

山大颜 *Psychotria* sp. 中皂苷类化合物研究*

叶会呈¹, 郑晓辉², 汪玉梅¹, 彭光天¹, 苏贤君¹, 雷玲芳¹, 张翠仙¹

(1. 广州中医药大学中药学院, 广东 广州 510006;

2. 广州中医药大学第一附属医院药学部, 广东 广州 510405)

摘要: 继续对山大颜具有抗肿瘤活性的乙酸乙酯部分进行活性成分分离, 得到4个三萜及其苷类化合物。采用物理常数对照和现代波谱分析及化学方法对其结构进行研究, 确定其为: Psychotrianosides G (1)、Ardisianosides D (2)、 β -香树脂醇 (3)、豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷 (4)。将化合物2水解得到 Cyclamiretin A (5)。化合物1为首次得到的天然产物, 首次采用2D NMR技术对其NMR数据进行全归属。所有化合物均首次从九节属中得到。

关键词: *Psychotria* sp.; 化学成分; 三萜皂苷; 结构分析

中图分类号: R284.2; O629.7 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579 (2014) 01-0093-05

Saponins from the Stem of *Psychotria* sp.

YE Huicheng¹, ZHENG Xiaohui², WANG Yumei¹, PENG Guangtian¹,

SU Xianjun¹, LEI Lingfang¹, ZHANG Cuixian¹

(1. School of Chinese Materia Medica, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China;

2. Department of Pharmacy, the First Affiliated Hospital of Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510405, China)

Abstract: To continue to study anti-tumour bioactive saponins EtOAc layer from methanol extract of the stem of *psychotria* sp., four compounds were obtained by all kinds of column chromatography, such as silica gel, Sephadex LH-20, and ODS. Their structures were characterized by spectroscopy including NMR, MS, GC-MS analyses, and chemical and the physical methods. The result indicated that they were Psychotrianosides G (1), Ardisianosides D (2), β -amyrin (3), and Stigmasterol-3-O- β -D-glycosidase (4). Cyclamiretin A (5) was obtained by acid hydrolysis of 2. Psychotrianosides G (1) was firstly obtained as a natural product. The chemical structure of compound (1) was analyzed by 2D NMR firstly. Compounds 1, 2, 3, 4, 5 were firstly obtained from genus of *psychotria*.

Key words: *Psychotria* sp.; chemical constituents; triterpenoids saponins; identification

山大颜为茜草科植物九节木 (*Psychotria asiatica* L.) 的干燥叶及嫩枝。具有清热燥湿、解毒、杀虫等功效。临床上常用于治疗感冒、上呼吸道感染、急性扁桃体炎、肠炎、细菌性痢疾、高血压等疾病。同时其也是国家非物质文化遗产—广东凉茶

的常用中药之一。目前除了本课题组外, 鲜见其文献报道研究。为了寻找抗肿瘤活性成分, 在前期研究的基础上^[1-5], 继续对其化学成分继续分离, 得到4个三萜及其苷类化合物(见图1), 其结果依次为: Psychotrianosides G (1)^[6]、Ardisianosides D

* 收稿日期: 2013-07-14

基金项目: 广东省科技计划重点资助项目(2010A03010003); 广东省分析测试技术公共实验室开放课题资助项目(001)

作者简介: 叶会呈(1963年生), 男; 研究方向: 天然药物化学; 通讯作者: 张翠仙; E-mail: zhangcuixian@yahoo.com.cn

(2)^[7]、 β -香树脂醇 (3)^[8]、豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷 (4)^[9]。将化合物 2 水解得 Cyclamiretin A (5)^[10]。化合物 1 为首次得到的天然产物, 首次对 1 的 NMR 数据进行全归属。所有化合物均首次从九节属中得到。文献表明化合物 2 对 BEL-7402 和 GLC-82 肿瘤细胞株的 IC₅₀ 值依次为 4.91 和 6.86 μM ^[7]。

