

• 化学成分 •

黄药大头茶茎中 1 个新的酚苷

吴放¹, 任琦², 潘蕾², 吴方建^{1*}, 付辉政^{2*}

1. 长江航运总医院, 湖北 武汉 430010

2. 江西省药品检验检测研究院, 江西省药品与医疗器械质量工程技术研究中心, 江西 南昌 330029

摘要: 目的 研究黄药大头茶 *Gordonia chrysandra* 茎的化学成分。方法 利用硅胶、MPLC 柱色谱、高效制备液相色谱等色谱方法进行分离纯化, 根据理化常数测定及波谱数据分析鉴定化合物结构。结果 从黄药大头茶茎中分离得到 5 个化合物, 分别鉴定为 3,4-二甲氧基苯酚 1-*O*- β -D-[6-*O*-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酰基)]-吡喃葡萄糖苷(1)、3,4,5-三甲氧基苯基-6-*O*-香草酰基- β -D-葡萄糖苷(2)、2 α ,3 β ,19 α -三羟基齐墩果-12-烯-23,28-二羧酸(3)、白桦酸(4)、3-*O*- β -D-半乳糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-阿拉伯糖基-(1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-葡萄糖醛酸基-3 β ,16 α ,22 α ,28-四羟基-22-*O*-巴豆酰氧基-齐墩果-12-烯-23-醛(5)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为黄药大头茶苷 A, 化合物 3~5 为首次从黄药大头茶中分离得到。

关键词: 黄药大头茶茎; 酚苷; 3,4-二甲氧基苯酚 1-*O*- β -D-[6-*O*-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酰基)]-吡喃葡萄糖苷; 黄药大头茶酚苷 A; 白桦酸

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2019)13-2997-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.13.001

A new phenolic glycoside from stems of *Gordonia chrysandra*WU Fang¹, REN Qi², PAN Lei², WU Fang-jian¹, FU Hui-zheng²

1. General Hospital of Yangtze River Shipping, Wuhan 430010, China

2. Jiangxi Provincial Engineering Research Center for Drug and Medical Device Quality, Jiangxi Provincial Institute for Drug Control, Nanchang 330029, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the stems of *Gordonia chrysandra*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by column chromatography on silica gel, MPLC and PHPLC. Their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and special analysis. **Results** Five compounds were isolated from the stems of *G. chrysandra* and elucidated as 3,4-dimethoxyphenol 1-*O*- β -D-[6-*O*-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoate)]-glucopyranoside (1), 3,4,5-trimethoxyphenyl-6-*O*-vanilloyl- β -D-glucoside (2), 2 α ,3 β ,19 α -trihydroxyolean-12-en-23,28-dioic acid (3), betulinic acid (4), 3-*O*- β -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-glucuronopyranosyl-3 β ,16 α ,22 α ,28-tetrahydroxy-22-*O*-tigloyloxy-olean-12-ene-23-al (5). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named chrysandroside A, and compounds 3—5 are isolated from this plant for the first time.

Key words: stems of *Gordonia chrysandra*; phenolic glycoside; 3,4-dimethoxyphenol 1-*O*- β -D-[6-*O*-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoate)]-glucopyranoside; chrysandroside A; betulinic acid

黄药大头茶 *Gordonia chrysandra* Cowan 为山茶科 (Theaceae) 大头茶属 *Gordonia* Ellis 植物, 主要含有皂苷和黄酮醇苷类成分, 且部分化合物具有抗肿瘤和保肝药理活性^[1-6]。据报道, 黄药大头茶 95% 醇提物对多种肿瘤细胞生长均有较好的抑制作用^[2]。

目前, 黄药大头茶化学成分研究的报道较少, 为了寻找其抗肿瘤有效成分, 阐明其药效物质基础, 更好地开发利用该植物资源。本实验对黄药大头茶茎进行了化学成分分离, 得到了 5 个化合物, 分别鉴定为 3,4-二甲氧基苯酚 1-*O*- β -D-[6-*O*-(4-羟基-3,5-

