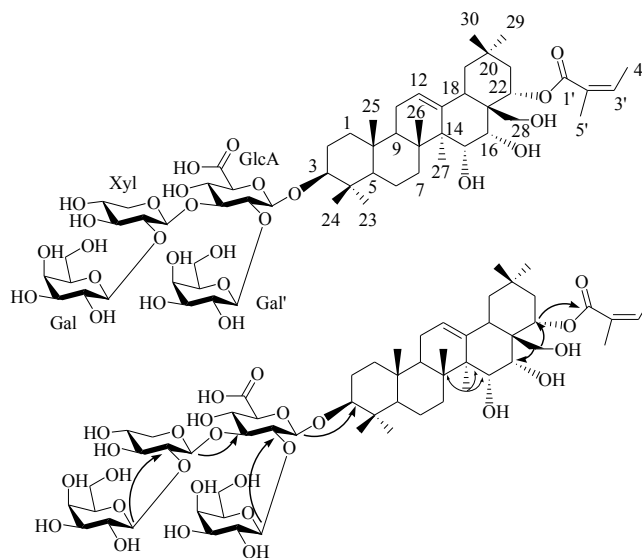


图1 化合物1的结构和主要的HMBC相关图

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound 1

在NOESY谱中,观察到H-3/H-23、H-16/H-28、H-18/H-15、H-22/H-30相关,说明C-3位羟基为 β 构型,C-15、C-16和C-22位羟基为 α 构型。

综上所述,化合物1结构鉴定为3-O- β -D-半乳糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-半乳糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-木糖基(1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-葡萄糖醛酸基-3 β ,15 α ,16 α ,22 α ,28-五羟基-22-O-当归酰基-齐墩果-12-烯,命名为油茶皂苷Aa,结构如图1所示。具体核磁数据见表1。

化合物2:白色粉末(甲醇)。mp 233~235 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +18.2^{\circ}$ (c 0.35, MeOH), ESI-MS m/z : 1201 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 9.92 (1H, brs, H-23), 7.08 (1H, dd, $J = 12.0, 6.0$ Hz, Tig-H-3), 6.30 (1H, dd, $J = 12.0, 5.4$ Hz, H-22), 5.84 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Gal-H-1), 5.66 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Ara-H-1), 5.28 (1H, brs, H-12), 5.00 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Glc-H-1), 4.68 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, GlcA-H-1), 4.46 (1H, brs, H-16), 3.91 (1H, dd, $J = 12.0, 4.8$ Hz, H-3), 3.72 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-28a), 3.56 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-28b), 1.56 (1H, d, $J = 15.0$ Hz, Tig-H-4), 1.93, 1.42, 1.38, 1.09, 1.05, 0.73, 0.71 (3H $\times$ 7, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) Aglycone δ : 38.2 (C-1), 25.5 (C-2), 84.9 (C-3), 55.2 (C-4), 46.9 (C-5), 20.9 (C-6), 36.1 (C-7), 41.7 (C-8), 48.7 (C-9), 31.5 (C-10), 23.8 (C-11), 124.0 (C-12), 142.7 (C-13), 44.5 (C-14), 30.1 (C-15), 72.5 (C-16), 44.9 (C-17), 40.4 (C-18), 47.6 (C-19), 32.4 (C-20), 31.8 (C-21), 71.8 (C-22), 210.6

(C-23), 11.3 (C-24), 15.9 (C-25), 16.8 (C-26), 27.2 (C-27), 69.3 (C-28), 33.5 (C-29), 19.5 (C-30); Tig δ : 167.4 (C-1), 130.2 (C-2), 137.2 (C-3), 14.4 (C-4), 12.8 (C-5); Sugars: GlcA δ : 104.4 (C-1), 78.3 (C-2), 85.2 (C-3), 70.7 (C-4), 77.3 (C-5), 172.0 (C-6); Ara δ : 101.8 (C-1), 81.5 (C-2), 72.5 (C-3), 67.8 (C-4), 64.7 (C-5); Glc δ : 106.3 (C-1), 76.4 (C-2), 78.4 (C-3), 71.9 (C-4), 78.2 (C-5), 62.3 (C-6); Gal δ : 103.1 (C-1), 73.9 (C-2), 75.2 (C-3), 70.5 (C-4), 76.5 (C-5), 61.9 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[11],因此鉴定化合物2为camelliasaponin B₂。