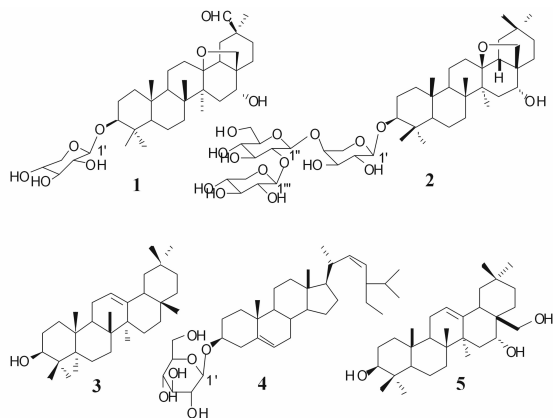


图 1 从山大颜中分离得到的三萜及其苷类化合物 1, 2, 3, 4, 5

Fig. 1 Structures of compounds 1, 2, 3, 4, 5 from *Psychotria* sp.

1 结果与讨论

化合物 (1) 白色无定型粉末, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 43.6^{\circ}$ (c 0.011, MeOH)。高分辨质谱 HR-ESI-MS (m/z 611.389 7, $[\text{M} + \text{Li}]^{+}$) 及 ^{13}C NMR (表 1) 和 DEPT 谱确定其分子式 $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{O}_8$, 不饱和度 8。

^1H NMR 谱给出 6 个季碳相连甲基信息 δ_{H} 1.56、1.32、1.30、1.02、0.96 和 0.88 (each s, 3H), 一个醛基质子信息 δ_{H} 9.63 (br s, 1H) 和一对连氧次甲基信息 δ_{H} 3.16 和 3.55 (1H, each, d, 7.2)。 δ_{H} 1.29 (1H, dd, 12.0, 2.4) 为典型的乌苏烷型三萜皂苷 18 位质子信息。以上信息暗示化合物 1 的苷元可能结构为 30-al-13, 28-epoxyoleanane 乌苏烷三萜皂苷类型骨架^[7,11]。进一步对其 ^1H NMR 进行分析发现 δ_{H} 3.36 (1H, dd, 11.6, 4.4) 和 δ_{H} 4.26 (1H, br s) 分别为 3 位和 16 位质子信息, 且为 α 和 β 构型^[7,11]。以上信息说明化合物 1 的苷元为 13, 28-epoxy-30-al- β 3, 16 α -dihydroxy-oleanane (Cyclamiretin A)^[7,12]。同时 ^{13}C NMR 谱图中显示其具有一个 35 个碳原子 (6 个 CH_3 、12 个 CH_2 、10 个 CH 和 7 个季碳): 其中 6 个连氧次甲

基信息, 2 个连氧亚甲基和 1 个连氧季碳信息。同时 NMR 显示 1 具有一个明显的糖的端基信息 δ_{H} 4.78 (1H, d, 7.2) 和 δ_{C} 107.4 (d) 酸水解 1, 经 GC-MS 检测得到 *L*-arabinose 糖。

将化合物 1 的 NMR 数据与 3-O- α -L (arabinopyranosyl cyclamiretin A^[6]对照, 基本一致。此化合物原来是从朱砂根中通过酸水解的方法得到, 本文首次从植物中分离得到的天然产物, 建议其命名为 Psychotrianosides G (1)。并首次采用 2D NMR 技术对其 NMR 数据进行全归属 (见表 1-2)。

化合物 2, 白色无定型粉末, Liebermann-Burchard 和 Molish 反应呈阳性。HPLC-ESI-MS 907 $[\text{M} + \text{Na}]^{+}$, 902 $[\text{M} + \text{NH}_4]^{+}$, 结合 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 及 DEPT 谱 (7 个甲基、14 个亚甲基、18 个次甲基和 7 个季碳) 确定分子式为 $\text{C}_{46}\text{H}_{76}\text{O}_{16}$, 不饱和度为 9。NMR 显示该化合物结构中含有 3 个糖的端基信号 [δ_{H} 4.67 (1H, d, 7.2), 5.03 (1H, d, 7.8), 4.89 (1H, d, 6.4); δ_{C} 107.0 (d), 104.8 (d), 107.5 (d)]; 12 个连氧 CH 和 3 个连氧 CH_2 信息, 暗示 2 中含有 3 个糖。7 个甲基信号 [δ_{C} 27.5 (q)、16.2 (q)、15.9 (q)、18.0 (q)、18.7 (q)、32.2 (q)、24.2 (q); δ_{H} 1.28 (3H, s)、0.98 (3H, s)、0.90 (3H, s)、1.36 (3H, s)、1.56 (3H, s)、1.08 (3H, s)、1.01 (3H, s)] 一个末端羟甲基 [δ_{C} 77.4 (t) 和 δ_{H} 3.32 (1H, d, 7.2)、3.62 (1H, d, 7.2)], 和 1 个连氧季碳 [δ_{C} 85.7 (s)], 说明 2 为三糖汉墨莲型五环三萜皂苷类化合物^[7]。