收稿日期: 2019-05-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (81460589); 江西省青年科学基金资助项目 (20142BAB215062)

作者简介: 吴放 (1985—), 女, 药师, 主要从事医院药学研究。Tel: (027)82451565 E-mail: 183906964@qq.com

*通信作者 吴方建, 主任药师。Tel: (027)82451206 E-mail: 835310522@qq.com

付辉政, 博士, 副研究员。Tel: (0791)88158716 E-mail: fhzhzh620@sohu.com

二甲氧基苯甲酰基)]-吡喃葡萄糖苷 (3,4-dimethoxyphenol 1-*O*- β -D-[6-*O*-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoate)]-glucopyranoside, **1**)、3,4,5-三甲氧基苯基-6-*O*-香草酰基- β -D-葡萄糖苷 (3,4,5-trimethoxyphenyl-6-*O*-vanilloyl- β -D-glucopyranoside, **2**)、2 α ,3 β ,19 α -三羟基齐墩果-12-烯-23,28-二羧酸 (2 α ,3 β ,19 α -trihydroxyolean-12-en-23,28-dioic acid, **3**)、白桦酸 (betulinic acid, **4**)、3-*O*- β -D-半乳糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-阿拉伯糖基-(1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-葡萄糖醛酸基-3 β ,16 α ,22 α ,28-四羟基-22-*O*-巴豆酰氧基-齐墩果-12-烯-23-醛 (3-*O*- β -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-glucuronopyranosyl-3 β ,16 α ,22 α ,28-tetrahydroxy-22-*O*-tigloyloxy-olean-12-ene-23-al, **5**)。其中化合物 **1** 为新化合物, 命名为黄药大头茶苷 A, 化合物 **3**~**5** 为首次从黄药大头茶中分离得到。

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 (德国赛多利斯集团); UV 用 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 500 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)。制备色谱柱为 YMC (250 mm $\times$ 20 mm, 10 μ m, 日本株式会社维美希公司); 柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶为青岛海洋化工厂生产, 娃哈哈纯净水, 氘代试剂均为美国剑桥公司 (CIL) 产品, 其他所用试剂均为分析纯。

药材采自云南西双版纳, 经江西省药品检验检测研究院付辉政副研究员鉴定为山茶科大头茶属植物黄药大头茶 *Gordonia chrysandra* Cowan 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

黄药大头茶干燥茎 5.2 kg, 粉碎, 用 4 倍量的 95%乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h。提取液浓缩至无醇味, 加适量水混悬后, 依次用三氯甲烷、醋酸