化合物3:白色粉末(甲醇)。mp 223~225 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -1.2^{\circ}$ (c 0.95, MeOH), ESI-MS m/z : 1203 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 6.02 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-22), 5.95 (1H, dd, $J = 10.2, 6.0$ Hz, Ang-H-3), 5.72 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Gal-H-1), 5.54 (1H, brs, H-12), 5.06 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Xyl-H-1), 4.86 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Glc-H-1), 4.76 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, GlcA-H-1), 4.50 (1H, brs, H-16), 3.88 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, Ha-28), 3.86 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, Hb-28), 3.26 (1H, dd, $J = 12.0, 4.8$ Hz, H-3), 2.04 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Ang-H-4), 1.96, 1.88, 1.22, 1.19, 1.18, 1.10, 1.08, 0.85 (3H $\times$ 8, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) Aglycone δ : 39.1 (C-1), 26.6 (C-2), 89.7 (C-3), 39.6 (C-4), 55.6 (C-5), 18.8 (C-6), 37.0 (C-7), 41.5 (C-8), 47.1 (C-9), 36.6 (C-10), 24.1 (C-11), 124.9 (C-12), 144.4 (C-13), 48.1 (C-14),

66.2 (C-15), 78.3 (C-16), 44.9 (C-17), 42.5 (C-18), 47.3 (C-19), 31.8 (C-20), 46.1 (C-21), 72.9 (C-22), 28.0 (C-23), 16.8 (C-24), 15.9 (C-25), 17.8 (C-26), 21.3 (C-27), 63.7 (C-28), 33.7 (C-29), 25.3 (C-30); Ang δ : 167.8 (C-1), 128.3 (C-2), 138.2 (C-3), 15.8 (C-4), 20.9 (C-5); Sugars: GlcA δ : 105.6 (C-1), 78.5 (C-2), 84.9 (C-3), 70.6 (C-4), 77.1 (C-5), 172.6 (C-6); Xyl δ : 101.9 (C-1), 83.8 (C-2), 77.3 (C-3), 70.8 (C-4), 67.6 (C-5); Glc δ : 107.7 (C-1), 75.1 (C-2), 78.3 (C-3), 70.1 (C-4), 76.2 (C-5), 61.8 (C-6); Gal δ : 102.4 (C-1), 73.5 (C-2), 75.1 (C-3), 69.1 (C-4), 76.5 (C-5), 61.9 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[10], 鉴定化合物 **3** 为 gordonsaponin H。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 罗永明, 李 斌, 谢一辉. 油茶化学成分的研究 [J]. 中草药, 2003, 34(2): 117-118.
- [3] 朱恒英, 刘克坤, 陈永培, 等. 油茶饼中油茶皂苷体外抑菌试验 [J]. 福建中医药, 1989, 20(2): 44-45.
- [4] 陈永培, 郑鸣金, 朱恒英, 等. 油茶饼中油茶皂苷抗突变初步研究 [J]. 福建中药, 1989, 20(3): 19-20.
- [5] 马丽媛, 李 林, 唐 玲, 等. 油茶的粕、果皮和叶的抗肿瘤活性研究 [J]. 华西药理学杂志, 2012, 27(1): 8-12.
- [6] Li X, Zhao J, Peng C, *et al.* Cytotoxic triterpenoid glycosides from the roots of *Camellia oleifera* [J]. *Planta Med*, 2014, 80(7): 590-598.
- [7] 唐韦卓, 赵余庆. 油茶皂苷的现代药学及生物活性研究进展 [J]. 药物评价研究, 2012, 35(1): 53-57.
- [8] 鄢庆伟, 钟瑞建, 周国平, 等. 油茶茎化学成分研究 [J]. 中药材, 2015, 38(10): 2102-2104.
- [9] Yan Q W, Fu H Z, Luo Y H, *et al.* Two new triterpenoid glycosides from the stems of *Camellia oleifera* Abel [J]. *Nat Prod Res*, 2015, doi: 10.1080/14786419.2015.1113529.
- [10] Fu H Z, Li C J, Yang J Z, *et al.* Triterpenoid glycosides from the stems of *Gordonia kwangsiensis* [J]. *Phytochemistry*, 2013, 85: 167-174.
- [11] Yoshikawa M, Murakami T, Yoshizumi S, *et al.* Bioactive saponins and glycosides. V. Acylated polyhydroxyolean-12-ene triterpene oligoglycosides, camelliasaponins A₁, A₂, B₁, B₂, C₁, and C₂, from the seeds of *Camellia japonica* L.: structures and inhibitory activity on alcohol absorption [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(10): 1899-1907.