为了确定化合物 2 的化学结构, 将 2 进行酸水解 (图 2)。其苷元进行 ^1H NMR 检测, 与文献

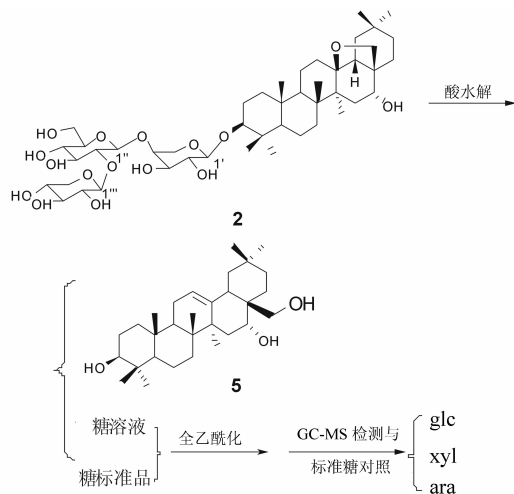


图 2 化合物 2 酸水解示意图

Fig. 2 Acid Hydrolysis of the Ardisianosides D (2)

Cyclamiretin A 基本一致^[6]。糖水溶液进行全乙酰化、GC-MS 检测, 确定此三糖分别为 β -D-xy1、 β -D-glc 及 α -L-rha。将化合物 **2** 的 NMR 数据 (见表 1-2) 与 Ardisianosides D^[7] 对照, 基本一致。确定

其为 Ardisianosides D, 即 16 α -羟基-13 β , 28-环氧-齐墩果烷-3 β -O- β -D-吡喃木糖基-(1 \rightarrow 2)- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- α -L-吡喃阿拉伯糖苷。

表 1 化合物 **1** 和 **2** ¹H NMR 数据Table 1 ¹H NMR chemical shifts of compounds **1** and **2**