乙酯、水饱和正丁醇萃取。萃取液分别减压浓缩至干, 得三氯甲烷部分 (12 g)、醋酸乙酯部分 (9 g) 和正丁醇部分 (63 g)。将正丁醇部分用适量甲醇溶解, 经正相硅胶色谱, 以三氯甲烷-甲醇-水 (8:2:0.3) 为洗脱剂, 经薄层检视, 合并相同组分, 得 22 个组分 Fr. 1~22。Fr. 5 (3.8 g) 经中压制备液相色谱, 以甲醇-水 (20:80 $\rightarrow$ 80:20) 梯度洗脱, 经高效液相色谱检测后, 合并为 20 个部分 (Fr. 5-1~5-20)。Fr. 5-3 (43.4 mg) 经反相高效制备液相色谱, 以乙腈-水 (15:85, 7 mL/min) 为流动相, 得到化合物 **1** (8.2 mg, t_R =63.7 min) 和 **2** (16.6 mg, t_R =76.5 min)。Fr. 5-6 (140.7 mg) 经反相高效制备液相色谱, 以甲醇-0.1%三氟乙酸 (80:20, 7 mL/min) 为流动相, 得到化合物 **3** (46.6 mg, t_R =88.3 min) 和化合物 **4** (24.1 mg, t_R =101.6 min)。Fr. 5-8 (22.5 mg) 以乙腈-0.05%三氟乙酸 (36:64, 7 mL/min) 为流动相, 经反相高效制备液相色谱分离得到化合物 **5** (13.7 mg, t_R =78.1 min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末。mp 130~131 $^{\circ}$ C; $[\alpha]_D^{20}$ -35.3 $^{\circ}$ (c 0.10, MeOH)。UV 显示该化合物在甲醇溶液中的最大吸收为 212 nm 和 279 nm。IR 显示有羟基 (3 408 cm^{-1}) 和共轭羰基 (1 709 cm^{-1}) 的吸收。HR-ESI-MS 质谱给出准分子离子峰 m/z : 519.148 2 $[M + Na]^+$ (计算值为 519.150 2), 分子式为 $C_{23}H_{28}O_{12}$ 。酸水解及衍生化气相分析检出 *D*-葡萄糖, 气相色谱条件: 毛细管柱 HP-5 (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m); 气化温度 250 $^{\circ}$ C; 程序升温条件: 初始温度 160 $^{\circ}$ C, 然后升温至 280 $^{\circ}$ C (升温速度 5 $^{\circ}$ C/min), 280 $^{\circ}$ C 保持 10 min; 检测器 FID; 检测温度 280 $^{\circ}$ C; 载气为氮气, t_R =21.562 min。

$^1\text{H-NMR}$ 谱显示 1 组 ABX 耦合系统的芳香质子信号: δ_H 6.58 (1H, d, J = 1.5 Hz), 6.50 (1H, dd, J = 8.0, 1.5 Hz) 和 6.48 (1H, d, J = 8.0 Hz); 1 组 A_2 耦合系统的质子信号: δ_H 7.20 (2H, s); 4 个甲氧基信号: δ_H 3.61 (6H, s) 和 3.76 (6H, s); 此外, $^1\text{H-NMR}$ 谱还给出了 1 个糖的端基质子信号: δ_H 4.81 (1H, d, J = 7.5 Hz)。根据端基氢相对较大的 $^3J_{H-1,H-2}$ 耦合常数数值表明葡萄糖的端基碳构型为 β 型。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱显示 23 个碳信号, 其中 1 个为酯羰基碳信号 (δ_C 165.6)、12 个为芳香碳信号、6 个糖碳信号、4 个甲氧基碳信号, 以上数据表明化合物 **1** 可能为酚苷类化合物, 与文献报道^[7]的 4-羟基-3-甲氧基苯酚 1-*O*-

β -D-[6-O-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酰基)]-吡喃葡萄糖苷结构比较, 仅差 1 个甲氧基。

在 HMBC 中 (图 1), H-1' (δ_{H} 4.81) 与 C-1 (δ_{C} 151.7) 和 H-6' (δ_{H} 4.23, 4.60) 与 C-7'' (δ_{C} 165.5) 相关, 表明 C-1 和 C-7'' 分别连接在 β -D-葡萄糖单元的 C-1 位和 C-6 位。另外, OMe-3 与 C-3 和 OMe-4 与 C-4 相关联, 说明羟基位于 C-4'' 位。综上所述, 化合物 1 结构鉴定为 3,4-二甲氧基苯酚 1-O- β -D-[6-O-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酰基)]-吡喃葡萄糖苷, 具体核磁数据见表 1。经检索, 化合物 1 为 1 个新化合物, 命名为黄药大头茶苷 A。

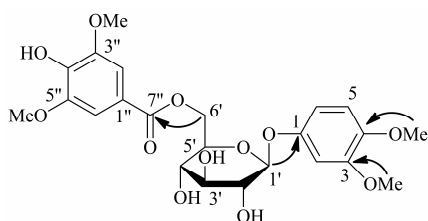


图 1 化合物 1 的结构和主要的 HMBC 相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound 1