No. 1	2	No. 1	2
1 1.71(1H, dd, 3.2, 10.0) 0.94(1H, m)	0.98(1H) ^a 1.71(d, 13.3)	28 3.55(1H, d, 7.2) 3.16(1H, d, 7.2)	3.32(1H, d, 7.2), 3.62(1H, d, 7.2)
2 1.93(1H, dt, 13.6, 3.2) 2.21(1H, m)	1.90(1H, dd, 13.5, 3.9) 2.13(1H, m)	29 1.30(3H, s)	1.08(3H, s)
3 3.36(1H, dd, 11.6, 4.4)	3.35(1H, dd, 10.8, 4.3)	30 9.63(1H, br s)	1.01(3H, s)
5 0.78(1H, d, 12.0)	0.78(1H, d, 11.2)	1' 4.78(1H, d, 7.2)	4.67(1H, d, 7.2)
6 1.39(2H, m)	1.45(1H) ^a	2' 4.43(1H, dd, 12.0, 6.8)	4.31(1H, dd, 8.5, 6.3)
7 1.93(1H) ^a 1.43(1H) ^a	1.26(1H) ^a 1.60(1H) ^a	3' 4.16(1H, dd, 7.6, 3.2)	4.01(1H, dd, 9.6, 4.3)
9 1.36(1H) ^a	1.36(1H) ^a	4' 4.34(1H, m)	4.14(1H, m)
11 1.74(1H) ^a 1.32(1H) ^a	1.50(1H, d, 14.0) 1.83(1H) ^a	5' 4.31(1H, m) 3.82(1H, br d, 12.0)	3.74(1H, d, 12.8) 4.65(1H, dd, 12.3, 2.2)
12 2.10(1H, t, 13.2) 2.54(1H, td, 12.6, 4.8)	1.48(1H, dd, 12.2, 1.9) 2.06(1H, dd, 13.5, 5.5)	1''	5.03(1H, d, 7.8)
15 1.93(1H, dd, 14.7, 5.3) 1.43(1H, d, 13.7)	1.48(1H, d, 14.0)	2''	3.94(1H, t, 8.3)
16 4.26(1H, br s)	2.25(1H, dd, 13.8, 4.8)	3''	4.23(1H, t, 7.4)
18 1.29(1H, dd, 12.0, 2.4)	1.70(1H, dd, 12.4, 2.7)	4''	4.24(1H, t, 7.4)
19 2.86(1H, dd, 16.0, 13.0) 2.09(1H, dd, 12.0, 2.4)	2.78(1H, dd, 14.2, 12.1)	5''	3.86(1H, m)
21 1.45(1H, dd, 13.6, 8.7) 2.52(1H, dd, 12.6, 4.8)	1.26(1H, dd, 12.0, 2.8) 2.56(1H, td, 12.0, 4.8)	6''	4.34(1H, dd, 11.8, 5.3) 4.76(1H, dd, 11.8, 2.1)
22 1.93(1H, dd, 13.6, 4.8) 1.56(1H, dd, 13.6, 4.8)	1.60(1H, td, 13.2, 4.6) 1.92(1H, dd, 14.2, 3.0)	1'''	4.89(1H, d, 6.4)
23 1.02(3H, s)	1.28(3H, s)	2'''	3.97(1H, d, 8.4)
24 0.96(3H, s)	0.98(3H, s)	3'''	3.96(1H, d, 8.4)
25 0.88(3H, s)	0.90(3H, s)	4'''	3.99(1H, m)
26 1.32(3H, s)	1.36(3H, s)	5'''	3.46(1H, t, 10.4) 4.26(1H, dd, 10.8, 3.7)
27 1.56(3H, s)	1.56(3H, s)		

^a overlapped signals.

文献表明化合物 **2** 具有明显的抗肿瘤活性^[7], 其对 BEL-7402 和 GLC-82 的 IC₅₀ 值依次为 4.91 和 6.86 μ M, 比阳性对照顺铂 (DDP) 还强 (IC₅₀ 值依次为 11.9 和 6.28 μ M)。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

上海亚荣生化仪器厂 RE-3000A 型旋转蒸发器; 北京泰克光学仪器厂 X-6 型熔点仪; 德国 SCHMIDT + HAENSCH 公司 POLARTRONIC HH W5

旋光仪; 英国 VG 公司 ZAB-HS 双聚焦磁质谱仪; 美国 Finnigan 公司 LCQDE-CAXP 高效液相色谱-质谱联用仪; 瑞士 Bruker 公司 AVANCE AV 400 超导核磁共振仪, 美国 Finnigan 气相色谱-质谱联用仪。

层析硅胶 (青岛海洋化工厂, 200~300 目); 凝胶 SephadexTM LH-20 (瑞典, GE Healthcare Bio-Sciences AB), ODS (日本 YMC 公司, YMC GEL, RP-C₁₈, 50 (m)); 石油醚、乙酸乙酯、丙酮、正丁醇、乙醇、甲醇等溶剂和试剂均为广州化学试剂厂分析纯。

表 2 化合物 1 和 2 的 ^{13}C NMR 数据
Table 2 ^{13}C NMR chemical shifts of compounds 1 and 2

No.	1	2	No.	1	2	No.	1	2
1	39.2, CH ₂	38.9, CH ₂	17	47.7, C	44.1, C	3'	74.1, CH	73.9, CH
2	26.3, CH ₂	26.3, CH ₂	18	49.9, CH	51.0, CH	4'	68.9, CH	80.7, CH
3	88.2, CH	88.3, CH	19	33.8, CH ₂	38.5, CH ₂	5'	66.1, CH ₂	65.9, CH ₂
4	39.6, C	39.2, C	20	36.2, C	31.3, C	1''		104.8, CH
5	55.2, CH	55.2, CH	21	36.4, CH ₂	36.3, CH ₂	2''		85.8, CH
6	17.4, CH ₂	17.4, CH ₂	22	31.8, CH ₂	31.3, CH ₂	3''		77.0, CH
7	32.1, CH ₂	33.9, CH ₂	23	23.6, CH ₃	27.5, CH ₃	4''		69.8, CH
8	43.5, C	41.9, C	24	16.2, CH ₃	16.2, CH ₃	5''		77.7, CH
9	52.8, CH	50.0, CH	25	15.9, CH ₃	15.9, CH ₃	6''		61.8, CH ₂
10	42.0, C	36.4, C	26	18.0, CH ₃	18.0, CH ₃	1'''		107.5, CH
11	18.6, CH ₂	18.7, CH ₂	27	19.2, CH ₃	18.7, CH ₃	2'''		75.7, CH
12	29.9, CH ₂	32.3, CH ₂	28	77.1, CH ₂	77.4, CH ₂	3'''		77.4, CH
13	86.3, C	85.7, C	29	27.6, CH ₃	32.2, CH ₃	4'''		69.9, CH
14	44.1, C	44.1, C	30	207.5, CH	24.2, CH ₃	5'''		66.7, CH ₂
15	32.8, CH ₂	36.4, CH ₂	1'	107.4, CH	107.0, CH			
16	76.8, CH	76.6, CH	2'	72.4, CH	73.2, CH			

实验药材购自广东清平药材市场, 经广州中医药大学中药学院中药鉴定教研室黄海波副教授鉴定为九节属植物 *Psychotria* sp. 的地上部分茎, 样品保存于广州中医药大学中药学院中药质量标准及天然物实验室 (样品编号 No. PSY07-1)。

2.2 化学成分提取、分离

山大颜药材 (10.0 kg) 经粉碎后室温下甲醇 (100 L) 渗漉提取, 渗漉液减压浓缩得褐色浸膏 (1 000 g), 水捏溶后依次用乙酸乙酯分配萃取, 乙酸乙酯相减压浓缩得褐色浸膏 (72 g), 硅胶柱色谱分离 (1.4 kg, 200~300 目), 以极性逐渐增加的石油醚/乙酸乙酯 (φ (EtOAc) 分别为 10%, 30%, 50%, 70%, 100%) 体系进行洗脱, TLC 追踪合并, 得 18 个流份 (Fr. 1 - Fr. 18)。

Fr-2 经依次采用硅胶柱以石油醚-氯仿体系 (体积比为 5:3) 洗脱得到化合物 3 (30 mg)。流份 Fr-16 部分样品硅胶柱层析, 依次用 $V(\text{CHCl}_3)/V(\text{MeOH}) = 19:1, 10:1, 5:1$ 进行洗脱, TLC 跟踪合并 $V(\text{CHCl}_3)/V(\text{MeOH}) = 5:1$ 流份 (为 Fr-16-8, 2.3 g), Fr-16-8 继续过 Sephadex LH-20 并分别用 $V(\text{MeOH})/V(\text{H}_2\text{O}) = 1:1, 8:2$ 洗脱, TLC 跟踪合并流份, 得到 Fr-16-8-4 (1.5 g), 并进行 ODS 柱层析, 从 $V(\text{MeOH})/V(\text{H}_2\text{O}) = 85:15$ 分离得到一个纯净化合物 4 (100 mg)。Fr 18 (4.0 g) 经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇体系洗脱 ($V(\text{CHCl}_3)/V(\text{MeOH}) = 5:1, 3:1, 2:1$) 得到 6 个部分 (Fr. 18-A - Fr. 18