表 1 化合物 1 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 波谱数据 (500/125 MHz, DMSO- d_6)

Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound 1 (500/125 MHz, DMSO- d_6)

碳位	δ_{H}	δ_{C}	DEPT
1		151.7	C
2	6.58 (1H, d, $J = 1.5$ Hz)	102.4	CH
3		149.3	C
4		144.0	C
5	6.48 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)	112.1	CH
6	3.25 (1H, dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz)	106.7	CH
3-OMe	3.61 (3H, s)	55.4	CH ₃
4-OMe	3.61 (3H, s)	55.9	CH ₃
1'	4.81 (1H, d, $J = 7.5$ Hz)	101.0	CH
2'	3.23 (1H, m)	73.3	CH
3'	3.31 (1H, m)	76.5	CH
4'	3.25 (1H, m)	70.4	CH
5'	3.72 (1H, m)	73.9	CH
6'	4.60 (1H, m), 4.23 (1H, m)	64.1	CH ₂
1''		119.1	C
2''	7.20 (1H, s)	107.3	CH
3''		147.6	C
4''		141.2	C
5''		147.6	C
6''	7.20 (1H, s)	107.3	CH
7''		165.5	C
3''-OMe	3.76 (3H, s)	56.2	CH ₃
5''-OMe	3.76 (3H, s)	56.2	CH ₃

化合物 2: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 495 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 519 $[\text{M} + \text{Na}]^+$. ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.41 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6''), 7.32 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 6.80 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 6.28 (2H, s, H-2, 6), 4.94 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-H-1'), 3.56 (3H, s, 4-OCH₃), 3.61 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.76 (3H, s, 3''-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 153.8 (C-1), 94.1 (C-2, 6), 153.5 (C-3, 5), 100.5 (C-1'), 73.4 (C-2'), 76.3 (C-3'), 70.1 (C-4'), 74.1 (C-5'), 64.0 (C-6'), 119.8 (C-1''), 109.6 (C-2''), 148.2 (C-3''), 151.7 (C-4''), 115.4 (C-5''), 123.8 (C-6''), 55.9 (3, 5-OCH₃), 60.4 (4-OCH₃), 55.5 (3''-OCH₃). 以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 2 为 3,4,5-三甲氧基苯基-6-O-香草酰基- β -D-葡萄糖苷。

化合物 3: 白色粉末。ESI-MS m/z : 519 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 517 $[\text{M} - \text{H}]^-$. ^1H -NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 5.56 (1H, brs, H-12), 1.73 (3H, s, H-26), 1.59 (3H, s, H-24), 1.20 (3H, s, H-27), 1.13 (6H, s, H-25, H-30), 1.08 (3H, s, H-29); ^{13}C -NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 48.3 (C-1), 69.1 (C-2), 81.5 (C-3), 55.4 (C-4), 52.9 (C-5), 21.9 (C-6), 33.6 (C-7), 40.6 (C-8), 49.2 (C-9), 39.2 (C-10), 24.7 (C-11), 123.4 (C-12), 145.4 (C-13), 42.6 (C-14), 29.5 (C-15), 28.8 (C-16), 46.5 (C-17), 45.3 (C-18), 81.5 (C-19), 36.2 (C-20), 29.6 (C-21), 33.6 (C-22), 180.5 (C-23), 13.9 (C-24), 17.9 (C-25), 17.7 (C-26), 25.3 (C-27), 181.3 (C-28), 29.3 (C-29), 25.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 3 为 2 α ,3 β ,19 α -三羟基齐墩果-12-烯-23,28-二羧酸。