-F)。Fr. 18-A (2.0 g) 进一步采用葡聚糖凝胶色谱 Sephadex LH-20, 以甲醇/水洗脱体系 ($V(\text{MeOH})/V(\text{H}_2\text{O}) = 50:50, 65:35, 70:30$) 得到 4 个流份 (Fr 18-A1 ~ Fr 18-A4)。其中 Fr 18-A1 (500 mg) 采用反相 C-18 柱色谱进行纯化, 以甲醇水洗脱 ($V(\text{MeOH})/V(\text{H}_2\text{O}) = 85:15$) 得化合物 1 (60 mg)。Fr 18-A2 (1.0 g) 进行反相 ODS 纯化, 以甲醇水洗脱 ($V(\text{MeOH})/V(\text{H}_2\text{O}) = 50:50, 60:40$) 得到化合物 2 (50 mg)。

2.3 化合物 1 和 2 酸水解和糖的绝对构型确定

化合物 2 (10 mg) 在含有 1 mol/L HCl 的 1, 4-二氧六环的水溶液 (体积比为 1:1) 中 100 °C 加热回流 2 h。反应产物用乙酸乙酯萃取, 乙酸乙酯相减压浓缩后进行 ODS 纯化, 得固体 (化合物 5) 进行 NMR 测试; 水溶液冷冻干燥后, 进行大孔交换树脂柱层析 (HP-20), TLC 追踪, 合并洗脱剂减压浓缩得糖部分。总糖部分用 0.5 mL 的吡啶溶解后加入醋酐, 室温反应 48 h, 产物用正己烷萃取后干燥, 进行 GC-MS 检测。分别取 β -D-glc (10 mg), β -D-xyl (10 mg), α -L-ara (10 mg) 加入 2 mL 吡啶溶解, 方法同总糖的乙酰化方法, 产物用正己烷萃取后进行 GC-MS 检测。

化合物 1 的水解方法同化合物 2。

GC-MS 检测条件及糖检测: 毛细管柱、柱温: 230 °C, 进样温度: 300 °C, N₂ 保护, 检测全乙酰化的糖的标准品和总糖样品。标准糖中, β -D-glc 的保留时间为 23.45, 23.53 min; β -D-xyl 保留时

间为 17.91, 18.25 min; α -L-ara 保留时间为 18.11、18.54、18.74、18.97 min。总糖中, β -D-glc 保留时间为 23.48、23.59 min; α -L-ara 保留时间为 18.11、18.54、18.74 和 18.95 min; β -D-xyl 保留时间为 17.88 和 18.23 min。

2.4 物理常数和波谱数据:

化合物 1: 白色无定型粉末, $[\alpha]_D^{20} + 43.60^\circ$ (c 0.011, MeOH)。 ^1H NMR (Pyr- d_5) δ_{H} 和 ^{13}C NMR (Pyr- d_5) δ_{C} 见表 1 - 2; HR-ESI-MS m/z 627.3854 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ($\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{O}_8\text{Na}$, 计算值 627.3867)。

化合物 2: 白色无定型粉末, $[\alpha]_D^{20} - 46.5^\circ$ (c 0.9, MeOH)。 ^1H NMR (Pyr- d_5) δ_{H} 和 ^{13}C NMR (Pyr- d_5) δ_{C} 见表 1 - 2; HPLC-ESI-MS 907 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 902 $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$ 。

化合物 3: 无色针状晶体, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, $\theta_{\text{mp}} 194.7 \sim 205.1^\circ\text{C}$ 。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 5.2 (1H, t, 10.5), 3.22 (1H, dd, 11.4, 4.6), 0.80 (3H, s), 0.86 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.89 (3H, s), 0.94 (3H, s), 0.98 (3H, s), 1.02 (3H, s), 1.13 (3H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 79.0 (C-3), 59.0 (C-18), 55.2 (C-5), 47.7 (C-9), 42.1 (C-14), 41.5 (C-22), 40.0 (C-8), 39.6 (C-19), 39.6 (C-20), 38.8 (C-1), 38.8 (C-4), 36.9 (C-10), 33.7 (C-17), 32.9 (C-7), 139.6 (C-13), 124.4 (C-12), 31.2 (C-21), 28.7 (C-15), 28.1 (C-23), 28.1 (C-28), 27.3 (C-2), 26.6 (C-16), 23.3 (C-11), 23.3 (C-27), 21.4 (C-30), 18.3 (C-6), 17.5 (C-29), 16.9 (C-26), 15.6 (C-24), 15.6 (C-25)。