化合物 4: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 479 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 455 $[\text{M} - \text{H}]^-$. ^1H -NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 4.67 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-29a), 4.49 (1H, d, $J = 0.6$ Hz, H-29b), 3.17 (1H, dd, $J = 15.6, 7.8$ Hz, H-3), 2.48 (1H, m, H-19), 1.51 (3H, s, H-30), 0.95 (3H, s, H-27), 0.79 (3H, s, H-26), 0.78 (3H, s, H-23), 0.73 (3H, s, H-25), 0.54 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 39.8 (C-1), 29.0 (C-2), 78.4 (C-3), 39.6 (C-4), 56.2 (C-5), 19.8 (C-6), 35.1 (C-7), 41.4 (C-8), 50.1 (C-9), 37.8 (C-10), 21.5 (C-11), 26.4 (C-12), 37.9 (C-13), 43.2 (C-14), 30.6 (C-15), 38.9 (C-16), 56.9 (C-17), 48.1 (C-18), 50.0 (C-19), 151.6 (C-20), 33.2 (C-21), 40.5 (C-22), 28.6 (C-23), 16.6

(C-24), 16.7 (C-25), 16.7 (C-26), 15.2 (C-27), 179.2 (C-28), 110.3 (C-29), 19.1 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为白桦酸。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇)。mp 233~235 °C; $[\alpha]_D^{20} +18.2^\circ$ (*c* 0.35, MeOH), ESI-MS *m/z*: 1 201 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 9.92 (1H, brs, H-23), 7.08 (1H, q, *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 (3H, s, Tig-H-5), 1.42 (3H, s, H-27), 1.38 (3H, s, H-24), 1.09 (3H, s, H-30), 1.05 (3H, s, H-29), 0.73 (3H, s, H-26), 0.71 (3H, s, H-25); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) 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), 84.0 (C-2), 75.5 (C-3), 69.8 (C-4), 67.7 (C-5); Glc δ : 107.9 (C-1), 76.4 (C-2), 78.4 (C-3), 70.9 (C-4), 77.2 (C-5), 62.3 (C-6); Gal δ : 103.1 (C-1), 73.9 (C-2), 75.2 (C-3), 71.0 (C-4), 76.5 (C-5), 61.9 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为 3-*O*- β -D-

半乳糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-阿拉伯糖基-(1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-葡萄糖醛酸基-3 β ,16 α , 22 α ,28-四羟基-22-*O*-巴豆酰氧基-齐墩果-12-烯-23-醛。

参考文献

- [1] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴 (补编第2册) [M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [2] 王 坤. 黄药大头茶的化学成分及生物活性研究 [D]. 北京: 中国协和医科大学, 2008.
- [3] Yu L, Yang J Z, Chen X G, *et al.* Cytotoxic triterpenoid glycosides from the roots of *Gordonia chrysandra* [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(5): 866-870.
- [4] Wang K, Yang J Z, Zuo L, *et al.* Two new flavanonol glycosides from *Gordonia chrysandra* [J]. *Chin Chem Lett*, 2008, 19(1): 61-64.
- [5] 于 磊, 张东明, 石建功. 黄药大头茶的化学成分研究 [A] // 第七届全国天然有机化学学术研讨会论文集 [C]. 成都: 中国化学会, 2008.
- [6] 于 磊, 付辉政, 李创军, 等. 黄药大头茶化学成分研究 (II) [A] // 中国化学会第八届天然有机化学学术研讨会论文集 [C]. 济南: 中国化学会, 2010.
- [7] 张艳玲, 甘茂罗, 李 帅, 等. 大叶水团花茎枝的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(10): 1261-1271.
- [8] Hiltunen E, Pakkanen T T, Alvilä L. Phenolic compounds in silver birch (*Betula pendula* Roth) wood [J]. *Holzforschung*, 2006, 60(5): 519-527.
- [9] 张 旭, 蒋 丹, 王 娟, 等. 茅莓根化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2016, 51(23): 1999-2004.
- [10] 张嫩玲, 胡江苗, 刘玉清, 等. 毛叶合欢的化学成分 [J]. 中草药, 2010, 41(7): 1075-1078.
- [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.