化合物 4: 白色粉末, $\theta_{\text{mp}} 263 \sim 265^\circ\text{C}$, ^1H NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): 3.91 (1H, dd, 11.4, 4.6), 5.11 (1H, br s), 5.22 (1H, dd, 8.6, 15.1), 5.06 (1H, dd, 8.8, 15.1), 0.59, 0.72 (3H, each, s), 1.07, 0.85, 0.91 (3H, each, d), 5.02 (d, 1H, 7.7, H-1), 4.05 (1H, m), 4.28 (1H, m), 3.99 (1H, m), 4.58 (1H, m), 4.40 (1H, m); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): 37.6 (C-1), 34.7 (C-2), 78.7 (C-3), 34.9 (C-4), 139.6 (C-5), 121.4 (C-6), 31.8 (C-7), 32.2 (C-8), 49.8 (C-9), 37.5 (C-10), 21.9 (C-11), 39.8 (C-12), 43.8 (C-13),

56.9 (C-14), 25.7 (C-15), 28.9 (C-16), 55.4 (C-17), 12.3 (C-18), 19.3 (C-19), 41.0 (C-20), 13.1 (C-21), 138.7 (C-22), 129.8 (C-23), 51.5 (C-24), 40.3 (C-25), 21.1 (C-26), 21.2 (C-27), 23.4 (C-28), 12.7 (C-29), 102.4 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.9 (C-4'), 77.4 (C-5'), 63.0 (C-6')。

化合物 5: 白色粉末, 1.25 (6H, s), 1.00 (3H, s), 0.93 (3H, s), 0.91 (3H, s), 0.79 (3H, s), 4.09 (1H, t, 5.0), 3.16 (1H, d, 6.6), 3.30 (1H, dd, 11.4, 4.6), 3.58 (1H, s), 3.42 (1H, s); LC-ESI-MS, $[\text{M} + \text{H}]^+$ 459, $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 471。

致谢: 感谢中山大学分析测试中心姚俊华、关山越老师对化合物结构测试工作的支持。

参考文献:

- [1] ZHANG C X, HE X X, GUAN S Y, et al. New sphingolipid psychotramide A-D from the stem of *Psychotria* sp. [J]. Nat Prod Res, 2012, 26(10): 1864 - 1868.
- [2] 张翠仙, 彭光天, 何细新, 等. 九节属药用植物 *Psychotria* sp. 化学成分分析(I) [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2010, 49(4): 147 - 149, 152.
- [3] 张翠仙, 彭光天, 何细新, 等. 九节属药用植物化学成分及药理作用研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23: 571 - 576, 581.
- [4] 钟莹, 张翠仙, 林朝展, 等. 山大颜茎、叶挥发油的化学成分研究[J]. 时珍国医国药, 2012, 23(1): 144 - 145.
- [5] 林晓丹, 向俊, 陆慧宁, 等. 山大颜挥发油化学成分初步研究[J]. 广东药学院学报, 2010, 26(4): 337 - 340.
- [6] 关雄泰, 蒋茂田, 宫予敏, 等. 朱砂根中皂苷元及次生苷的研究[J]. 中草药, 1987, 18(8): 338 - 341.
- [7] CHANG X L, LI W, JIA Z H, et al. Biologically active triterpenoid saponins from *Ardisia japonica* [J]. J Nat Prod, 2007, 70: 179 - 187.
- [8] 潘萍, 孙启时. 大叶紫珠的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(9): 565 - 567.
- [9] 范菊娣, 龙庆德, 罗喜荣, 等. 三台红花化学成分的研究(II) [J]. 中国民康医学, 2007, 19(8): 611 - 696.
- [10] 韩力, 倪慕云. 中药朱砂根化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 1989, 14(12): 737 - 739.
- [11] JIA Z, KOIKE K, OHMOTO T, et al. Triterpenoid saponins from *Ardisia crenata* [J]. Phytochem, 1994, 37: 1389 - 1396.
- [12] HARNALA C, HYLANDS P J. Saponins from *Cyclamen hederifolium* and *C. graecum* [J]. Planta Medica, 1978, 33(2): 180 - 184.